

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METAL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİTOSAN BİLYELERİ
GELİŞTİRİLMESİ VE
KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ

ZÜLAL DEMİRKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ

ŞUBAT 2025

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**METAL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİTOSAN
BİLYELERİ GELİŞTİRİLMESİ VE
KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

ZÜLAL DEMİRKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ

ŞUBAT 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF METAL-MODIFIED CHITOSAN
BEADS AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC
PERFORMANCE**

ZÜLAL DEMİRKAYA

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ

FEBRUARY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 03/02/2025 tarih ve 2025/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/02/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zülal DEMİRKAYA 'nın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe KULEYİN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, boyar madde içeren atıksuların arıtımında çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir bir alternatif olarak fotokatalitik oksidasyon prosesi araştırılmıştır. Bu amaçla, doğada biyosentez yoluyla elde edilen kitinden türetilen kitosan biyopolimeri taşıyıcı materyal olarak kullanılmış ve üzerine geçiş metalleri olan kobalt, demir (II), demir (III) ve bakır yüklenerek çeşitli metal-kitosan katalizörleri hazırlanmıştır. Fotokatalitik proseste güçlü bir oksidant olarak bilinen peroksimonosülfat (PMS) tercih edilmiştir. Elde edilen metal yüklü kitosan bilyeleri, 20 mg/L konsantrasyona sahip Direct Orange 46 (DO46) boyası içeren sentetik çözeltilerde test edilmiştir. Her bir katalizörün fotokatalitik etkinliği karşılaştırılmış ve elde edilen giderim verileri kinetik analizlerle detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, kobalt yüklü kitosan bilyelerinin diğer metallerle karşılaştırıldığında daha yüksek giderim verimi sağladığı ve fotokatalitik reaksiyon hızını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda, kobalt yüklü katalizör ile daha yüksek boyar madde konsantrasyonlarına sahip (50 mg/L ve 100 mg/L) çözeltiler üzerinde ilave deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sistemde kullanılan PMS miktarının ve katalizör dozunun optimizasyonu yapılmış; prosesin ışık varlığında ve tamamen karanlık koşullarda gösterdiği etkinlik değerlendirilmiştir. Işık kaynağı olarak UVA ve UVA LED kullanılarak her iki sistemin etkisi ayrı ayrı incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, özellikle UVA LED ışığı altında kobalt yüklü katalizörlerin etkinliğinin daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, gerçek bir tekstil fabrikasından temin edilen atıksu örneği üzerinde de aynı fotokatalitik proses uygulanmıştır. Gerçek atıksu ortamında da yüksek giderim verimi elde edilmiş, bu da laboratuvar ölçekli deneylerin pratik uygulamalara aktarılabilirliğini göstermiştir. Bu kapsamda, kobalt yüklü kitosan bilyeleri; fotokatalitik oksidasyon proseslerinde etkili, yeniden kullanılabilir ve çevre dostu bir katalizör olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir. Bu yöntem, boyar madde içeren atıksuların ileri arıtımında yenilikçi ve sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Metal Modifiyeli Kitosan Bilye, PMS, Fotokatalitik Oksidasyon, Tekstil Boyar Madde.

ABSTRACT

In this study, photocatalytic oxidation was investigated as an environmentally friendly, economical, and sustainable alternative for the treatment of wastewater containing dyestuffs. For this purpose, chitosan biopolymer derived from chitin produced via natural biosynthesis was used as a support material, and various transition metals including cobalt, iron (II), iron (III), and copper were loaded onto it to prepare different metal-chitosan-based catalysts. Peroxymonosulfate (PMS), known as a powerful oxidizing agent, was selected as the oxidant in the photocatalytic process. The prepared metal-loaded chitosan beads were tested in synthetic wastewater solutions containing 20 mg/L of Direct Orange 46 (DO46) dye. The photocatalytic activity of each catalyst was compared, and the removal data were analyzed in detail using kinetic evaluations. Experimental results revealed that cobalt-loaded chitosan beads provided higher removal efficiency and significantly increased the reaction rate compared to other metal-loaded catalysts. Based on these findings, additional experiments were conducted using the cobalt-based catalyst in solutions with higher dye concentrations (50 mg/L and 100 mg/L). Furthermore, optimization studies were carried out for catalyst dosage and PMS concentration to determine the most efficient operating conditions. The effect of light was also investigated by conducting experiments under both illuminated (light) and dark conditions. In addition, the influence of different light sources was evaluated by comparing UVA and UVA LED irradiation. In the final phase of the study, the optimized photocatalytic process was applied to a real wastewater sample obtained from a textile factory. High removal efficiency was achieved under real wastewater conditions as well, confirming the practical applicability of the developed catalyst system. Overall, the study demonstrates that cobalt-loaded chitosan beads can be considered as an effective, reusable, and environmentally friendly catalyst in photocatalytic oxidation processes. This method offers a promising and sustainable solution for the advanced treatment of dye-containing industrial wastewater.

Key Words: Metal Modified Chitosan Beads, PMS, Photocatalytic Oxidation, Textile Dyestuff.

TEŞEKKÜR

BaŐta, yüksek lisans eđitimimde ve akademik hayatımda desteđini ve yardımlarını hićbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu ćalıŐmanın oluŐmasının yolunu aćan danıŐmanım Prof. Dr. Nihal BEKTAŐ' a,

Yüksek lisans ćalıŐmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen, ćalıŐmamıza yön veren deđerli hocam Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ' a,

ćalıŐmamın laboratuvar aŐamasında destek ve yardımlarını tüm ićtenliđi ile benimle paylaŐan hocam ArŐ. Gör. Gizem BAŐARAN DNDAŐ' a,

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım annem Gülay DEMRKAYA ve canım babam Zafer DEMRKAYA 'ya,

Beni yorulduđum anlarda yreklendiren kardeŐim Yunus Emre DEMRKAYA'ya, ve yüksek lisans ćalıŐmalarım boyunca tüm stres ve mutluluđumu paylaŐarak, tezimi bitirmem ićin beni motive edip, destek olan sevgilim arkadaŐıma sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
1.2. Literatür Özeti	3
2. KİTOSANIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	6
2.1. Kitosan Elde Etme Yöntemleri	7
2.1.1. Kimyasal Yolla Kitinden Kitosan Elde Edilmesi	7
2.1.2. Biyolojik Yolla Kitinden Kitosan Elde Edilmesi	8
2.2. Kitosanın Uygulama Alanları	9
3. BOYAR MADDELER	10
3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	10
3.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	12
3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	13
3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	15
3.2. Boyar Maddelerin Su Kirliliğine Etkileri ve Çevresel Özellikleri	16
3.3. Boyar Madde İçeren Atıksuların Karakteristik Özellikleri	17
3.4. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtılma Yöntemleri	19
4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	21
4.1. Ozonlama	21
4.1.1. Ozonun UV Fotolizi	21
4.1.2. Hidrojen peroksit/Ozon	22
4.2. Hidrojen peroksit/UV	22
4.3. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon	22
4.4. Elektrokimyasal Prosesler	23
4.5. Sonoliz	24
4.6. Islak Hava Oksidasyonu	24
5. PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYONU İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ	26
5.1. Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Proseslerinin Aktivasyon Yöntemleri	26
5.1.1. Alkali Aktivasyonu	26
5.1.2. Demir Bazlı Aktivasyon	27
5.1.3. Diğer Geçiş Metallerine Dayalı Aktivasyon	27
5.1.4. Isı Aktivasyonu	28
5.1.5. Ultrason Aktivasyonu	28
5.1.6. Aktif Karbon Aktivasyonu	28
5.1.7. Fotokimyasal Aktivasyon	29
6. MATERYAL VE METOD	30
6.1. Materyal	30

6.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
6.1.2. Kullanılan Cihazlar	30
6.2. Metod 31	
6.2.1. Kitosan Bilyelerin Hazırlanması	31
6.2.2. Kitosan Bilyelerin Metal ile Modifiye Edilmesi	31
6.2.3. Modifiye Edilen Kitosan Bilyeler ile DO46 Boyar Maddesinin Giderilmesi	32
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
7.1. Katalizörlere Yüklenen Metallerin Giderime Etkisi	36
7.2. Katalitik Oksidasyon Prosesinde Boyar Madde Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi	38
7.3. Katalizör Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi	39
7.4. Katalitik Oksidasyon Prosesinde PMS	40
8. SONUÇ	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	53
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	534

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

•OH	: Hidroksil Radikali
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
BT	: Bentonit
CBC _{Co}	: Kobalt Yüklü Kitosan Bilyeler
CBF ₂	: Demir (II) Yüklü Kitosan Bilyeler
CBF ₃	: Demir (III) Yüklü Kitosan Bilyeler
CCS	: Kitosan
DO46	: Direct Orange 46
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Turuncusu
IHO	: Islak Hava Oksidasyonu
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LCA	: Yaşam Döngüsü Analizi
PMS	: Peroksimonosülfat
RB5	: Reaktif Siyah 5
RY2	: Reaktif Sarı 2
US	: Ultrason
ZSF	: Balık Biyodeneyi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Kitinin kimyasal yapısı.	6
Şekil 2.2 : Kitosanın kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.3 : Deniz kabuklularından kitosan elde edilme aşamaları.	8
Şekil 2.4 : Kitosanın yaygın kullanım alanları.	9
Şekil 3.1 : Tuz teşkil edilebilen grubun karakterine göre suda çözünen boyar maddeler.	13
Şekil 3.2: Suda çözünmeyen boyar maddelerin sınıflandırılması.	13
Şekil 3.3: Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.	15
Şekil 6.1: a) Toz haldeki kitosan b)jel kıvamında polimer hale geçen kitosan c)NaOH çözeltisine damlatılarak bilye haline getirilen kitosan.	31
Şekil 6.2: Metal ile modifiye edilen kitosan bilyelerin adsorpsiyon sonrası görünümü. (a) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c) CuSO_4 , d) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	32
Şekil 6.3: Metal modifiyesinden sonra kurutulmuş kitosan bilyeler. (a) FeSO_4 , b) CuSO_4 , c) CoSO_4 , d) FeCl_3)	32
Şekil 6.4: Katalitik oksidasyon düzeneği.	33
Şekil 6.5: Fotokatalitik oksidasyon düzeneği.	34
Şekil 7.1: Geliştirilen katalizörlerin fotokatalitik oksidasyon sürecinde renk giderimine etkisi (20 mg/L boyar madde + 1 g/L Katalizör + 10 mm PMS + UVA led).	37
Şekil 7.2: Geliştirilen katalizörlerin katalitik oksidasyon sürecinde renk giderimine etkisi (20 mg/l boyar madde + 1 g/l katalizör + 10 mm pms).	38
Şekil 7.3: CBCo katalizör konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (50 mg/l boyar madde + 5 mm pms).	39
Şekil 7.4: PMS konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (50 mg/l boyar madde+ 0.125 g/l CBCo).	40
Şekil 7.5: Optimum proses şartlarında renk giderim çalışması sonuçları.	41

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Kromoforlarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması [Christie, 2001].	11
Tablo 3.2: Boyar maddelerin üç ana başlıkta sınıflandırılması [Karabayır, 2011].	12
Tablo 3.3: Kimyasal boya, boya hammaddeleri ve boya yardımcı malzemeler Üretim endüstrisi için alıcı su ortamına deşarj standartları.	18
Tablo 6.1: Çalışmada kullanılan kimyasalların listesi.	30
Tablo 6.2: Çalışmada kullanılan cihazların listesi.	30

1. GİRİŞ

Dünyanın yüzde 70'i suyla kaplı olmasına rağmen, bu suyun yaklaşık yüzde 2.5'i kullanılabilir tatlı sudur [Okello vd., 2015]. Tatlı suyun ise yüzde 70'i tarımda kullanıldığı için yeniden kullanılamaz durumdadır [Kubiak-Wójcicka vd., 2020]. Ayrıca, iklim değişikliğinin etkileri nedeniyle yaşanan kuraklıklar ve hızlı nüfus artışı sonucu, gün geçtikçe kullanılabilir su miktarı hızla azalmaktadır. Bu durumda öncelik verilmesi gereken en önemli husus, kullanılan suların yeniden kullanılmak üzere arıtılmasıdır. Atık suların arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmakla birlikte, atık suların özellikleri ve arıtım maliyeti gibi farklı değişkenlere bağlı olarak halen en ideal arıtma yöntemleri için çalışmalar yapılmaktadır.

Tekstil, deri, kozmetik ve plastik gibi endüstriyel uygulamalar neticesinde, atık sularda istenmeyen ve olumsuz çevresel etkilere sahip boyar maddeler gözlemlenmektedir [Zollinger, 2001]. Tehlikeli kirleticiler olan boyar maddeler, özellikle tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır [Hernandez-Rodriguez vd., 2014]. Dünya genelinde artan nüfusa ve tüketime bağlı olarak tekstil ürünlerine olan talebin artması nedeniyle, tekstil endüstrisi ciddi bir kirlilik kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu endüstride, üretilen ürünün kilogramı başına 50-100 litre su tüketilmekte ve oluşan atık sular; renklendiriciler, çeşitli organik-inorganik bileşikler, yüksek konsantrasyonlu ağır metaller, toplam çözünmüş katılar ile yüksek düzeyde kimyasal oksijen ihtiyacı içerdiğinden, oldukça karmaşık bir kimyasal karakteristiktir [Manu ve Chaudhari, 2002], [Sharma vd., 2007]. Endüstriyel üretim sonrasında bozunmaya dirençli olduğu için çevrede uzun süreli kirliliğe neden olan boyar madde içerikli atık sular, yetersiz arıtma sonucu sucul ortamlara deşarj edildiğinde, boyar maddeler su kaynaklarının yüzeyini kaplayarak güneş ışığını engelleyip sucul yaşamı tehlikeye atabilmektedir [Jia vd., 2020]. Bu sebeple, atık sulardan boyar madde giderimi önem arz etmektedir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin farklı kombinasyonları ile oluşturulan geleneksel arıtma yöntemleri, son yıllarda, atık suların uygun deşarj standartlarına arıtılmasındaki yetersizlik ve endüstriler için artan maliyetler sebebiyle kullanım açısından tercih edilmemekte; bu da araştırmacıları, atık suların endüstrilerde yeniden kullanımı ve geri kazanımı konularında arıtma teknolojilerine yönlendirmektedir [Koby vd., 2003]. Son yıllarda, kimyasal çökeltme, adsorpsiyon, ozonlama, fenton,

foto-fenton, ultraviyole ışınlatma ve elektrokimyasal oksidasyon gibi ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak arıtılması zor atık suların ve renkli tekstil atık sularının yüksek arıtma verimleri ile ön plana çıkmıştır [Meyer, 1981], [Chatzisyneon vd., 2006]. Bir reaksiyonun katalizör ve ışık varlığında hızlandırılmasına dayanan fotokatalitik prosesler, atık sulardan boyar maddelerin giderimi için kullanılan etkili yöntemlerden biridir [Tao vd., 2023].

Arıtma proseslerinde doğal katalizörlerin kullanımı yapılan çalışmalarla araştırılmaktadır. Doğal katalizörler, doğada kolay erişilebilir, ucuz ve çevre dostu olmaları sebebiyle tercih edilmektedir [Buasri vd., 2015]. Dünya genelinde oldukça fazla miktarda yengeç ve karides kabuğu, deniz ürünleri üreten şirketler tarafından değerlendirilmeden atık olarak çevreye atılmaktadır [Karaton Kuzgun ve Gürel İnanlı, 2012]. Son yıllarda sıfır atık gibi yönetmeliklerin de etkisiyle, atıkların yeniden değerlendirilmesi gündeme gelmiş ve bu kapsamda kabuklu su ürünleri de çürümeye bırakılmak yerine yeniden değerlendirilmeye başlanmıştır [Shahidi vd., 1999], [Duman ve Şenel, 2004], [Demir vd., 2008].

Yeryüzünde selülozdan sonra en sık rastlanan polisakkarit olan kitin, her yıl yaklaşık 10 milyar ton miktarda doğada biyosentez yoluyla üretilmektedir [Oktav Bulut ve Elibüyük, 2017], [Tav, 2019]. Kitinin en önemli türevlerinden biri olan ve polikationik özellikteki bir biyopolimer olan kitosan, kitinin alkali ortamda kısmen ya da tamamen deasetilasyonu ile elde edilir.

Fotokatalitik prosesler için çeşitli katalizörler kullanılmakla birlikte, bu katalizörlerin doğal olması çevre açısından önem teşkil etmekte ve maliyet açısından avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada, doğal bir biyopolimer olan kitosan modifiye edilerek bilye formuna getirilmiştir. Ayrıca, üretilen kitosan bilyelere foto-katalitik özellik kazandırabilmek ve oksidasyon prosesinde aktif rol oynayabilmeleri adına da metal tuzları ile modifiye edilmiştir. Metaller ile modifiye edilen kitosan bilyelerin ışık kaynağı altında etkileşime girmesi ve fotokatalitik özellik sergilemesinin yanı sıra katalizörün oksidasyon performansını öne çıkaran PMS ile birlikte kullanımı ile endüstriyel atıksuların arıtımına ilişkin bir yenilik kazandırmaktadır. Böylece, ışık kaynağından doğan enerji tüketiminin de önüne geçilerek daha düşük maliyetli ve etkili bir arıtım prosesi dizaynı uygulanmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İeriği

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan yenilenebilir bir biyopolimer olan kitin, eklem bacaklıların ana maddesidir. Kitin; mantar, kerevit, karides, yengeçlerin kabukları gibi birçok doğal kaynaktan bol miktarda elde edilebilirken, her yıl yeryüzünde tonlarca deniz ürününün kabuğu atık olarak kullanılmadan uzaklaştırılmaktadır. Kitinin deasetile edilmesi ile oluşan kitosan, asidik ortamda çözünebilirken ağır metaller için de etkin bir tutucudur. Kullanımda sağladığı tüm avantajların yanında doğal, yenilenebilir ve çevre dostu bir polimer olması yönüyle kitosanın bu çalışmada katalizör üretme aşamasında kullanılması, böylece atık sulardan renk giderimi çalışmalarında hammaddesi ucuz, doğal, yenilenebilir bir kaynak kullanılması hedeflenmiştir.

Atık sularda bulunan boyarmaddeler ciddi çevresel sorunlara sebep olmakta ve uygun koşullarda arıtılması gerekmektedir. Arıtma prosesleri için mümkün olduğunca düşük maliyetli ve çevreye zararı en aza indirgeyecek yöntemler seçilmelidir. Bu çalışmada doğal, ucuz, yenilenebilir bir biyopolimer olan kitosan kullanılarak boyar madde giderimi için umut vadeden sonuçlar gözlenmiş, daha sonraki çalışmalara ışık tutacak detaylar paylaşılmış ve çevre dostu hammadde ile sürdürülebilirliği hedefleyen veriler gözlemlenmiştir.

Bu tezin içeriğinde kitin ve kitosanın özelliklerine, fotokatalitik prosesine değinilmiştir. Deneysel kısımda ise ambalajlı kitosan kullanılarak boncuk oluşturma, oluşturulan kitosan boncuklara belirlenen metallerin yüklenmesi prosesleri, boyar maddenin ve gerçek atık su numunesinin hazırlanan kitosan boncukların katalizör olarak kullanıldığı fotokatalitik çalışması ile gözlemlenen giderim verimi bilgileri verilmiştir.

1.2. Literatür Özeti

Demirle modifiye edilen kitosan adsorban malzemelerinin geliştirilmesi ve bu adsorbanların RO16 tekstil boyasının giderimi ile adsorpsiyon etkilerinin belirlenmesinin amaçlandığı bir çalışmada [Ceylan vd., 2022], saf kitosanla %25 giderim verimi elde edilirken demir modifiyeli kitosanla ise %90 giderim gözlenmiştir. RO16 boya çözeltileri için saf ve modifiye adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 27, 91 ve 88 mg/g olarak hesaplanmış, demirle modifiye edilen

kitosanın RO16 adsorpsiyon kapasitesi ve renk giderim verimini %70'e kadar arttırdığı ve boya gideriminde kullanılabilceği görülmüştür.

Kitosan ve kaolinit bakımından zengin modifiye kilin, farklı bileşimlere sahip biyokompozit boncuklar üretmek için kullanıldığı bir çalışmada [Biswas vd., 2020] hazırlanan kompozit boncuklar FTIR, XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Boncukların olası uygulaması öncelikle kurşun (II) ve metilen mavisi (MB) boya çözeltilisinin standart modellerinde adsorpsiyon verimliliğinin ölçülmesiyle değerlendirilmiş ve sonuçlar umut verici bir giderim verimi göstermiştir. Ayrıca kompozitler, gerçek endüstriyel atıklardan Cr (VI), Pb (II) ve MB'yi uzaklaştırmak için kullanılmış, tabakhane atık suyundan kromun %50,90'ı ve kurşun iyonlarının %39,50'si kitosan açısından zengin kompozitlerle, MB'nin ise %31,50'si kil açısından zengin bir kompozit ile tekstil atık suyundan uzaklaştırılmıştır.

Bir çalışmada kitosan/kaolin/nano-boyutlu γ -Fe₂O₃ kompozitleri bir mikro emülsiyon prosesi ile hazırlanarak TEM, SEM ve WAXRD ile karakterize edilmiş, kompozitlerin yüzeyinde birçok gözenek ve kıvrım olduğu görülmüştür [Zhu vd., 2010]. Bu gözenekler sayesinde boya adsorpsiyonu için iyi sonuçlar alınacağı görülmüştür. Anyonik azo boya olan Metil turuncusu (MO), kompozitlerin adsorpsiyon davranışını incelemek için model olarak seçilmiştir. Böylece oluşturulan kompozitin, anyonik boyaların endüstriyel atıksulardan giderimi için düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabilceği ileri sürülmüştür.

Diğer bir çalışmada Kitosan'ın bentonit kompoziti glutaraldehit kullanılarak kitosan (CCS)/bentonit (BT) kompoziti hazırlanıp, adsorbat olarak bir azo boyası olan Amido Black 10B seçilmiştir [Liu vd., 2015]. Hesaplanan termodinamik parametreler, CCS/BT kompozitiyle Amido Black 10B'nin boyasının adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik rapor edilmiştir.

Kitosan ve polivinil alkol, bor ile değişen konsantrasyonlarda çapraz bağlanmış, elektro eğirme işlemi ile kitosan ve polivinil alkol harmanı lifleri elde edilmiştir [Uslu vd., 2008]. Viskozite ve elektrik iletkenliği sonuçlarına göre kitosan ve bor içeriğindeki artışın çözeltilinin viskozitesini arttırdığı ancak liflerin elektrik iletkenliğini azalttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların FT-IR analizleriyle literatürle iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. SEM mikrograflarına göre kitosan ve bor konsantrasyonları arttıkça nispeten küçük çaplı dalgalı ve kıvrırcık liflerin elde edildiği görülmüştür. Böylece bu çalışmadaki termogravimetrik veriler, bor ile çapraz bağlanma sonucunda daha kararlı bir polimer yapısının oluştuğunu ileri sürmüştür.

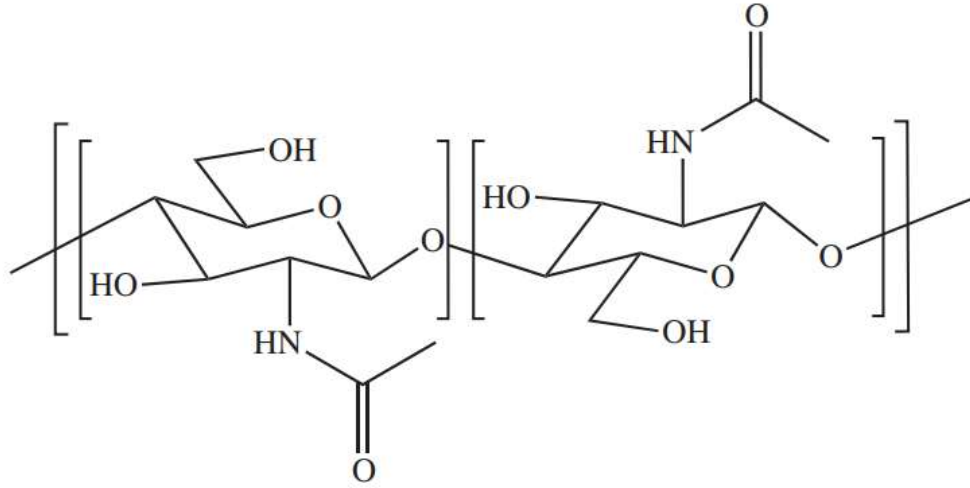
Akkaya vd. [2005]'nin yaptığı çalışmada ise reaktif sarı 2 (RY2) ve reaktif siyah 5(RB5) boyalarının, kitin ile adsorbsiyonunda ilk konstrasyon, sıcaklık, titreşim oranı ve pH'ın adsorpsiyona etkilerini araştırılmış, RB5 boyasının kitinle adsorpsiyonunda yüksek sıcaklık ve pH'ta iyi verim gösterdiği gözlemlenirken, RY2 boyasının kitinle adsorpsiyonunda düşük sıcaklık ve pH'ta iyi verim gösterdiği deneysel sonuçlarda görülmüştür. Çalışmanın sonucunda, asidik boyar maddelerin adsorpsiyonunda kitin sulu çözeltilerin diğer çoğu adsorbente kıyasla daha iyi ve daha ucuz bir seçenek olduğu görülmüştür.

Kitosanın modifikasyonu ve kirleticilerin (metal iyonu, boyalar ve farmasötikler) sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon uygulamaları üzerine incelemeler yapılan bir çalışmada [Saheed vd., 2021], kitosan modifikasyonu için bazı yaygın çapraz bağlayıcıları ve aşılama prosedürlerini, bunların kirletici maddelerin uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak modifiye kitosanın yapısı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini benzersiz bir şekilde vurgulanmaktadır. Bulgular, kirletici maddelerin adsorpsiyonu için modifiye kitosanın performansının büyük ölçüde benimsenen modifikasyon yöntemine, modifikasyon için kullanılan malzemelere ve adsorpsiyon deney koşullarına bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Çapraz bağlama, kitosan'ın kimyasal ve mekanik stabilitesini geliştirmek için yaygın olarak kullanılır, ancak genellikle kitosan/modifiye kitosan'ın kirleticilerin adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesini azaltır.

2. KİTOSANIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Yengeç, karides gibi kabuklular ve böceklerin dış iskeletlerinde, mantar duvarlarında, yeşil alglerin hücre duvarlarında, mayalarda bulunan kitin, sert, beyaz renkli, elastik yapılı olmayan, azotlu bir polisakkarittir [Gottardi ve Galli, 1985], [Khedr vd., 2012]. Bu polisakkarit türü yeryüzünde selülozdan sonra sayıca en fazla olan türdür [Albadarin vd., 2017]. β -[1,4] bağlantılı 2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukozdan oluşan kitinin kimyasal yapısı **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir [Croisier ve Jérôme, 2013].

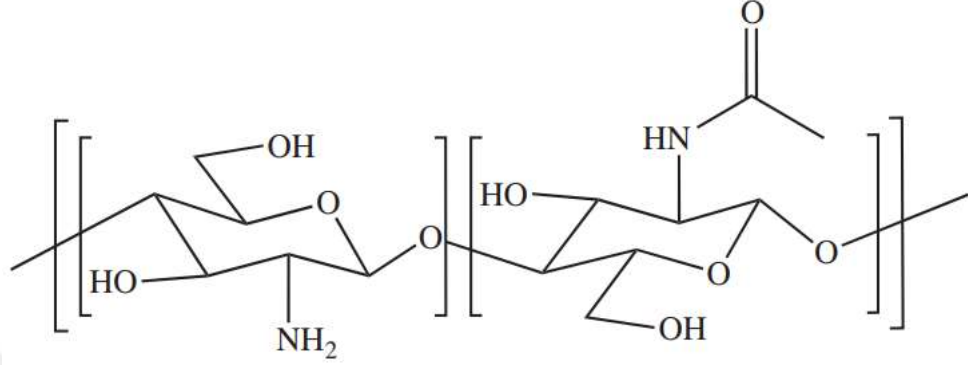
Kitinin demineralizasyon, deproteinizasyon ve renk değiştirme aşamalarını içeren deasetilasyonu ile elde edilen kitosan, doğal bir biyopolimerdir [Khedr vd., 2012]. Poli- β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-d-glucopiranoz olarak adlandırılan kitosanın kimyasal yapısı **Şekil 2.2**'de gösterilmiştir [Croisier ve Jérôme, 2013], [Bekci vd., 2008]. Biyoaktif, katyonik, doğal bir polisakkarit olan kitosan, su ve diğer organik çözücülerde çözünmezken, asetik asit, laktik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünebilir [Çetinkaya, 2022].



Şekil 2.1: Kitinin kimyasal yapısı.

Moleküler ağırlık, deasetilasyonu derecesi, pH ve iyonizasyon kitosanın viskozitesini etkileyen faktörlerdendir [Çetinkaya, 2022]. Genellikle sıcaklık arttıkça kitosan çözeltisinin viskozitesi azalır [Cho vd., 2006]. Kitin ve kitosanın sağladığı avantajlar bu maddelerin doğal, toksik olmayan, biyobozunur, su tutma kapasitelerinin yüksek olmasından kaynaklanır. Bu özellikleri sayesinde kitosan; su arıtma, tıp, ziraat,

eczacılık, medikal, tekstil, kağıt, kozmetik gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [Yılmaz vd., 2006]. Kitosan, ideal absorban özelliklerine sahip olması sayesinde atık sulardan kirleticileri uzaklaştırmak için, dünyanın en bol bulunan ve düşük maliyetli biyopolimerlerindedir [Çetinkaya, 2022].



Şekil 2.2: Kitosanın kimyasal yapısı.

2.1. Kitosan Elde Etme Yöntemleri

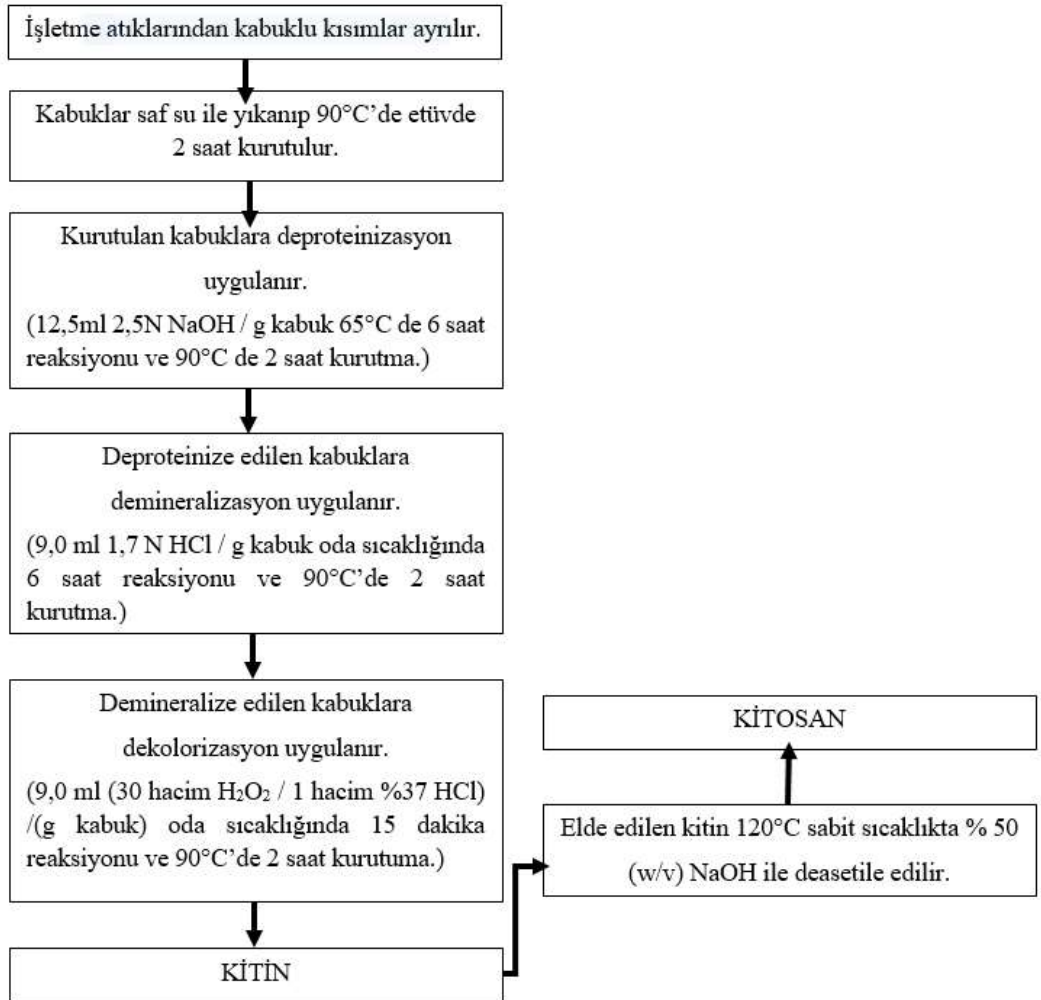
Literatür incelendiğinde kitin veya kitinden kitosan elde edilmesi işlemleri detaylı bir şekilde ele alınmaktadır. Tüm bu bilgiler ışığında genel olarak kitosan üretiminin kimyasal veya biyolojik yöntemlerle ekstrakt edilmesi olmak üzere iki temel başlığa ayrıştırıldığı gözlenmiştir.

2.1.1. Kimyasal Yolla Kitinden Kitosan Elde Edilmesi

Kitosan eldesi için kabuklu ham maddelerden diğer maddelerin uzaklaştırılması ile kitin elde edilir. Bunun için Şekil 2.3'te [Polat, 2008] gösterildiği gibi temel olarak dört aşama uygulanmaktadır. Öncelikle işletmelerin atıklarından kabuklu kısımlar ayrıştırılarak saf su ile yıkanır ve kurutulur. Ardından hazırlanan kabuklara sırasıyla deproteinizasyon, demineralizasyon ve dekolorizasyon işlemleri uygulanıp kitin elde edilir. Elde edilen kitinin deasetilasyonu ile kitosan oluşur.

2.1.2. Biyolojik Yolla Kitinden Kitosan Elde Edilmesi

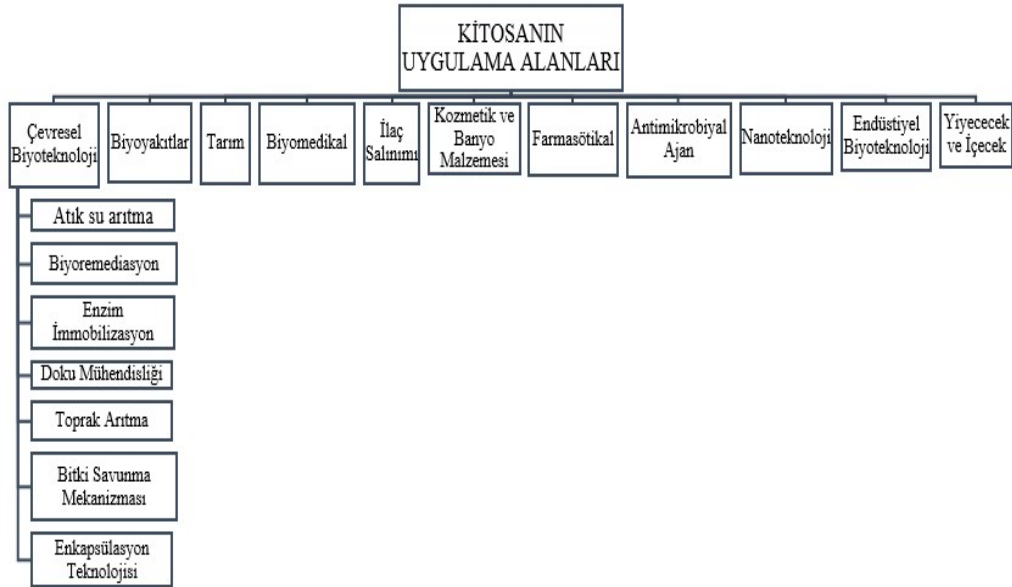
Biyolojik yöntemler yani mikroorganizmalar kullanılarak kitosan elde edilmesi ise birkaç başlıkta incelenebilmektedir. *Pepsin*, *proteaz*, *proteinaz tripsin* ve *papain* gibi proteolitik enzimler protein gideriminde kullanıldığından biyolojik yöntemler olarak sayılmaktadır [Kim ve Rajapakse, 2005], [Kıran vd., 2006], [Mehmood vd. 2012]. *Mucor rouxii*, *Phycomyces blakesleeanus* gibi bakteriler kitosanın mikrobiyal sentezinde kullanılmaktadır. Elde edilen ürün, *Aspergillus niger* isimli mantar (küf) türü mikroorganizmanın kültür ortamına ilave edilmesi ile geliştirilir. Bu sayede kitinin deasetilasyonu da sağlanmış olur. 96 saatlik inkübasyon süresinin sonunda kitosan oluşmaktadır [Kuzgun ve İnanlı, 2013], [Peker vd., 2006], [Elibol, 2008].



Şekil 2.3: Deniz kabuklularından kitosan elde edilme aşamaları.

2.2. Kitosanın Uygulama Alanları

Kitosan; kolay işlenebilir olma, biyobozunur olma ve toksik olmama gibi özelliklerinin sağladığı avantajlar sayesinde gıda teknolojisi, medikal ve eczacılık, doku mühendisliği, tarım, içme/atık su arıtımı, tekstil, iplik ve kağıt gibi birçok endüstriyel dalda kendine kullanım alanı bulmuştur [Pal vd., 2021]. Ayrıca geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uygun gözenek boyutu, kolay ulaşılabilirliği, yüksek kimyasal reaktivitesi, çevre dostu olması gibi özellikleri sayesinde ağır metal gideriminde tercih edilirken yaralı dokuda keratinsit çoğalmasını destekleyip epidermis rejenerasyonuna katkı sağlayarak yara iyileştirici özellikleri sayesinde kozmetikte ve yara iyileştirici filmlerde kullanılmaktadır [Haripriyan vd., 2022], [Kumar, 2000], [Osifo, 2007]. Sağladığı besinsel kalite sayesinde ise kolesterol düşürücü etkisi ve vücuttaki depo yağı atması ile diyet yardımcısı olarak kullanılmaktadır [Kuzgun ve İnanlı, 2013]. Son yıllarda araştırmacıların ilgisini çeken bir diğer kitosan kullanım alanı ise biyoyuymululuk ve biyobozunurluk özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılmasıdır [Kumar, 2000]. Bunların haricinde kitosanın birçok kullanım alanı olmakla birlikte bu alanlar **Şekil 2.4**'te gösterilmiştir [Pal vd., 2021].



Şekil 2.4: Kitosanın yaygın kullanım alanları.

3. BOYAR MADDELER

Genellikle tekstil, ilaç, kozmetik, plastik, kağıt, fotoğraf, gıda endüstrisinde kullanılan kimyasal madde olan boyalar, cisimlerin yüzeyine renk vermek veya korumak amacıyla kullanılırlar [Zollinger, 1991]. Tekstil materyalinin renklendirilmesi amacıyla ürüne kimyasal bağlarla bağlanan bileşikler ise boyar maddelerdir. Boya ve boyar madde arasındaki temel fark uygulandığı yüzey ile kimyasal reaksiyon verip vermediğidir. Öyle ki, organik bileşikler olan boyalar uygulandıkları yüzeylerden farklı fiziksel müdahaleler ile ayrıştırılabilirken inorganik yapıdaki boyar maddeler yüzey ile kimyasal tepkime vererek bu yüzeyin yapısını değiştirir ve ancak kimyasal yöntemler kullanılarak uzaklaştırılabilir.

Atık sularında boyar madde mevcut olan endüstrilerin atıklarını alıcı ortama deşarj ettiklerinde içeriğinde boyar madde olmaması istenir çünkü sentetik boyar maddeler canlılar üzerinde kanserojen etkiye sahipken alıcı ortam için de toksisiteyi arttırmaktadır [Salehi vd., 2012]. Sucul ortamın yüzeyinde kalarak güneş ışığını yansıtan ve su içine ulaşmasını engelleyerek fotosenteze de engel olan boyar madde içeren tekstil vb. endüstrilerin atık suları bu sebeplerle düşük konsantrasyonlarda bile olsa alıcı ortamda istenmez [Atalı, 2020].

Çoğunlukla tekstil endüstrisinde kullanılan bu boyar maddelerin doğal ve sentetik olmak üzere birçok çeşidi bulunmaktadır. Sonraki kısımda bu çeşitler ele alınacaktır.

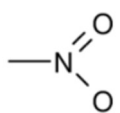
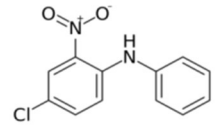
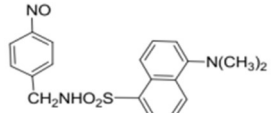
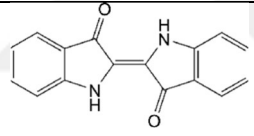
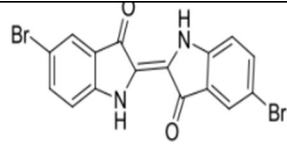
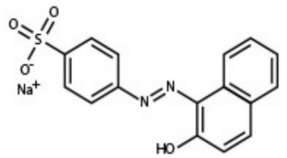
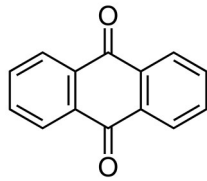
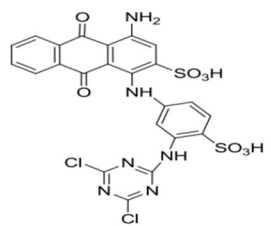
3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar kimyasal bileşimlerine, yapılarına ve bağlanma yöntemlerine göre sınıflandırılır. Malzemenin kaynağına bağlı olarak boyalar doğal ve sentetik boyalar olarak ikiye ayrılır. Doğal boyalar, bitkiler, mineraller ve omurgalılar gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyaları içerir. Genel olarak günümüzde kullanılan boyaların tamamı sentetik boyalardır [Keharina ve Madamwar, 2003]. Tekstil boyaları kimyasal yapılarına göre Nitro boyalar, Azo boyalar, Nitratlı boyalar, Ftalein boyalar, Antrakinin boyalar vb. olarak sınıflandırılır [El Harfi, S. ve El Harfi, A., 2017] Temel olarak 2000'den fazla azo boya türü kullanılmaktadır.

Boyalar, maddelerinin kaynağına, kromofor yapısına ve nükleer yapısına göre sınıflandırılabilir gibi endüstriyel bir sınıflandırma da yapılabilir. En genel sınıflandırma, boyanın yapıldığı kaynağına dayanmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre

boyalar bitki, hayvan ve mineral kökenli doğal boyalar ve insan yapımı sentetik boyalar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kimyasal sınıflandırmada; boyalar, **Tablo 3.1**'de görüldüğü gibi boya renginden sorumlu bir grup atom olan kromoforlarının doğasına göre gruplandırılabilir. En önemli kromoforlar azo, karbonil, metin, nitro ve kinoid gruplarıdır. Boya molekülü, kromoforlara ek olarak, oksokromlar olarak adlandırılan, kromoforların rengine neden olan veya rengini yoğunlaştıran elektron çeken veya veren ikame edicileri de içerir [Christie, 2001]. En önemli oksokromlar amin, karboksil, sülfonat ve hidrosildir [Welham, 2000].

Tablo 3.1: Kromoforlarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması [Christie, 2001].

Sınıf	Kromofor	Boya
Nitro Boyar Maddeler		
Nitrozo Boyar Maddeler	$-N=O$	
İndigoid Boyar Maddeler		
Azo Boyar Maddeler	$-N=N-$	
Antrakinon Boyar Maddeler		

Boyar maddeleri üç ana başlık altında sınıflandırmak istersek; **Tablo 3.2**'de görüldüğü gibi; çözünürlüklerine, kimyasal özelliklerine ve boyama özelliklerine göre [Karabayır, 2011] sınıflandırılabilir.

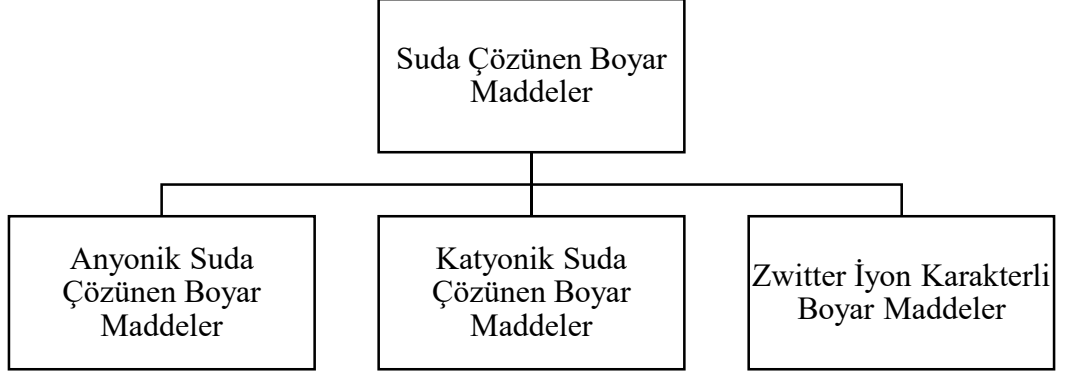
Tablo 3.2: Boyar maddelerin üç ana başlıkta sınıflandırılması [Karabayır, 2011].

<u>Çözünürlüklerine Göre</u>	<u>Kimyasal Yapılarına Göre</u>	<u>Boyama Özelliklerine Göre</u>
<i>Suda Çözünen Boyar Maddeler</i>	Azo Boyar Maddeler	Bazik Boyar Maddeler
x Anyonik boyar maddeler	Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler	Asidik Boyar Maddeler
x Katyonik boyar maddeler	Polimetin Boyar Maddeler	Direkt Boyar Maddeler
x Zwitter iyon karakterli boyar maddeler	Arilmetan Boyar Maddeler	Reaktif Boyar Maddeler
<i>Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler</i>	Karbonil Boyar Maddeler	Sülfür Boyar Maddeler
	Kükürt Boyar Maddeler	Dispers Boyar Maddeler
		Küpe Boyar Maddeler
		Mordan Boyar Maddeler
		Metal Kompleks Boyar Maddeler
		Pigment Boyar Maddeler

3.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

- **Suda Çözünenler**

Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinin iyonik yani suda çözündürücü grup içermesi boyar maddenin suda çözünebilmesi için tercih edilse de bu çözündürücü grup boyar maddeye sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. **Şekil 3.1**'de görüldüğü gibi boyar maddeler bulundukları tuz oluşturabilen gruplara göre 3'e ayrılır.

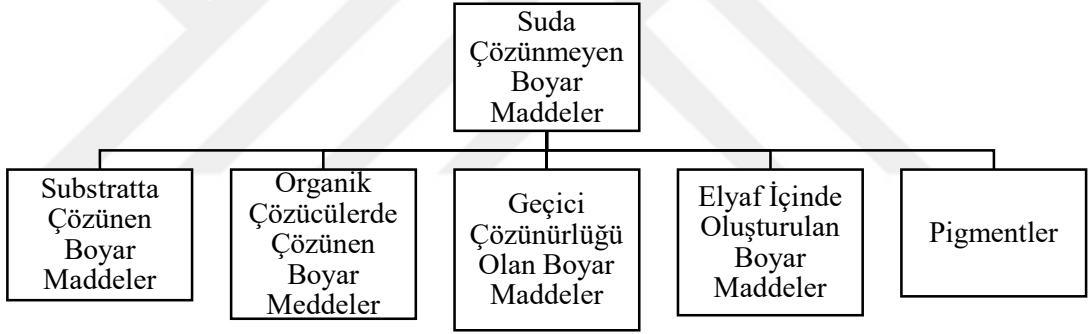


Şekil 3.1: Tuz teşkil edilebilen grubun karakterine göre suda çözünen boyar maddeler.

- **Suda Çözünmeyenler**

Suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli şekilde sınıflandırmak mümkün olabilir.

Şekil 3.2'deki sınıflandırma bunlardan biridir.



Şekil 3.2: Suda çözünmeyen boyar maddelerin sınıflandırılması.

3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

- **Bazık (Katyonik) Boyar Maddeler**

Katyonik grubu renkli kısmında taşıyan organik bazların hidroklorürleridir. Pozitif yük taşıyıcıları olarak N ve S atomlarını içerirler. Yapıları gereği bazık (proton kabul eden) davrandıklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Esas olarak poliakrilonitrilin ve kısmen yün ve pamuk elyaflarının boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir yani boyar madde katyonu, elyafların anyonik grupları ile bir tuz oluşturur.

- **Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler**

Molekülünde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içeren bu boyarmaddeler; yün, ipek, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, poliamid, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelerle uygulama asidik banyolarda yapılır ve hemen hemen hepsi organik asitlerin tuzlarıdır. Asit boyarmaddeler ve elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

- **Direkt Boyar Maddeler**

Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler oldukça benzerlik gösterir ancak boyama yöntemi bakımından farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmadan boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne direkt olarak çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin tutulurlar. Direkt boyarmaddeler renkli kısımda bazik grup içerirken sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı sınırlıdır.

- **Mordan Boyar Maddeler**

Birçok doğal ve sentetik boyarmaddenin girdiği sınıf olan mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerir ve bitkisel/hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu sebeple hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde olan mordan, önce elyafa yerleştirilir ardından elyaf ile boyarmadde reaksiyona sokulur ve suda çözünmeyen bir bileşik açığa çıkar. Bu yöntem sayesinde boyarmadde elyaf üzerinde tutunur hale gelir. Mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır ve bunlar suda çözünmeyen hidroksitler oluşturur. Ancak günümüzde sadece krom tuzları yün boyamada önem taşır.

- **Reaktif Boyar Maddeler**

Bu tip boyar maddeler elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içerir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılırken ayrıca yün, ipek, poliamid boyanmasında da kullanılır. Oluşan kovalent bağ sayesinde elyaf üzerine kuvvetle tutunur. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Reaktif boyarmaddelerin tümü kromofor taşıyan renkli grup, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içerir.

- **Küpe Boyar Maddeler**

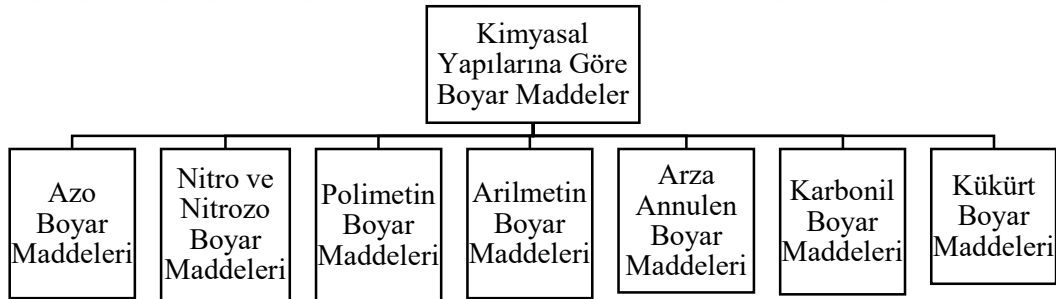
Suda çözünmeyen bu boyarmaddeler indirgeme ile suda çözünür hale gelirler ve bu sayede elyafa çekilirler. Oksidasyonla ise yeniden çözünmez hale gelir ve yüze tutunurlar. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için ise hava oksijeni kullanılır. Selülozik ve protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olan küpe boyar maddeler (indigo) eskiden beri bilinmektedir.

- **İnkışaf Boyar Maddeler**

Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftadır. Bu tip boyar maddelerde elyaf ilgisi olan bileşen önce elyafa emdirildikten sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlem neticesinde neredeyse bütün renkler elde edilir.

3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamaları düşünüldüğünde Şekil 3.3'teki gibi bir sınıflandırma yapılabilir.



Şekil 3.3: Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.

Yapılarında aromatik gruplar içeren boyarmaddeler insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebildiğinden çalışırken dikkatli olmayı gerektirir. Vücuda temas ettiği zaman tahriş edip kaşımalara sebep olabilir. İnsan sağlığına olduğu gibi çevreye de olumsuz etkisi olacağından kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan boyar madde çözeltilerini çevreye rastgele dökmek gerekir. Herhangi bir önlem alınmadan çevreye verilen boyar maddeler uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir. Yapılarında bulunan aromatik grupların kanserojen özellikleri

olduğu dikkate alındığında insan ve çevre sağlığı açısından boyar maddelerin yüksek riskli olduğu anlaşılmaktadır [Uzun ve Güzel, 2005].

3.2. Boyar Maddelerin Su Kirliliğine Etkileri ve Çevresel Özellikleri

Tekstil atık suyu, temizleme solventleri, plastikleştiriciler, kenetleme maddeleri, tanenler, boya taşıyıcıları, tesviye maddeleri, dispersiyon maddeleri vb. ve renklendiriciler olarak kullanılan çeşitli organik bileşiklerin bir karışımıdır. Yüksek kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının yanı sıra, yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller ve toplam çözünmüş katı maddeler de içerir. Bu nedenle kimyasal olarak doğası gereği çok karmaşıktır [Sharma vd., 2007].

Gelişmekte olan ülkelerde daha ucuz işgücü ve daha az katı atık bertaraf normları nedeniyle daha hızlı büyüyen tekstil boyama endüstrisi, atık su deşarjının hacmi ve kimyasal bileşimi göz önüne alındığında, endüstriyel sektörler arasında en büyük kirleticilerden biridir [Carneiro vd., 2007], [Sharma vd., 2007]. Tekstil hazırlama, boyama ve terbiye işlemlerinden kaynaklanan atık su, güçlü ve yoğun rengi, yüksek çözünmüş katı madde içeriği, düşük BOİ, orta KOİ içeriği ile bilinir ve bu nedenle orta mukavemetli atık su olarak sınıflandırılabilir. Düşük BOİ/KOİ oranları biyolojik olarak parçalanamayan organik maddenin büyük miktarını gösterir [Al-Kdasi vd., 2004].

Renkli tekstil atık suları, yüksek derecede aromatikliğe ve düşük biyolojik bozunabilirliğe sahip boya ve boya ara maddeleri içerir ve bunların su sistemine salınması, çevresel riskle sonuçlanır [Noorjahan vd., 2003]. Boya banyosu yardımcı maddeleri ve sabitlenmemiş boyarmadde kalıntılarına ek olarak, tekstil boyama ve terbiye atıksuları ayrıca yüksek miktarlarda toplam çözünmüş katılar, sodyum klorür ve sodyum sülfat içerir [Ranganathan vd., 2007].

Pek çok boyanın karmaşık yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle solması zordur ve bunların doğal ortamlara salınmasının su ekosistemi için çok problemlili olduğu tanımlanmaktadır [Carneiro vd., 2007]. Aromatik yapıları nedeniyle biyolojik olarak dirençlidirler ve deşarjları, alıcı ortamda anaerobik koşullar altında toksik aromatik aminlerin oluşmasına ve toprağın ve yeraltı suyunun kirlenmesine neden olabilir [Voyksner vd., 1993].

Aktif çamur arıtma tesislerine giren büyük miktarlarda azo boyar maddelerin, değişmeden geçerek öncülleriyle birlikte çevreye atılacağı ve potansiyel olarak kanserojen bozunmaya yol açacağı bilinmektedir. Yeterli arıtma yapılmazsa, bu toksik ve/veya mutajenik boyalar ve bunların parçalanma ürünleri çevrede uzun süre kalabilir [Dos Santos vd., 2007].

Boyama atıklarının arıtılmadan deşarj edilmesi doğal su kaynaklarında da estetik sorunlara yol açacaktır. Renk varlığının hoş olmayan etkisinin yanı sıra, boyalar güneş ışığını güçlü bir şekilde emer, böylece su bitkilerinin fotosentetik aktivitesini engeller ve tüm ekosistemi tehlikeye atar [Nunez vd., 2007]. Bahsedilen olumsuz çevresel etkilerin yanı sıra, boyaların rengi ve toksisitesi de bazı su arıtma tekniklerinin verimliliğini etkilemektedir [Carneiro vd., 2007].

Tekstil boyama ve terbiye endüstrisinden çıkan atık suların sıcaklığının, çoğu endüstriyel atık su ile karşılaştırıldığında alışılmadık derecede yüksek olduğu da dikkate alınmalıdır. Boyama işlemi sırasında 90°C'ye varan durulama suyu sıcaklıklarıyla karşılaşılabilir [Perez vd., 2002]. Bu nedenle atık suların doğrudan deşarjı, alıcı ortamda sıcaklık değişikliklerine neden olabilir ve sudaki yaşamı tehdit edebilir.

Sudaki boyaların varlığı, düşük konsantrasyonda da olsa, suyun lekelenmesine neden olur ve bu nedenle sudaki fotosentez üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu, su ortamı için ciddi bir sorundur çünkü biyolojik bozunma yoluyla kolayca bozulmaz. Biyolojik olarak parçalanamayan boyalar, sudaki anaerobik koşullar altında boyaların eksik parçalanmasıyla toksik aminler üreterek boyaları toksik hale getirir [Weisburger, 2002]. Birçok boya toksik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanamayan olduğundan organizmalarla temas ettiğinde yaşamlarını tehdit eder.

Su kirliliğinin sağlık sorunlarıyla da olumsuz bir ilişkisi vardır [Wang ve Yang, 2016]. Sıklıkla gıda ve tekstil ürünlerinde kullanılan boyar maddeler; insanlarda göz, cilt ve solunum yolu tahrişi gibi ciddi semptomlara neden olabilir. Ayrıca kanserojen ve insanlar için toksiktir [Jain vd., 2007].

3.3. Boyar Madde İçeren Atıksuların Karakteristik Özellikleri

Azo boyalarının üretimi, atık su ve katı kalıntılar olarak atılan atıkları meydana getirir. Boya üretimi atık suyu genellikle kalan boyanın yanı sıra ara ürünleri ve reaksiyona

girmemiş ham maddeleri (yani alkil-, halojen-, nitro-, hidroksil-, sülfonik asit ikame edicileri olan aromatik aminler, sodyum nitrit ve sodyum klorür gibi tuzları) içerir [Sci-tech Encyclopedia, 2008], [Kornaros ve Lyberatos, 2006].

Atık su normalde yüksek kimyasal oksijen talebi, askıda katı maddeler ve yoğun renk ile karakterize edilir [Kornaros ve Lyberatos, 2006], [Kang vd., 1999]. Boya sentezi prosesi sırasında bileşim ve dayanıklılık açısından değişken olan birçok atık akışı üretilir. Kombine boya üretim atık suyunun KOİ konsantrasyonu 2000-3000 mg/L civarındadır. Atık suyun BOİ/KOİ oranının oldukça düşük olması, büyük miktarda biyolojik olarak parçalanamayan organik madde içerdiğini göstermektedir [Kornaros ve Lyberatos, 2006], [Kim vd., 2005].

Boyalar ve diğer ara maddeler çevrede indirgenerek kanserojen bileşikler (naftilaminler, ikame edilmiş fenilaminler, benzidin analogları gibi) oluşabilir. Ayrıca alıcı ortamda doğal olmayan renklenmeye neden olabilir [Voyksner vd., 1993]. Endüstriler genellikle atık rengin giderilmesi için son cilalama adımında NaOCl ekleyerek klorlu yan ürünler oluşturur. Bu yan ürünler yüzey suyuna ve ekolojik çevreye ciddi şekilde zarar verir [Shu vd., 2006]. Atık su aynı zamanda metal kompleksli boya üretiminden kaynaklanan şelatlanmamış metalleri de (yani kobalt, krom, bakır) içerebilir. Bu metallerin çoğu önemli kirleticiler olarak bilinir ve eser miktarlarda bile birçok organizma için toksik olabilir. Boya, boya hammaddeleri ve boya yardımcı malzeme üretim sanayi atıklarına ilişkin Türkiye alıcı su deşarj standartları **Tablo 3.3**'te sunulmuştur [Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2004]. **Tablo 3.3**'te görülen ve çevre üzerinde önemli olumsuz etkilere sahip olan renk parametresi söz konusu yönetmeliğe 2011 düzenlemesi ile eklenmiştir.

Tablo 3.3: Kimyasal boya, boya hammaddeleri ve boya yardımcı malzemeler üretim endüstrisi için alıcı su ortamına deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	mg/L	200	150
KROM (Cr ⁺⁶)	mg/L	0.5	0.3
KADMİYUM (Cd)	mg/L	-	0.2
ÇİNKO (Zn)	mg/L	4	3
TOPLAM KROM	mg/L	2	1
KURŞUN (Pb)	mg/L	2	1
DEMİR (Fe)	mg/L	30	
TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)	mg/L	2	1
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	6	3

Tablo 3.3: Devam.

pH	-	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

3.4. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtılma Yöntemleri

Boya içeren tekstil atıklarının işlenmesinde geleneksel yöntemler olarak biyolojik ve fiziksel-kimyasal arıtma tekniklerinin çeşitli kombinasyonları kullanılmaktadır. Ancak kimyasal koagülasyon/flokülasyon veya membranla ayırma (ultrafiltrasyon, ters ozmoz) gibi geleneksel yöntemler, boyahane atıklarının renk gideriminde sadece boyaların faz transferini sağladıkları ve büyük miktarlarda çamur ürettikleri için oldukça maliyetli olduklarından etkili değildir [Lucas ve Peres, 2007]. Aktif karbon adsorpsiyonu ile eliminasyon, çoğu boyanın yüksek oranda çözünür ve hidrofilik yapısından dolayı verimsiz bir arıtma yöntemidir. Ayrıca biyolojik arıtımla renk giderimi, biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren azo boyaların karmaşık ve dirençli doğasından dolayı etkili bir çözüm değildir [Carliell vd., 1996].

Biyolojik arıtmanın pozitif yönleri, fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre daha basit ve çevre dostu olmasıdır. Normalde oksijen varlığında ve yokluğunda boyaları parçalamak için çok sayıda mikroorganizma kullanılır. Ancak bu yöntem maliyetinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmezken ayrıca etkinliği de bazı zamanlarda yeterli düzeyde değildir [Ngulube vd., 2017]. Çünkü çoğu sentetik boya genellikle kararlı ve karmaşık kimyasal yapılara sahiptir [Zhou vd., 2019].

Kimyasal yöntemlerin pozitif yönü ise, genellikle atık suları arıtmada etkili olmalarıdır; ancak, süreç sonunda üretilen çamur yeni ekonomik sorunlar yaratması [Jamal vd., 2015], hatta toksik ara oksit ürünler oluşturması bu yöntemlerin negatif yanısıdır [Wang vd., 2019], [Zhou vd., 2017].

Diğer arıtma yöntemlerinden membranla ayırma mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz vb. verimli teknolojilerdir. Ancak boyar madde atık suları için yaygın olarak kullanılmamaktadır [Shamraiz vd., 2016].

Son çalışmalar, çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin (İOP'ler) renkli aromatiklerin işlenmesi için iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir [Carneiro vd., 2007]. Çeşitli İOP'ler arasında; ozonla işlem (genellikle H₂O₂, UV-C veya her ikisi ile birlikte), H₂O₂/UV sistemleri, Fenton ve foto-Fenton tipi oksidasyonlar, heterojen fotokatalitik oksidasyon [TiO₂, ZnO, CdS vb. aracılı], elektrokimyasal işlemler,

sonoliz (ultrason) ışınlama, ıslak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonunun azo boyalarının parçalanmasında etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir [Papadopoulos vd., 2007], [Chatzisyneon vd., 2006]. Bu nedenle, tekstil atık sularının arıtılmasında, İOP'ler son zamanlarda biyolojik olarak daha dirençli fraksiyonların (yani boya banyosu atıklarının) seçici olarak uzaklaştırılması ve bunların daha sonra biyolojik olarak arıtılabilecek biyolojik olarak kolayca parçalanabilen ara maddelere dönüştürülmesi için kullanılmaktadır.

Ozonlama, Fe bazlı oksidasyon, H₂O₂/UV sistemleri, heterojen fotokataliz ve ultrason tedavisi dahil olmak üzere bahsedilen İOP'lerin çoğu, esas olarak hidroksil radikali (\bullet OH) olmak üzere güçlü oksitleyici ajanların üretimini içerir. Üretilen \bullet OH, biyolojik olarak parçalanması zor olanlar (boyalar, pestisitler vb.) dahil olmak üzere çoğu organik bileşikle hızlı ve seçici olmayan bir şekilde reaksiyona girer ve bunları verimli bir şekilde ayrıştırır [Huang vd., 2007]. Özellikle boyaların ve tekstil atıklarının Fenton ve foto-Fenton tipi İOP'ler ile oksidasyonu, boyarmaddelerin oksidasyonundaki yüksek verimleri, kullanım kolaylığı ve düşük maliyetleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [Bigda, 1995].

Diğer tekstil azo boya türleri gibi, asit boyama atık sularının giderilmesinde de İOP'ler sıklıkla bir arıtma yöntemi olarak kullanılır. Fenton ve foto-Fenton tipi oksidasyonlar asit boyaların parçalanmasında en etkili ve yaygın olarak kullanılan İOP'lerden biridir. Fe bazlı İOP'lerin boya ayrıştırmadaki etkinliklerinin yanı sıra çalışma pH'ı (2-5), asit boyaların poliamid elyaflara uygulama pH'ı (3-5) ile hemen hemen aynı olması, onları asit boya banyosu atıklarının arıtılması için ekonomik bir çözüm haline getirmektedir [Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007].

4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Boyaların ve tekstil atıklarının yıkıcı oksidasyonu, renkli aromatik bileşiklerin çeşitli İOP'ler tarafından etkili bir şekilde arıtıldığı kanıtlandığından büyük ilgi görmüştür [Carneiro vd., 2007]. Boya içeren atık suyun arıtılmasında sıklıkla uygulanan İOP'ler hakkında bilgiler aşağıda sunulmuştur.

4.1. Ozonlama

Ozon kararsızlığı nedeniyle oldukça güçlü bir oksitleyici ajandır. Ozon oksidasyonunun asıl amacı içme suyunun dezenfeksiyonu olmasına rağmen, biyolojik olarak parçalanması zor kirleticilerin arıtılmasında, endüstriyel atık suyun ön oksidasyonunda ve ikincil arıtılmış evsel ve endüstriyel atıkların son arıtımında ve dezenfeksiyonunda da başarıyla kullanılabilir [Glaze vd., 1987].

Sulu çözeltilerde ozon, moleküler ozonun doğrudan saldırısı veya hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) gibi serbest radikallerin dolaylı saldırısı yoluyla suda çözülmüş organik bileşiklerle reaksiyona girer. Bu farklı reaksiyon yolları, farklı oksidasyon ürünleriyle sonuçlanır ve farklı kinetik türleri tarafından kontrol edilir [Tizaoui, 2008]. $\text{pH} < 4$ 'te doğrudan ozonlama hakimdir. pH 4-9 arasında her iki mekanizma da mevcuttur ve $\text{pH} > 9$ 'un üzerinde radikal oksidasyon hakimdir [Staehelin ve Hoigné, 1985].

Son yıllarda ozon oksidasyonu hem doğrudan hem de dolaylı yolların, renkten sorumlu konjuge çift bağlara sahip kromofor gruplarını parçalayabilmesi nedeniyle, renkli atık suların potansiyel renk giderme işlemi olarak öne çıkmaktadır. Ozonlama, boyaların işlenmesinde yaygın olarak kullanılır ve etkili renk azaltımı sağlar. Ancak ozonlama yoluyla boyaların KOİ giderme verimliliği genellikle Fe bazlı İOP'lerin verimliliğinden daha düşüktür. [Dos Santos vd., 2007], [Swaminathan vd., 2005]

4.1.1. Ozonun UV Fotolizi

UV spektrumundaki fotonlar, suyun varlığında ozonu oksijen ve hidrojen peroksite ayırır. Hidrojen peroksit daha sonra UV radyasyonu veya ozonla reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturur. Organik moleküllerin oksidasyonu, hidroksil radikalleri, moleküler ozon ve doğrudan fotoliz ile reaksiyona bağlı olarak meydana gelir. Yaygın olarak kullanılan radyasyon dalga boyu 254 nm'dir, çünkü ozon bu dalga boyunda

maksimum soğurma verimliliğine sahiptir [EPA, 1998]. Kombine O₃/UV işlemi tipik olarak tek başına ozon ve UV'den daha yüksek temizleme verimliliğine sahiptir.

4.1.2. Hidrojen peroksit/Ozon

Perokson olarak adlandırılan bir H₂O₂/O₃ sisteminde, hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırmak için H₂O₂, O₃ ile birlikte kullanılır. O₃'ün hidroperoksit iyonu (hidrojen peroksitin eşlenik bazı) ile reaksiyonu, hidroksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan zincir reaksiyonlarını başlatır (4.1). Genel reaksiyon, reaksiyon 4.2 ile temsil edilir [Tizaoui, 2008].



Kombine H₂O₂/O₃ prosesinin renk gideriminde tek başına O₃ veya H₂O₂'den daha etkili olduğu ve direkt, metal kompleksi veya dispers boyalara uygulanabildiği gösterilmiştir [Strickland ve Perkins, 1995], [Slokar ve Marechal, 1998].

4.2. Hidrojen peroksit/UV

Hidrojen peroksit/UV sisteminde, hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi yoluyla yüksek derecede reaktif hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretilir. Bu radikaller organik kirleticilere saldırır ve diğer radikal oksidasyon süreçlerinde olduğu gibi onları parçalar. Hidrojen peroksit, ozonunkinden daha düşük olan yaklaşık 220 nm dalga boyunda maksimum emilim verimliliğine sahiptir [EPA, 1998]. Bununla birlikte, orta ila yüksek konsantrasyonlarda kirletici içeren atık suların çoğu, 300 nm'nin altında yüksek bir absorbanans gösterir; bu, UV fotonlarının hidrojen peroksit tarafından zayıf absorbe edilmesi nedeniyle hidrojen peroksit/UV arıtımının verimsiz olacağı anlamına gelir [Safarzadeh-Amiri et al. , 1997].

4.3. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon

Heterojen fotokataliz, bir yarı iletkenin yüzeyinde ilerleyen bir fotokatalitik reaksiyonu içeren İOP'lerden biridir [Demeestere vd., 2005]. Radyasyon, yarı iletkendeki değerlik bandı elektronlarını uyarır ve uyarılmış elektronlar, değerlik

bandında delikler bırakarak iletim bandına atlar. Redoks reaksiyonları elektronlar ve delikler ile suda bulunan organik/inorganik kirleticiler arasında meydana gelir. Delikler su ve/veya hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretir veya kirletici maddeleri doğrudan oksitler; elektronlar ise çözülmüş O_2 veya diğer elektron alıcılarıyla reaksiyona girerek ilave $\bullet\text{OH}$ oluşturur [Arslan vd., 2000]. Son zamanlarda, biyolojik arıtmayla birlikte heterojen fotokatalizin kullanılması, renkli atık suyun arıtımı için uygun maliyetli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir [Hu vd., 2003]. İşlem, ortam sıcaklıklarında ve basınçlarında gerçekleştirilebilir ve hiçbir kimyasal oksidantın kullanılmasına gerek olmaması gibi bir avantaja sahiptir [Demeestere vd., 2005]. Heterojen fotokatalitik oksidasyonun başlıca kısıtlamaları, işlemde sonra katalizörün uzaklaştırılması gerekliliği ve yarı iletkenlerin sınırlı yüzey alanıdır [Arslan vd., 2000].

4.4. Elektrokimyasal Prosesler

Renkli tekstil atık suları gibi biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşikler içeren atık suların arıtılmasında etkili yöntemlerden biri olarak elektrokimyasal işlemler (elektroliz ve elektrokoagülasyon) önerilmiştir [Vlyssides vd., 2000], [Naumczyk vd., 1996].

Elektroliz işlemi doğrudan veya dolaylı elektrolizi içerir. Doğrudan elektrolizde, organik kirleticiler başka maddelerin katılımı olmadan inert elektrotlar üzerinde oksitlenir. Birçok anot malzemesi doğrudan oksidasyonda test edilmiş ve grafit, Pt, TiO_2 , IrO_2 , PbO_2 , SnO_2 , Ti bazlı alaşımlardan ve bor katkılı elmas elektrotlardan yapılan anotların kirleticilerin mineralizasyonunda etkili olduğu rapor edilmiştir [Chatzisyneon vd., 2006]. Doğrudan prosesin yanı sıra, organik kirleticiler yerinde üretilen redoks reaktiflerini (örn. hipoklorit iyonları, ozon, hidrojen peroksit) içeren dolaylı elektroliz yoluyla da oksitlenebilir [Panizza ve Cerisola, 2001].

Elektrokimya son zamanlarda elektro fenton işlemi olarak bilinen çözeltinin büyük kısmında fenton reaktifi üreterek hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretmek için kullanılmaktadır. Sistem, çeşitli elektrotlarda (cıva havuzu, grafit, camsı karbon veya karbon-politetrafloroetilen O_2 beslemeli katotlar) oksijenin indirgenmesi üzerine eşzamanlı elektrokimyasal hidrojen peroksit üretimi ile ferro demirin eklenmesini veya ferrik demirin elektrokimyasal olarak indirgenmesini içerir [Kuşvuran vd., 2004; Ventura vd., 2002].

Elektrokimyasal bazlı başka bir yöntem, yüksek yüklü polimerik metal hidroksit (alüminyum veya demir hidroksit) türlerinin eklenmesiyle kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştıran elektrokoagülasyondur. Bu türler parçacıklar üzerindeki elektrostatik yükleri nötralize eder ve topaklanmayı veya pıhtılaşmayı destekler. Elde edilen floklar, çökeltme veya yüzdürme yoluyla sulu fazdan ayrılır [Koby vd., 2003]. Son yıllarda elektrokoagülasyon, boya içeren atık suların arıtılmasında etkili bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Elektrojenlenmiş floklar hızla ayrılır ve atık sudaki rengi ve bulanıklığı giderir. Sürecin en büyük sınırlaması, yüksek başlangıç sermaye maliyetidir [Koby vd., 2003], [Lin ve Peng, 1994].

4.5. Sonoliz

Sıvının ultrasonik ışınlama yoluyla kirleticilerin ayrıştırılması yani sonoliz, özellikle renk giderme etkileri nedeniyle dikkat çeken nispeten yeni bir yöntemdir. Sıvıya ultrason (US) uygulandığında iki yol meydana gelir: kirleticinin kimyasal bağlarının doğrudan parçalanması ve kavitasyon kabarcıklarında su moleküllerinin ayrışması yoluyla hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) üretilmesi [He vd., 2007]. Kirletici parçalanmanın etkinliği doğrudan sulu faza $\bullet\text{OH}$ difüzyonunun etkinliğine bağlıdır [Tezcanlı-Guyer ve İnce, 2003].

Tek başına uygulandığında pratik kullanımlar için bozunma oranları yavaş olduğundan, sonoliz işlemi genellikle ek bir İOP ile birleştirilir. Kirleticilerin yok edilme hızını arttırmak için O_3 , O_3/UV , TiO_2/UV , Fenton reaksiyonu, Fe^{3+}/UV ile ultrasonik ışınlamanın kombinasyonları kullanılmıştır [Okitsu vd., 2008]. Reaksiyon ortamının şeffaf olmaması durumunda sonokataliz fotokataliz yerini alabilir [Bejarano-Perez ve Suarez-Herrera, 2007].

4.6. Islak Hava Oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu (IHO), yüksek sıcaklıklarda (100 ila 350°C) ve 0,5 ila 20 MPa arasındaki basınçlarda, oksidan olarak hava veya saf oksijen kullanılarak sulu fazdaki organik maddenin kritik altı oksidasyonu işlemidir. IHO proseslerinde artan sıcaklık ve basınç, çözülmüş oksijen konsantrasyonunu yükselterek moleküler oksijen ile organik madde arasındaki teması güçlendirerek oksidasyon hızını artırır [Kuşvuran vd., 2004]. Bu yöntem, boya içeren atık sudan renk ve KOI 'nin giderilmesinde makul

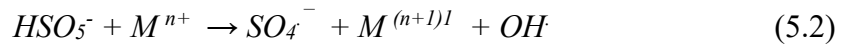
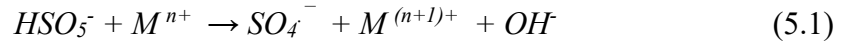
bir etkinlikle kullanılabilse de kabul edilebilir giderim oranlarına ulaşmak için yüksek sıcaklıklar (200-300°C) ve yüksek basınçlar (bazen 10 MPa'nın üzerinde) gerektirir. IHO'nun katalizörlerle (metal tuzları gibi) birlikte kullanılması, daha az aşırı koşulların gerekli olmasını sağlar [Chang vd., 2003]. Literatürde IHO ve katalitik IHO kullanılarak çeşitli boyaların arıtma verimleri, 30-240 dakikalık bekleme sürelerinde %50 ila %90 (KOİ veya TOK giderimi olarak) arasında değişmektedir [Söğüt ve Akgün, 2007]. IHO, yüksek ilk yatırım sermayesi içerir; ancak sistemin işletme maliyeti diğer kimyasal tekniklerle karşılaştırıldığında çok fazla değildir [Kuşvuran ve ark., 2004].



5. PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYONU İLE BOYAR MADDE GİDERİMİ

Biyolojik olarak parçalanamayan veya toksik atıkların biyolojik olarak parçalanabildiği ara ürün veya zararsız son ürüne dönüştüğü ileri oksidasyon proseslerinden (İOP) olan peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonu, son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir [Ameta, 2018]. Ticari adıyla okson olarak da bilinen PMS birçok endüstriyel uygulamada güçlü bir oksidan olarak kullanılır [Peker, 2020]. PMS oksidasyon prosesinin çalışma prensibi temel olarak farklı aktivasyon yöntemleri ile aktive edilen PMS'nin sülfat ve hidroksil radikalleri üretip, üretilen radikaller ile kirleticilerin okside edilip ara ürün veya zararsız son ürünlere (CO₂ ve H₂O) dönüşmesini sağlamaktır [Uçkan, 2022].

H₂O₂'ye göre daha güçlü bir oksidan olan PMS, aynı zamanda persülfattan da daha etkilidir. PMS de H₂O₂ ve persülfat gibi Fe (II), Co (II) vb. geçiş metalleri ile aktivite edilebilirken kullanılan bazı çözünmüş metal iyonları astım gibi akciğer rahatsızlıklarına yol açabilir [Peker, 2020], [Uçkan, 2022]. Denklem 5.1 ve 5.2'de görüldüğü gibi PMS'nin geçiş metalleri ile tepkimeye girmesi sonucu hidroksil radikali açığa çıkar ve metal iyonu yükseltgenir [Anipsitakis ve Dionysiou, 2004]. PMS aktivasyonunda UV ışınlarının kullanılması ise çevre dostu olarak kabul edilir [Sharma vd., 2015].



5.1. Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Proseslerinin Aktivasyon Yöntemleri

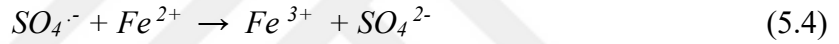
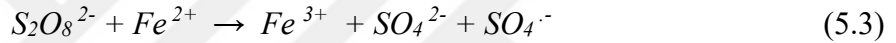
5.1.1. Alkali Aktivasyonu

Alkali koşullar, PMS'nin sülfat radikallerine ayrışması için önemlidir. Ayrışan sülfat radikalleri hidroksil radikaline dönüşebilir. Böylece alkali ortamda sülfat radikalleri organik bileşiklerin parçalanmasını sağlar. Asidik ortamda yalnız sülfat radikalleri organiklerin parçalanmasında rol alırken nötr ortamda hidroksil radikalleri ile birlikte çalışırlar [Liang, 2009]. Organik kirleticilerin parçalanması için PMS'nin bazik

ortamda aktive edilmesi etkin bir yol olsa da yüksek pH değerinin kullanılan metallerin özelliklerini, kirleticilerin formunu etkilemesi, PMS'nin baz aktivasyonu hakkında sınırlı veri olmasından ötürü tasarım sorunları gibi zorluklar ortaya çıkabilir. Ayrıca baz aktivasyonu sağlanan PMS'nin daha etkin çalışması için metal iyonları gibi diğer aktivasyon yöntemleri ile birlikte uygulanmalıdır [Peker, 2020].

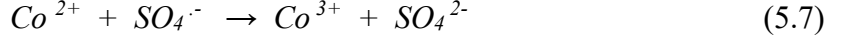
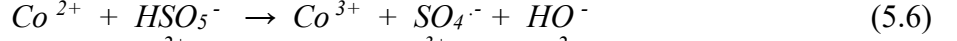
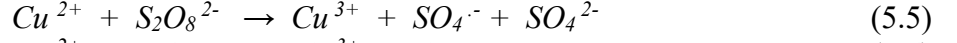
5.1.2. Demir Bazlı Aktivasyon

Demir, dünyanın kabuğunda en çok bulunan dördüncü element olmakla birlikte düşük maliyetlidir ve toksik olmadığından insan ve çevre sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaz [Xu vd., 2012], [Cundy vd., 2008]. Denklem 5.3 ve 5.4'te görüldüğü gibi Fe^{2+} ve Fe^{3+} asidik pH ortamının desteklediği redoks reaksiyonlarına katılır. Böylece demir metalinin peroksijenleri aktive ettiği düşünülmektedir [Peker, 2020].



5.1.3. Diğer Geçiş Metallerine Dayalı Aktivasyon

PMS'yi aktive edip organik kirleticileri parçalamak için geçiş metali veya metal oksitler kullanılabilir [Devi vd., 2016], [Matzek ve Carter, 2016], [Ghanbari ve Moradi, 2017], [Yen vd., 2011], [Hu ve Long, 2016]. PMS aktivasyonunda en etkili metalin kobalt olduğu anlaşılmıştır [Hu ve Long, 2016]. Demir ve oksidi ise çevre dostu ve düşük maliyetli olması, toksik olmaması nedeniyle en çok çalışma yapılan metallerdir [Rastogi vd., 2009]. Metal iyonlarının geri kazanımının çok zor olması, atık sudaki organik kirletici ile orantılı olarak kullanılan metal miktarının yüksek olması sonucu atık suda büyük miktarda metal iyonu varlığına neden olması, metal iyonlarının suyun pH'sından etkilenmesi gibi durumlar metale dayalı aktivasyonun dezavantaj ve sınırlayıcılarıdır [Peker, 2020]. Öyle ki metal iyonları yüksek pH'da çökebilirken düşük pH'da hidratlanmış tür haline gelebilir. Bu gibi durumlar metal iyonlarının aktif performansını azaltabilir. Bazı metallerin sülfat radikali ile gösterdiği tepkimeler denklem 5.5, 5.6 ve 5.7'de gösterilmiştir.



5.1.4. Isı Aktivasyonu

Organik kirleticilerin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile doğru orantılı olması ile birlikte ısı, PMS'yi aktive etmenin etkili bir yoludur [Peker, 2020]. Yapılan çalışmalara göre sülfat radikallerinin oda sıcaklığında aktifleşebilir ancak düşük benzoik giderim verimine sahiptir [Zrinyi ve Pham, 2017]. Dolayısı ile enerji girişi isteği yüksektir [Waldemer vd., 2007], [Hori vd., 2008]. Bununla birlikte yüksek sıcaklık reaksiyon hızını artırarak tepkime süresini düşürebilmektedir [Johnson vd., 2008]. Ultrasonik aktivasyonda kavitasyon kabarcıklarının çökmesi sonucu yüksek sıcaklık üretildiğinden ısı aktivasyonu olarak kabul edilir [Peker, 2020].

5.1.5. Ultrason Aktivasyonu

Hidrojen peroksit, persülfat ve peroksimonosülfat gibi oksidanları aktive edebilmek için ultrason kullanılabileceği bazı araştırmacılar tarafından kaydedilmiştir [Mahamuni ve Adewuyi, 2010], [Lifka vd., 2003], [Liu vd., 2017]. Ultrason, 20-1000 kHz aralığında frekansları ile bir sıvı içindeki kabarcıkların çekirdeklenmesini, büyümesini ve çökmesini içeren kavitasyon oluşumuna yol açar. Çöken kabarcıklar yüksek sıcaklık ve basınca sahiptir. Bu sayede çözelti içinde serbest radikal oluşumu gerçekleşir [Peker, 2020].

5.1.6. Aktif Karbon Aktivasyonu

Karbon bazlı malzemelerle eş zamanlı adsorpsiyon ve oksidasyon reaksiyonu ile PMS aktivasyonu da mümkündür. Aktif karbon, grafen ve biochar gibi karbonlu malzemeler için uygun maliyetli, büyük yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi gibi özellikler avantaj olarak sayılabilirken su ve atık su arıtmada adsorban ve katalizör olarak kullanılmaktadır [Devi vd., 2016], [Karthikeyan vd., 2015].

Bu aktivasyon türünün temel çalışma mekanizması elektron iletimidir. Karbon nanotüplerin kenarlarındaki kovalent karbon ağının radikal üretmek amacıyla PMS'ye elektron transfer etmek için bir redoks döngüsü oluştuğu düşünülmektedir [Duan vd., 2015].

5.1.7. Fotokimyasal Aktivasyon

Sülfat radikali üretimi termal aktivasyon, PMS'nin geçiş metalleri ile aktivasyonu ya da PMS'nin yüksek kuantum verimine sahip fotolizi ile mümkündür [Anipsitakis ve Dionysiou, 2004], [Liang ve Su, 2009]. Organik kirletici içeren çözeltinin ısıtılması sureti ile termal aktivasyonla sülfat radikali üretilir. Fakat bu uygulama hem maliyetlidir hem de mühendislik açısından birçok zorluğa neden olur [Peker, 2020].



6. MATERYAL VE METOD

6.1. Materyal

6.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez oluşturulurken yapılan çalışmalarda kullanılan çeşitli kimyasal malzemelerin isim ve markaları **Tablo 6.1**'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Çalışmada kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasalın		
Adı	Formülü	Markası
Kitosan	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	Sigma Aldrich
Asetik Asit	CH_3COOH	Merck
Sodyum Hidroksit	$NaOH$	Merck
Gluteraldehit	$C_5H_8O_2$	Merck
Demir II Sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck
Demir III Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Merck
Kobalt II Sülfat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck
Bakır II Sülfat	$CuSO_4$	Merck
5-Sulfosalisilik Asit	$C_7H_6O_6S$	Merck
1,10-Fenantrolin	$C_{12}H_8N_2$	Merck
Direct Orange 46 (Sirius Orange K-CF)	$C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$	DyStar
Potasyum peroksimonosülfat	$KHSO_5$	

6.1.2. Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışması esnasında üniversite laboratuvarı bünyesindeki çeşitli cihazlar kullanılmış olup kullanılan cihazların marka/model bilgisi **Tablo 6.2**'de gösterilmiştir.

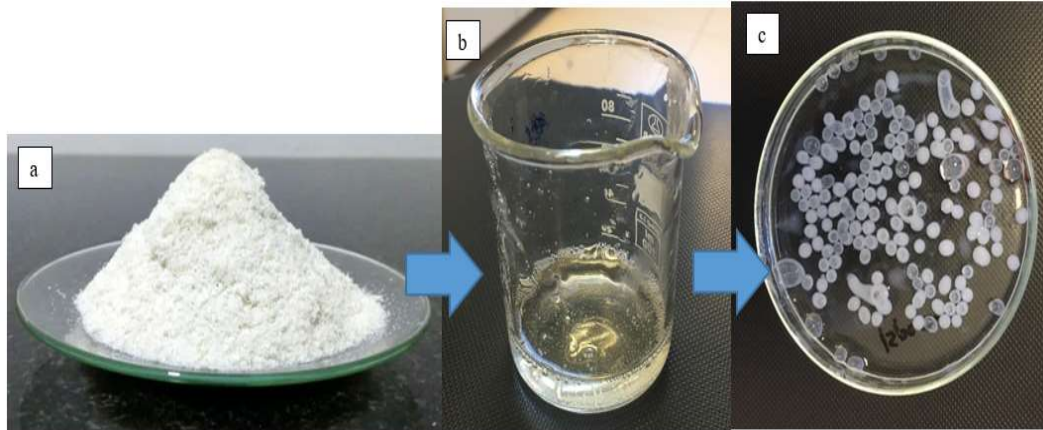
Tablo 6.2: Çalışmada kullanılan cihazların listesi.

Cihazın	
Adı	Marka/Model
Çalkalayıcı	Heidolph Unimax 1010
Spektrofotometre	Hach Lange DR 3800
Karıştırıcı/Isıtıcı	ARE VELP Scientifica
UVA lambası	Horoz
UVA led lambası	Horoz
Etüv	Mikrotest
Hassas terazi	Kern ABJ
Termometre	LYK

6.2. Metod

6.2.1. Kitosan Bilyelerin Hazırlanması

Toz haldeki kitosan (Şekil 6.1-a) maddesini polimer hale getirmek üzere 5 gram kitosan tartılıp hacimce %5'lik 100 mL asetik asit çözeltisine eklendi. Beher içinde hazırlanan bu karışım 400 rpm karıştırma hızı ile 24 saat boyunca çalkalayıcıya bırakıldı (Şekil 6.1-b). Bir gün sonra polimer halde jelleşen kitosan şırınga yardımı ile çekilerek 2M NaOH çözeltisine bilyeler halinde damlatıldı (Şekil 6.1-c). Çözeltiden süzülüp behere alınan bilyelere hacimce %0.1'lik 250 mL gluteraldehit çözeltisi eklendi ve 250 rpm karıştırma hızı ile 24 saat boyunca çalkalayıcıya bırakıldı. Daha sonra süzülen bilyeler pH 8-9 civarına gelene kadar saf su ile yıkandı ve 24 saat 30°C'de kontrollü bir şekilde etüvde kurutuldu.

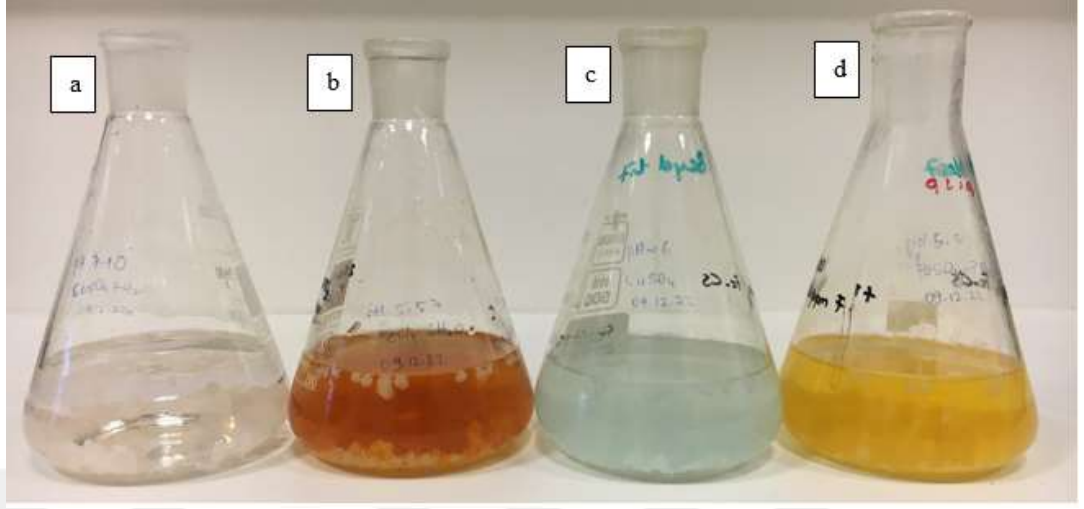


Şekil 6.1: a) Toz haldeki kitosan b)jel kıvamında polimer hale geçen kitosan c)NaOH çözeltisine damlatılarak bilye haline getirilen kitosan.

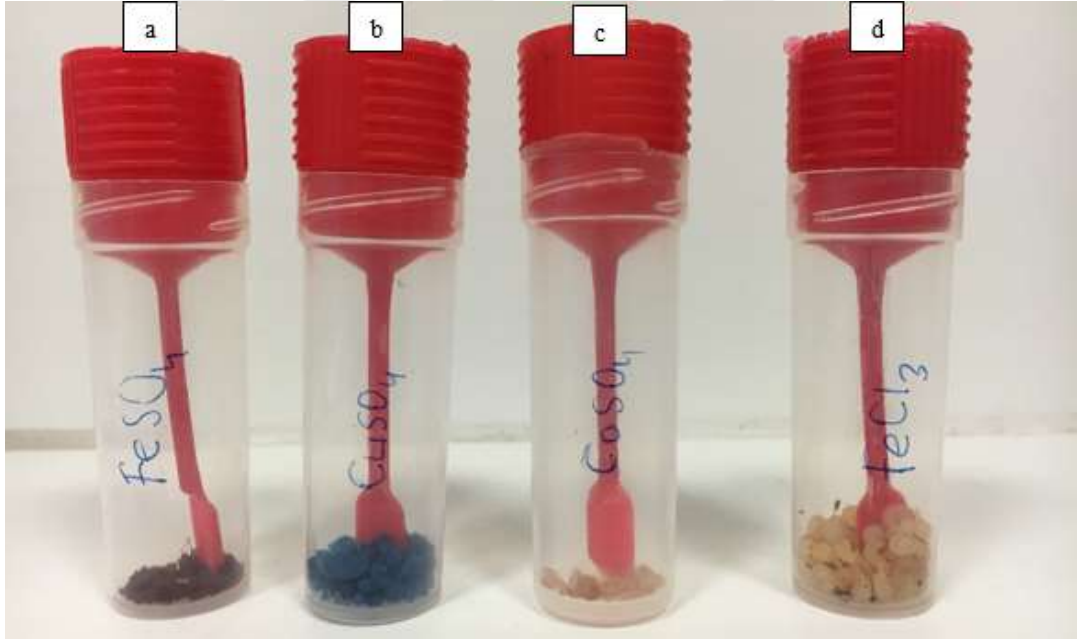
6.2.2. Kitosan Bilyelerin Metal ile Modifiye Edilmesi

Hazırlanan kitosan bilyelere Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} ve Cu^{+2} metallerinin yüklenmesine karar verildi. Bu amaçla 100 ppm ve 250 mL metal çözeltilerini hazırlamak üzere $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $CuSO_4$ bileşikleri kullanıldı. Kurutulan kitosan bilyelerden 10'ar gram 4 kez tartıldı ve ayrı ayrı erlenmeyerlere alınıp her birine 250 mL farklı bir metal çözeltisi eklendi. Hazırlanan karışımlar 250 rpm hızında çalkalayıcıya alınarak 5 saat boyunca adsorpsiyon yapıldı (Şekil 6.2). Çözeltilerinden

süzülen kitosan bilyeler 24 saat 30°C’de kontrollü bir şekilde etüvde kurutuldu (Şekil 6.3).



Şekil 6.2: Metal ile modifiye edilen kitosan bilyelerin adsorpsiyon sonrası görünümü. a) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c) CuSO_4 , d) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Şekil 6.3: Metal modifiyesinden sonra kurutulmuş kitosan bilyeler. a) FeSO_4 , b) CuSO_4 , c) CoSO_4 , d) FeCl_3

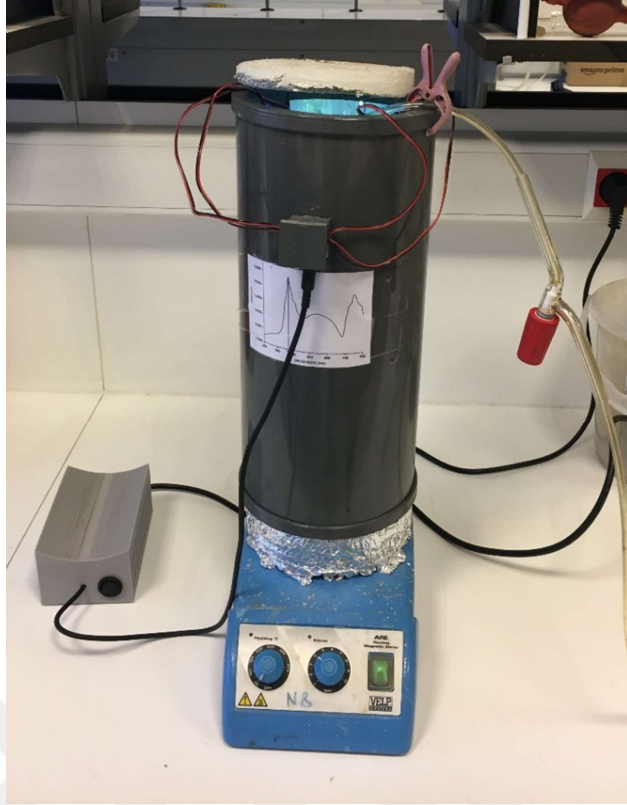
6.2.3. Modifiye Edilen Kitosan Bilyeler ile DO46 Boyar Maddesinin Giderilmesi

İlk olarak hazırlanan 20 ppm 250 mL DO46 boyar maddesinin PMS ile giderimini gözlemlemek adına 120 dakika boyunca çözelti 30-40°C aralığında tutularak 10mM

PMS ile karıştırıldı (Şekil 6.4). Daha sonra aynı düzeneğe UVA led ışık bağlanarak deney tekrarlandı (Şekil 6.5). Ardından kitosan bilyelerin katalizör olarak kullanılması için düzenek hazırlandı.



Şekil 6.4: Katalitik oksidasyon düzeneği.



Şekil 6.5: Fotokatalitik oksidasyon düzeneği.

Öncelikle Fe^{+2} yüklü bilyelerden 1 g/L ve 10 mM PMS tartıldı. 250 mL 20 ppm boyar madde çözeltisine katalizörler eklenip ilk 15 dakika adsorpsiyon seviyesi gözlemlendi. 15 dakikanın sonunda çözeltiliye PMS ilave edilip UVA led lambası bağlandı ve hava beslemesi yapıldı, belirli aralıklarla numuneler alınıp 120 dk. sonunda deney tamamlandı. Alınan numunelerde partiküller gözlemlendiği için öncelikle santrifüjde çöktürme yapılarak spektrofotometre ölçümü ile konsantrasyonlar hesaplandı. Aynı işlemler 20 ppm 250 mL boyar madde çözeltisi, 1 g/L katalizör, 10 mM PMS, UVA led ışık ve hava besleme dâhil olmak üzere hazırlanan dört tür metal yüklü kitosan bilye katalizörleri için tekrarlandı.

Daha sonra giderim verimlerinin yüksek olmasından dolayı ışık kullanmadan da kabul edilebilir giderim sağlanıp sağlanamayacağını gözlemlemek amacıyla 250 mL 20 ppm boyar madde çözeltisi, 1 g/L katalizör ve 10 mM PMS ile tüm katalizörler kullanılarak deneyler tekrarlandı ve giderim verimleri hesaplandı.

Ardından giderim verimi yüksek olan $CoSO_4$ ve $FeCl_3$ yüklü kitosan bilye katalizörleri için boyar madde konsantrasyonu 20 ppm'den 50 ppm'e çıkarılarak aynı deneyler tekrarlandı. Daha sonra yüksek verim gözlenen $CoSO_4$ yüklü bilyeler için DO46 konsantrasyonu 50 ppm'de sabit tutulup PMS konsantrasyonu 5 mM'a düşürülerek

optimum katalizör miktarına karar vermek adına deneyler 1 g/L, 0.5 g/L, 0.25 g/L ve 0.125 g/L oranları ile tekrarlandı. Kaydedilen sonuçlara göre 0.125 g/L katalizör miktarının optimum olduğuna karar verildi.

Sonraki aşamada optimum PMS miktarına karar vermek adına aynı deney CoSO_4 katalizörler ile 50 ppm DO46, 0.125 g/L katalizör ve sırasıyla 10 mM, 2 mM ve 1 mM PMS kullanılarak tekrarlandı. Deneyler sonucunda elde edilen verilere göre 1 mM PMS miktarının yeterli giderimi sağladığı gözlemlendi.

Optimum değerler kararlaştırıldıktan sonra boyar madde konsantrasyonu 100 ppm'e yükselttilerek 0.125 g/L CoSO_4 ve 1 mM PMS ile önce ışıksız olarak daha sonra UVA ışık kullanılarak tekrarlandı.

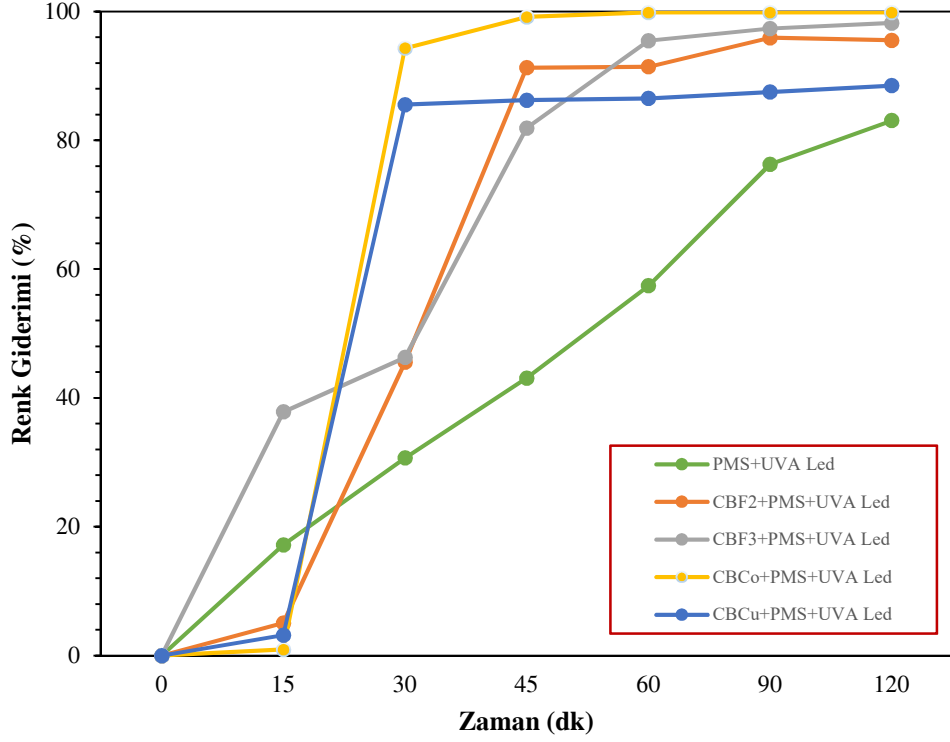


7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan kitosan bilyeler ile boyar madde gideriminin sonuçları spektrofotometre cihazı kullanılarak analiz edildi. Bundan sonraki aşamada bu analizlerin sonuçları grafikler üzerinden incelenecektir.

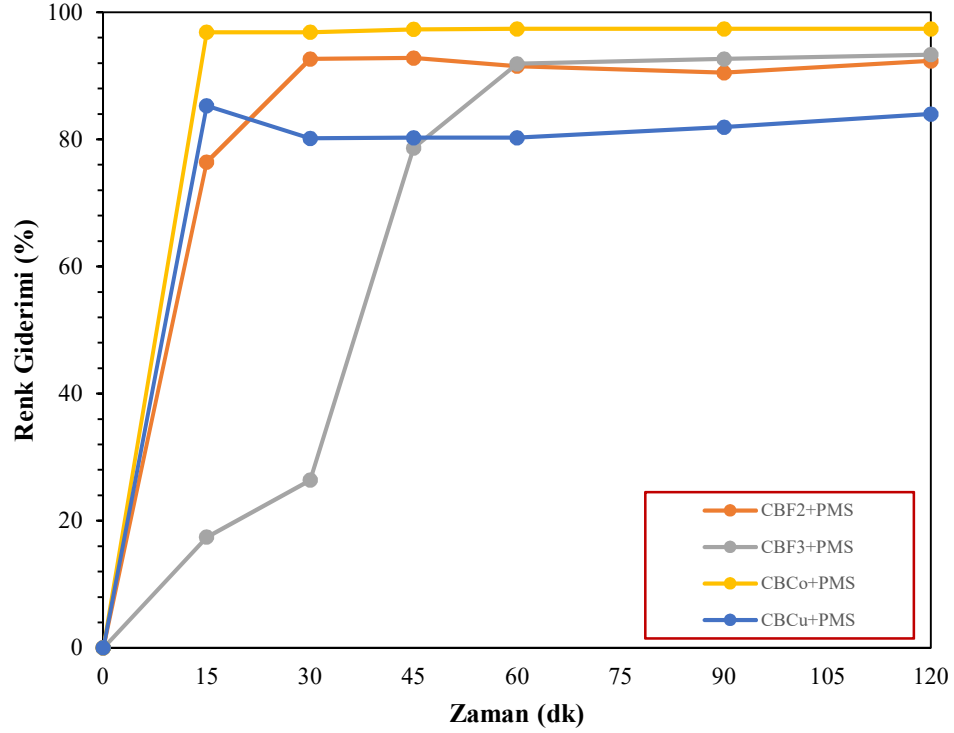
7.1. Katalizörlere Yüklenen Metallerin Giderime Etkisi

Fotokatalitik oksidasyon prosesi ile renk giderim verimi: Katalizör etkisini araştırmak için her bir katalizörden 1 g/L olacak şekilde, 10 mM PMS ve 20 mg/L boyar madde konsantrasyonu ile çalışmalar yapılmıştır. Renk giderim veriminde en iyi sonucun elde edildiği katalizör kullanılarak, ışığın etkisi, boya konsantrasyonunun etkisi (20, 50 ve 100 mg/L), katalizör konsantrasyonunun etkisi (1, 0.5, 0.25 ve 0.125 g/L) ve PMS oksidanının etkisi (1, 2, 5 ve 10 mM) araştırılmıştır. Spektrofotometre ile boya konsantrasyonu takip edilerek, boyar madde/renk giderim verimi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde CBCo katalizörü ile maksimum renk giderim verimi elde edildiği görülmüştür (Şekil 7.1). Bunun sebebi, Co metali PMS oksidantının etkileşimi sonrası oluşan $SO_4^- \cdot$ radikalidir. Yun ve arkadaşları [2019] parasetamol ilaç etken maddesinin gideriminde kobalt iyonunun (Co^{+2}) PMS ile birlikte kullandıkları zaman Co^{+2} 'nin katalitik oksidasyon prosesine katkı sağladığını tespit etmişlerdir [Yun vd., 2019].



Şekil 7.1: Geliştirilen katalizörlerin fotokatalitik oksidasyon prosesinde renk giderimine etkisi (20 mg/L boyar madde + 1 g/L Katalizör + 10 mM PMS + UVA led).

Katalitik oksidasyon prosesi ile renk giderim verimi: **Şekil 7.2**'de görüldüğü üzere, 120 dakika sonunda CBF3'ün bulunduğu beherdeki giderim verimi %93'ü geçerken, CBCo katalizörleri %97,40 giderim verimi ile ışıksız ortamda da umut vadetmeyi sürdürdü. Bu sebeple, sonraki aşamalarda bu iki (CBF3 ve CBCo) katalizörün kullanılmasına karar verildi.



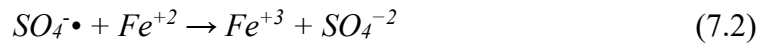
Şekil 7.2: Geliştirilen katalizörlerin katalitik oksidasyon prosesinde renk giderimine etkisi (20 mg/L boyar madde + 1 g/L Katalizör + 10 mM PMS).

7.2. Katalitik Oksidasyon Prosesinde Boyar Madde Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi

Boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L'e yükseltirirken, PMS ise yarı yarıya azaltıldı. Bunun sonucunda, CBF3 beklenen giderim verimini karşılamazken, CBCo yine %98'in üzerine çıkarak bu yöntemde kullanılacak optimum katalizör olma özelliği gösterdi. Bunun sebebi, Eşitlik 7.1'de gösterildiği gibi reaksiyon sırasındaki ısı sebebiyle $SO_4^{\cdot-}$ radikalinin yanı sıra $\cdot OH$ radikali de oluşmaktadır.

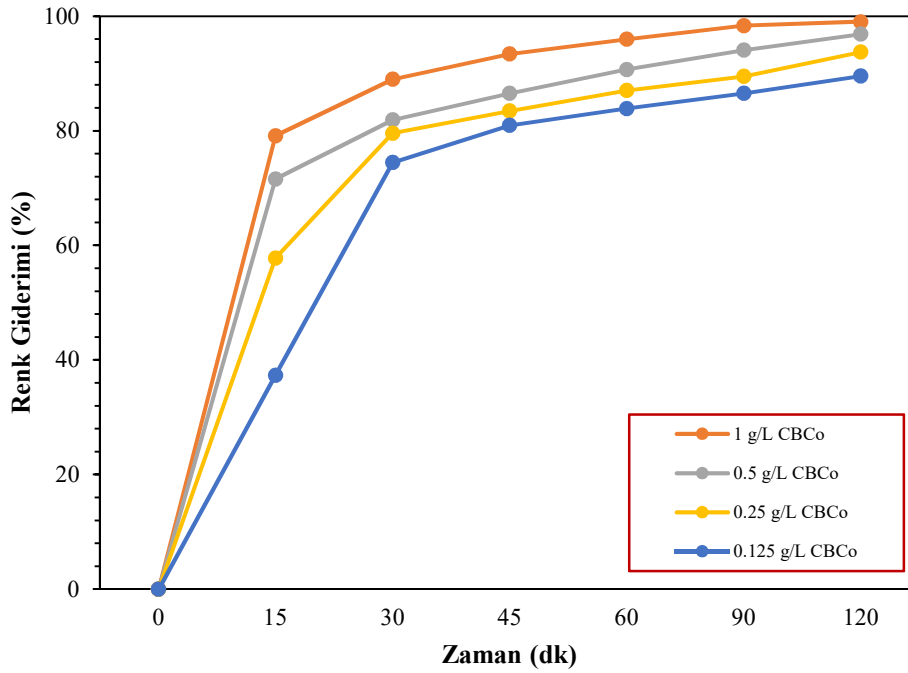
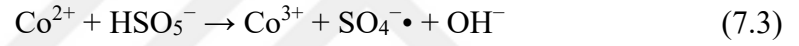


Ortamdaki Fe^{+3} iyonu, $\cdot OH$ radikali ile reaksiyona girerek Fenton benzeri reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu sırada oluşan Fe^{+2} iyonu da Eşitlik 7.2'de gösterildiği gibi ortamda bulunan $SO_4^{\cdot-}$ radikalini sönmülemektedir [Xia vd., 2020].



7.3. Katalizör Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi

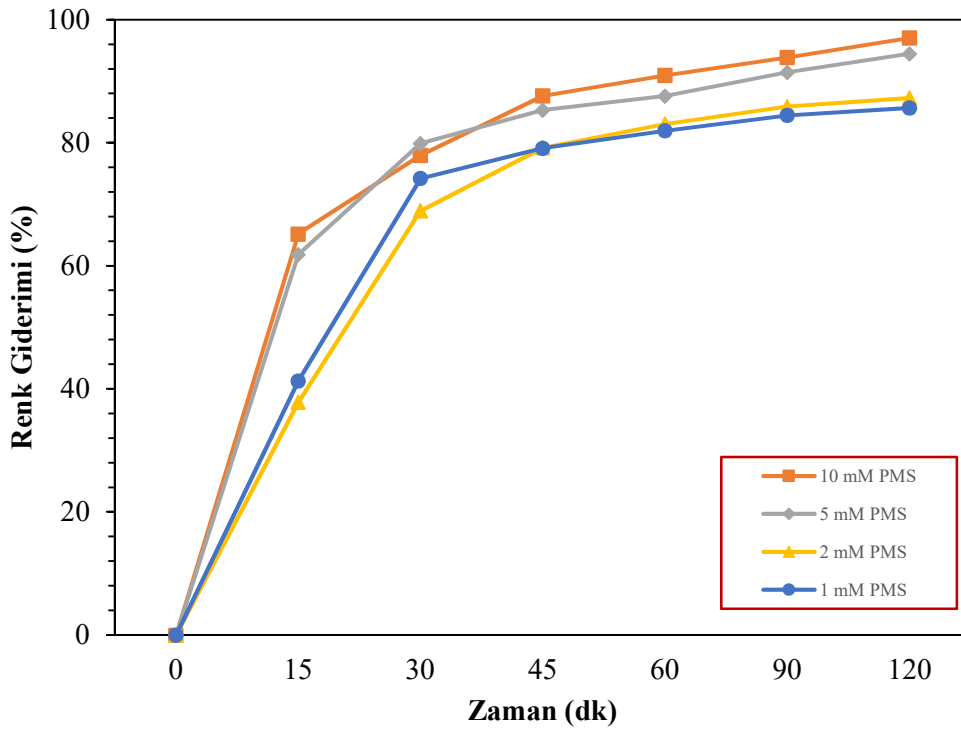
Şekil 7.3'te görüldüğü gibi, deneylerde kullanılacak optimum katalizör miktarına karar vermek için sırasıyla 1, 0.5, 0.25 ve 0.125 g/L CBCo katalizörü kullanılmıştır. Katalizör dozaj miktarının azalması ile renk giderim veriminde de azalma görülmüştür. 120 dakikanın sonunda, 1g/L katalizör kullanılarak %99 renk giderim verimi elde edilmiş olsa da 0.125 g/L katalizör ile yapılan deneyin giderim verimi yaklaşık %90 olarak izlenmiştir. Bunun sebebi, daha önce de bahsedildiği üzere Co-PMS etkileşimidir. Katalizör dozajının azalmasıyla ortamdaki kobalt miktarı azalmakta ve buna bağlı olarak Eşitlik 7.3'te de gösterildiği üzere $SO_4^{\cdot-}$ radikali konsantrasyonunda bir azalma söz konusu olmaktadır [Hu ve Long, 2016]. Ancak, fazla katalizör kullanımının önüne geçmek adına optimum katalizör miktarı 0.125 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.3: CBCo katalizör konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (50 mg/L boyar madde + 5 mM PMS).

7.4. Katalitik Oksidasyon Prosesinde PMS Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi

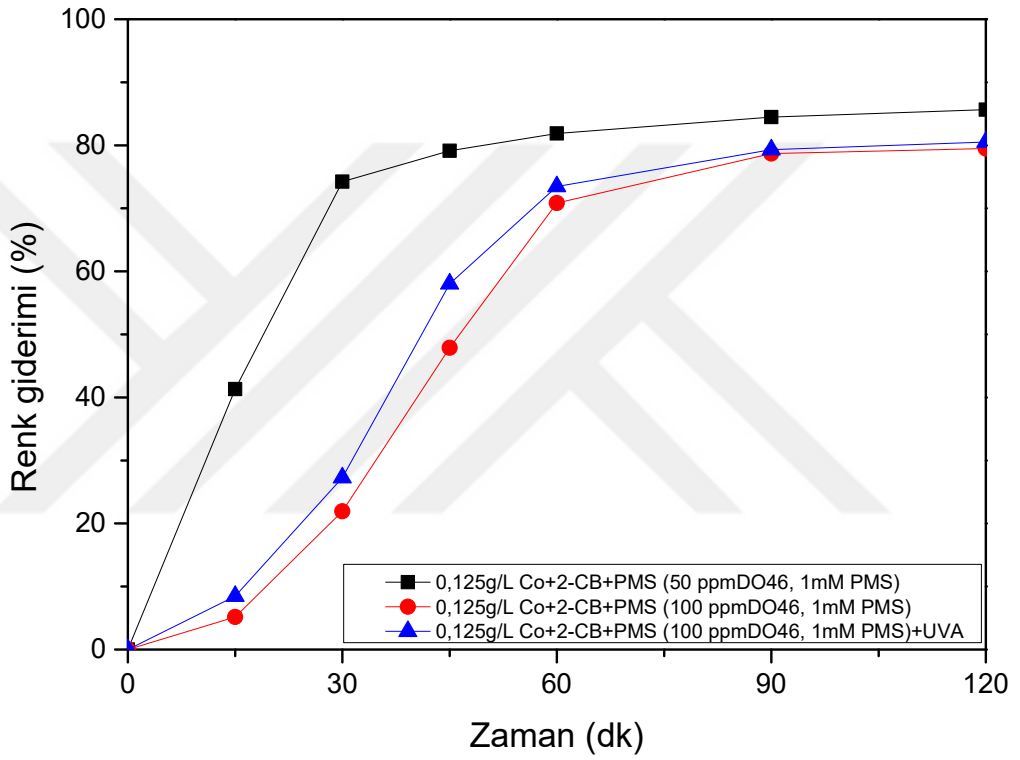
Daha sonra belirlenen katalizör miktarı ile optimum PMS miktarını kararlaştırmak adına yeni deneyler yapıldı. Şekil 7.4'te görülen sonuç verileri değerlendirildiğinde, 1 mM PMS konsantrasyonu ile yapılan çalışmada giderim veriminin %85'in üzerine çıktığı görüldü. Bu oran hem kabul edilebilir bir sonuç olduğundan hem de kaynak kullanımını en aza indirdiğinden 1 mM PMS konsantrasyonunun optimum olduğuna karar verildi.



Şekil 7.4: PMS konsantrasyonunun renk giderimine etkisi (50 mg/L boyar madde + 0.125 g/L CBCo).

Boyar maddelerin giderilmesi için uygulanan bu yöntemde optimum katalizör ve PMS miktarlarına karar verildikten sonra boyar madde konsantrasyonu yükseldiğinde kabul edilebilir sonuçlara ulaşıp ulaşılamayacağını denemek için boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L'e yükseltildi. Optimum katalizör miktarı (0.125 g/L) ve PMS miktarı (1 mM) ile 50 mg/L boyar maddesinin giderim verimi daha önce çalışılmıştı. Aynı koşullarda 100 mg/L boyar madde ile de çalışıldı ve Şekil 7.5'te sonuçlar karşılaştırıldı. Verimde bir miktar düşme gözlemlense de %79.46 gibi kabul

edilebilir bir giderim sağlandı. Böylece optimum şartlardaki çalışmanın yüksek konsantrasyonda da umut vadettiği gözlemlenirken, deney düzeneğinin katalitikten fotokatalitiğe dönmesinin aynı şartlar altındaki 100 mg/L boyar maddesinin gideriminde daha yüksek verim sağlayıp sağlamayacağı da çalışıldı. Bu aşamada %81.13 giderim verimi elde edilmiş olup sonuçlar Şekil 7.5'te karşılaştırıldı; ışık varlığında anlamlı bir giderim artışı olmadığı, bu sebeple katalitik oksidasyonun daha az kaynakla daha kabul edilebilir bir giderim prosesi olduğu görüldü.



Şekil 7.5: Optimum proses şartlarında renk giderim çalışması sonuçları.

8. SONUÇ

Bu çalışmada, doğal katalizörler kullanarak ve kaynak tüketimini minimize ederek yüksek verimli bir boyar madde giderim süreci geliştirmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda elde edilen sonuçlar her aşamada değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir. İlk aşamada, literatür taraması sonucunda kitosan bilyelerine yüklenmesi için en yüksek verim sağlayan metaller belirlenmiş ve bu metallerle hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik yöntemle boyar madde giderim performansları karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda CBF2, CBF3 ve CBCo katalizörlerinin umut vadettiği görülmüş; ancak ışıksız ortamda gerçekleştirilen testlerde yalnızca CBF3 ve CBCo katalizörlerinin etkin olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın temel hedeflerinden biri olan PMS tüketimini azaltarak daha yüksek boyar madde konsantrasyonlarında etkin giderim sağlamak amacıyla sonraki aşamada boyar madde konsantrasyonu artırılırken PMS miktarı yarıya düşürülmüştür. Bu süreçte yapılan deneyler, CBCo katalizörünün en yüksek verimi sağladığını göstermiştir. Öyle ki, bu katalizör, artan boya konsantrasyonu ve azaltılmış PMS miktarına rağmen %98'in üzerinde giderim başarısı göstermiştir.

Devam eden çalışmalarda, minimum kaynak kullanımıyla optimum katalizör ve PMS miktarlarını belirlemek amacıyla ek deneyler gerçekleştirilmiş ve farklı koşullarda giderim verimleri incelenmiştir. Özellikle, artırılmış konsantrasyon seviyelerinde hem ışıklı hem de ışıksız ortamdaki performanslar karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler, Co^{2+} ile yüklenmiş kitosan bilyelerinin ışıksız ortamda dahi yüksek giderim sağlayan etkili bir katalizör olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, bu çalışma, kobalt yüklü kitosan bilyelerinin sürdürülebilir ve çevre dostu bir fotokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu katalizör, boyar madde içeren atıksuların arıtımında kimyasal tüketimini azaltarak yüksek verimli bir alternatif sunmakta ve endüstriyel uygulamalar için potansiyel taşımaktadır.

Gelecek çalışmalar için aşağıdaki öneriler değerlendirilebilir:

Katalizör Stabilitesi ve Yeniden Kullanımı: CBCo katalizörünün uzun vadeli stabilitesi ve yeniden kullanım potansiyeli incelenebilir. Birden fazla kullanım sonrası katalizör performansındaki değişimler araştırılabilir. **Gerçek Atık Sular Üzerinde Testler:** Çalışma, farklı tekstil fabrikalarından alınan gerçek atık su numuneleri ile

genişletilerek katalizörün farklı boya türleri ve kompleks matrikslerdeki etkinliği değerlendirilebilir. Ağır metal içeren atık sulara uygulanabilirliği incelenebilir.

Mekanik ve Kimyasal Modifikasyonlar: Kitosan bilyelerinin fiziksel veya kimyasal modifikasyonları yapılarak katalizörün dayanıklılığı ve performansı artırılabilir. Farklı destek malzemeleri (örneğin karbon bazlı malzemeler) ile hibrit katalizörler geliştirilebilir.

Farklı Oksidanlar ile Karşılaştırma: Peroksimonosülfat (PMS) yerine hidrojen peroksit (H_2O_2) veya persülfat gibi alternatif oksidanlar kullanılarak verim karşılaştırmaları yapılabilir. **Reaksiyon Mekanizmasının Derinlemesine İncelenmesi:** Serbest radikal mekanizması detaylı kinetik modelleme ile analiz edilebilir. Ara ürünler ve yan reaksiyonlar belirlenerek prosesin çevresel etkileri değerlendirilebilir.

Farklı Işık Kaynaklarının Etkinliği: Güneş ışığı altında katalizörün performansı test edilerek enerji tüketimi açısından sürdürülebilirliği artırılabilir. Farklı dalga boylarındaki ışık kaynaklarının (örneğin görünür ışık, UV-C) etkileri incelenebilir.

Ekonomik ve Çevresel Değerlendirme: Katalizör üretim maliyetleri hesaplanarak büyük ölçekli uygulamalar için ekonomik analiz yapılabilir. Yaşam döngüsü analizi (LCA) ile sürecin çevresel etkileri değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Akkaya G., Uzun İ., Güzel F., (2005), “Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin”, *Dyes and Pigments*, 1-10.
- Albadarin A. B., Collins M. N., Naushed M., Shirazian S., Walker G., Mangwandi C., (2017), “Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue”, *Chemical Engineering Journal*, 307: 264-272.
- Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C. T., (2004), “Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A review”, *Global Nest*, 6, 3,221-229.
- Ameta S., (2018), “Advanced Oxidation Processes For Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology”, Academic Press.
- Anipsitakis G.P., Dionysiou D.D., (2004), “Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants”, *Environmental Science and Technology*, 38, 3705-12.
- Arslan-Alaton İ., Teksoy S., (2007), “Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton’s reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity”, *Dyes and Pigments*, 73, 31-39.
- Atalı Ş.G., (2020), “Boyar Maddelerin Granüler Titanyum Dioksit Kullanılarak Fotokatalitik Gideriminin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi*.
- Bejarano-Perez N. J., Suarez-Herrera M. F., (2007), “Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 589–595.
- Bekci Z., Özveri C., Seki Y., Yurdakoç K., (2008), “Sorption of malachite green on chitosan bead”, *J. Hazard Mater*, 154(1-3): 254-261.
- Bigda R.J., (1995), “Consider Fenton’s chemistry for wastewater treatment”, *Chem. Eng. Prog.* 91, 62–66.
- Biswas S., Rashid T. U., Debnath T., Haque P., Rahman M. M., (2020), “Application of Chitosan-Clay Biocomposite Beads for Removal of Heavy Metal and Dye from Industrial Effluent”, *Journal of Composites Science*, 4 (1), 16.
- Carliell C.M., Barclay S.J., Buckley C.A., (1996), “Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full scale trials”, *Water S.A.* 22, 225–233.
- Carneiro P. A., Nogueira R. F. P., Zanoni M. V. B., (2007), “Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation”, *Dyes and Pigments*, 74, 127-132.

Ceylan E., Başaran Dindaş G., Bektaş N., Yatmaz H.C., (2022), “The effect of iron-loaded chitosan on the removal of Reactive Orange 16 dye”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37:3.

Chang D. J., Chen I. P., Chen M. T., Lin S. S., (2003), “Wet air oxidation of a reactive dye solution using CoAlPO₄-5 and CeO₂ catalysts”, *Chemosphere* 52, 943–949.

Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N.P., Coz A., Kalogerakis N., Mantzavinou D., (2006), “Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents”, *Journal of Hazardous Materials B137*, 998–1007.

Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N.P., Coz A., Kalogerakis N., Mantzavinou D., (2006), “Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents”, *Journal of Hazardous Materials B137*, 998–1007.

Cho J., Heuzey M.C., Begin A., Carreau P.J., (2006), “Viscoelastic properties of chitosan solutions: effect of concentration and ionic strength”, *J. Food Eng.* 74, 500–515.

Christie R., (2001), “Colour Chemistry”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.

Croisier F., Jérôme C., (2013), “Chitosan-based biomaterials for tissue engineering”, *European Polymer Journal*, 49(4): 780-792.

Cundy A.B., Hopkinson L., Whitby R.L.D., (2008), “Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review”, *Science Total Environmental*. 400, 42–51.

Çetinkaya H., (2022), “Kitosan-Borik Asit Kompoziti İle Atıksulardan Eritrosin B Boyasının Giderilmesi: Deneysel ve Teorik Çalışmalar”, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., (2004), “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162, 317–322.

Demeestere K., Dewulf J., Witte B., Langenhove H. V., (2005), “Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways”, *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 93–106.

Demir A., Öktem T., Seventekin N., (2008), “Kitosanın tekstil sanayinde antimikrobiyal madde olarak kullanımının araştırılması”, *Tekstil ve konfeksiyon*, 9.

Devi P., Das U., Dalai A.K., (2016), “In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and PS treatments in wastewater systems”, *Science Total Environmental*, 571, 643–657.

Dos Santos A.B., Cervantes F.J., Van Lier J.B., (2007), "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", *Biosource Technology*, 98, 2369–2385.

Duan X., Sun H., Kang J., Wang Y., Indrawirawan S., Wang, S., (2015), "Insights into heterogeneous catalysis of PS activation on dimensional structured nanocarbons", *Acs Catal* 5, 4629–4636.

Duman S.S., Şenel S., (2004), "Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları", *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), 62-72.

El Harfi S., El Harfi, A., (2017), "Classifications, properties and applications of textile dyes: A review", *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 311- 320.

Elibol M., (2008), "Kabuklu Katı deniz ürünleri artıklarından kitin, kitosan ve türevlerinin üretimi", TÜBİTAK Proje No: 106M241.

EPA, (1998), "Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes", USA.

Ghanbari F., Moradi M., (2017), "Application of PMS and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review", *Chem. Eng. J.* 310, 41–62.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation", *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352.

Gottardi G., Galli E., (1985), "Mineral and Rocks Natural Zeolites", Springer Verlag, 1-16.

Haripriyan U., Gopinath K. P., Arun J., (2022), "Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review", *Mater. Lett.*, 312: 131670.

Hernandez-Rodriguez M.J., Fernandez-Rodriguez C., Dona-Rodriguez J.M., Gonzalez Diaz O.M., Zerbani D., Pena J.P., (2014), "Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2/1, 163-171.

Hori H., Nagaoka Y., Murayama M., Kutsuna S., (2008), "Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water", *Environ. Sci. Technol.* 42, 7438–7443.

Hu P., Long M., (2016), "Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications", *Appl. Catal. B* 181, 103–117.

Hu C., Yu J. C., Hao Z., Wong P. K., (2003), "Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 47–55.

Huang Y. H., Tsai S. T., Huang Y. F., Chen C. Y., (2007), "Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system", *Journal of Hazardous Materials* 140, 382–388.

Jain R., Mathur M., Sikarwar S., Mittal A., (2007), "Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments", *Journal of Environmental Management*, C 85, 956-964.

Jia L., Liu W., Cao J., Wu Z., Yang C., (2020), "Modified multi-walled carbon nanotubes assisted from fractionation for effective removal of acid orange 7 from the dyestuff wastewater", *Journal of Environmental Management* V.262, 110260.

Johnson R.L., Tratnyek P.G., Johnson R.O., (2008), "PS persistence under thermal activation conditions", *Environ. Sci. Technol.* 42, 9350–9356.

Kang S.F., Liao C.H., Hung H.P., (1999), "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions", *Journal of Hazardous Materials*, B65, 317–333.

Karabayır E., (2011), "Tekstil Boyar Maddelerinin Elektrokoagülasyon İle Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Karaton Kuzgun N., Gürel İnanlı A., (2012), "Kitosan Üretimi ve Özellikleri İle Kitosanın Kullanım Alanları", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (2): 16-21, 6.

Karthikeyan S., Boopathy R., Sekaran G., (2015), "In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater", *J. Colloid Interface Sci.* 448, 163–174.

Keharia H., Madamwar D., (2003), "Bioremediation concepts for treatment of dye containing wastewater: a review", *Indian Journal of Experimental Biology* 41(9):1068-75.

Khedr S. A., Shouman M. A., Attia A. A., (2012), "Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin", 3(1): 507-519.

Kıran Ö.E., Çömlekçioğlu U., Dostbil N., (2006), "Bazı Mikrobiyal Enzimler ve Endüstrideki Kullanım Alanları", *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9.

Kim SK, Rajapakse N., (2005), "Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review", *Advances in Enzyme Research*, Vol.9 No.1, 62, 357.

Kim T. H., Park C., Kim S., (2005), "Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration", *Journal of Cleaner Production* 13, 779-786.

Kobya M., Can O.T., Bayramoglu M., (2003), "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Journal of Hazardous Materials* B100, 163–178.

Kornaros M., Lyberatos G., (2006), "Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter", *Journal of Hazardous Materials* 136, 95-102.

Kubiak-Wójcicka K, Machula S, (2020), "Influence of Climate Changes on the State of Water Resources in Poland and Their Usage", *Journal of Geoscience*, 10, 312, 21.

Kumar M.N.V.R., (2000), "A review of chitin and chitosan application", *React. Funct. Polym.* 46, 1-27.

Kuşvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O. M., Yavuz H. I., Erbatur O., (2004), "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials B109*, 85–93.

Kuzgun N.K., İnanlı A.G., (2013), "Kitosan Üretimi ve Özellikleri İle Kitosanın Kullanım Alanları", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6, 16.

Lathasree S., Rao A. N., SivaSankar B., Sadasivam V., Rengaraj K., (2004), "Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 101–105.

Liang C, Su H.W., (2009), "Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5558-62.

Lifka J., Ondruschka B., Hofmann, J., (2003), "The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: aquasonolysis – a review", *Eng. Life Sci.* 3, 253–262.

Lin S.H., Peng C.F., (1994), "Treatment of textile wastewater by electrochemical method", *Water Res.* 28, 277–282.

Liu J., Zhou J., Ding Z., Zhao Z., Xu X., Fang Z., (2017), "Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe₃O₄ for degradation of azo dye", *Ultrason Sonochem.* 34, 953–959.

Liu Q., Yang B., Zhang L., Huang R., (2015), "Adsorption of an anionic azo dye by crosslinked chitosan/bentonite composite", *Int. J. Biol. Macromol.* 72, 1129–1135.

Lucas M.S., Peres J.A., (2007), "Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes", *Dyes and Pigments* 74, 622-629.

Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., (2010), "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation", *Ultrason Sonochem.* 17, 990–1003.

Manu B., Chaudhari S., (2002), "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, 82, 225-31.

Matzek L.W., Carter K.E., (2016), "Activated PS for organic chemical degradation: a review", *Chemosphere* 151, 178–188.

Mehmood M.A., Latif M., Hafeez F.Y., (2012), "Heterologous expression and characterization of an antifungal chitinase Chi39 from *Bacillus thuringiensis* serovar konkukian", *Pakistan Journal of Life and Social Sciences*, 10,116.

Meyer U., (1981), "Biodegradation of synthetic organic colorants, In *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*", FEMS Symposium,12, 371-378 Academic Press, New York.

Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., (1996), "Electrochemical treatment of textile wastewater", *Water Sci Technol* 34,17-24.

Noorjahan M., Reddy M. P., Kumari V. D., Lavédrine B., Boule P., Subrahmanyam M., (2003), "Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 179-187.

Nunez L., Garcia-Hortal J.A., Torrades F., (2007), "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes", *Dyes and Pigments*, 75, 647-652.

Okello C, Tomasello B, Greggio N, Wambiji N, Antonellini M, (2015), "Impact of Population Growth and Climate Change on the Freshwater Resources of Lamu Island, Kenya", *Water dergisi*, 7, 1264-1290, 27.

Okitsu K., Kawasaki K., Nanzai B., Takenaka N., Bandow, H., (2008), "Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water", *Chemosphere*, 71, 36-42.

Oktav Bulut M, Elibüyük U, (2017), "Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi", *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 213-219, 7.

Osifo P.O., (2007), "The Use of Chitosan Beads for the Adsorption and Regeneration of Heavy Metals", *Doktora Tezi*, North-West University.

Pal P., Pal A., Nakashima K., Yadav B. K., (2021), "Applications of chitosan in environmental remediation: A review", *Chemosphere*, 266: 128934.

Panizza M., Cerisola G., (2001), "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent", *Wat. Res.* 35, 3987-3992

Papadopoulos A.E., Fatta D., Loizidou M., (2007), "Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load", *Journal of Hazardous Materials* 146, 558-563.

Peker M., (2020), "Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Peroksimonosülfat Oksidasyon Prosesi İle Arıtımı", *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.

Peker İ., Oktar F., Eroğlu M., Morkoç E., (2006), "Kerevit kabuklarından kitin üretilmesi ve kesilmiş sütün suyundan laktoz izolasyonu işleminde kullanılması", TÜBİTAK Proje No: 104M017.

Perez M., Torrades F., Domenech X., Peral J., (2002), "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents", *Water Research*, 36, 2703-2710.

Polat H., (2008), "Kitin ve Kitosan biyosorbentlerinin pembe karides (*parapenaeus longirostris*) kabuk atıklarından sentezlenmesi karakterizasyonu ve karşılaştırmalı zehirli metal adsorpsiyon çalışmaları", TÜBİTAK Proje No: 106T111.

Ranganathan K., Karunagaran K., Sharma, D.C., (2007), "Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis - Case studies", *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 306-318.

Rastogi A., Al-Abed S.R., Dionysiou D.D., (2009), "Sulfate radical-based ferrous-PMS oxidative system for PCBs degradation in aqueous and ediment systems", *Appl. Catal. B* 85, 171-179.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R., Cater S. R., (1997), "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", *Water Resources* 31, 787-798.

Saheed I. O., Da Oh W., Suah F. B. M., (2021), "Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review", *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124889.

Salehi M., Hashemipour H., Mirzaee M., (2012), "Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue With TiO₂ Nanopowder", *American Journal of Environmental Engineering*, 2(1), 1-7.

<http://www.answers.com/topic/diazotization?cat=technology>. Erişim Tarihi: 11.10.2024.

Shahidi F, Arachchi J.K.V, Jeon Y.J, (1999), "Food Applications of chitin and chitosans", *Trends in Food Science & Technology*, 37-51.

Shamraiz U., Hussain R. A., Badshah A., Raza B., Saba S., (2016), "Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 159, pp. 33-41.

Sharma J., Mishra I. M., Dionysiou D. D., Kumar V., (2015), "Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway", *Chemical Engineering Journal*, 276, 193-204.

Sharma K.P., Sharma S., Sharma S., Singh P.K., Kumar S., Grover R., Sharma P.K., (2007), "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests", *Chemosphere*, 69, 48-54.

Shu H. Y., Chang M. C., Hsieh W. P., (2006), "Remedy of dye manufacturing process effluent by UV/H₂O₂ process", *Journal of Hazardous Materials B* 128, 60-66.

Slokar Y. M., Marechal A. M. L., (1998), "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.

- Söğüt O. Ö., Akgün M., (2007), "Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor", *J. of Supercritical Fluids* 43, 106–111.
- Staelin J., Hoigné J., (1985), "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction", *Environmental Science and Technology* 19, 1206-1213.
- Strickland A. F., Perkins W. S., (1995), "Decoloration of continuous dyeing wastewater by ozonation", *Textile Chemist and Colorist*, 27, 11.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, (2004), 25687 Nolu Resmî Gazete, Türkiye.
- Swaminathan K., Pachhade K., Sandhya S., (2005), "Decomposition of a dye intermediate, (H-acid) 1 amino-8-naphthol-3,6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation", *Desalination* 186, 155–164.
- Tao P, Wang X, Zhao Q, Guo H, Liu L, Qi X, Cui W, (2023), "Framework Ti-rich titanium silicalite-1 zeolite nanoplates for enhanced photocatalytic H₂ production from CH₃OH", *Applied Catalysis B: Environmental*, 122392.
- Tav A, (2019), "Karides Kabuklarından Farklı Yöntemler ile Kitosan Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi.
- Tezcanlı-Guyer G., İnce N.H., (2003), "Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 235–240.
- Tizaoui C., <http://www.staff.brad.ac.uk/ctizaoui/AOPs.html#o3h2o2>. Erişim Tarihi: 15.07.2024.
- Uçkan M.S., (2022), "Persülfat ve Peroksimonosülfat Oksidasyonu İle Kentsel Atıksuların Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.
- Uslu I., Celikkan H., Atakol O., Aksu M.L., (2008), "Preparation of PVA/chitosan doped with boron composite fibers and their characterization", *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 117–122.
- Uzun I, Guzel F., (2005), "Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution", *J Hazard Mater*, 118-141.
- Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V., (2002), "Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation", *Water Research* 36, 3517–3522.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P.K., Zorpas A.A., (2000), "Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater", *Waste Manage* 20, 569-574.
- Voyksner R. D., Straub R., Keever J. T., Freeman H. S., Hsu W. N., (1993), "Determination of aromatic amines originating from azo dyes by chemical reduction

combined with liquid chromatography/mass spectrometry”, *Environ. Sci. Technol* 27, 1665-1672.

Waldemer R.H., Tratnyek P.G., Johnson R.L., Nurmi J.T., (2007), “Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products”, *Environ. Sci. Technol.* 41, 1010–1015.

Wang Q., Yang Z., (2016), “Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China”, *Environmental Pollution*, C 218, 358-365.

Weisburger J.H., (2002), “Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health”, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, C 506, 9-20.

Welham A., (2000), “The theory of dyeing (and the secret of life)”, *J. Soc. Dyers Colour*, 116, 140–143.

Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q., Jiang J., Zhang G., Zhao Q., (2020), “A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism”, *Front. Chem.* 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>.

Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu, Z.F., (2012), “Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review”, *Sci. Total Environ.* 424, 1–10.

Yen C.H., Chen K.F., Kao C.M., Liang S.H., Chen T.Y., (2011), “Application of PS to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants”, *J. Hazard. Mater.* 186, 2097–2102.

Yılmaz E., Tekinay A.A., Çevik N., (2006), “Deniz ürünleri kaynaklı fonksiyonel gıda maddeleri”, *Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 23(1/1): 523-527.

Yun W. C., Lin K. Y. A., Tong W. C., Lin Y. F., Du Y., (2019), “Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radicalbased advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co₃O₄ nanoflower”. *CEJ*, 373, 1329–1337.

Zhu H.Y., Jiang R., Xiao L., (2010), “Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/- Fe₂O₃ composites”, *Appl. Clay Sci.* 48, 522–526.

Zollinger H., (2001), “Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments”, Wiley-VCH, Weinheim-Federal Republic of Germany, 3. Cilt.

Zollinger H., (1991), “Color Chemistry - Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments”, Wiley-VCH, New York.

Zrinyi N., Pham A.L., (2017), “Oxidation of benzoic acid by heat-activated PS: effect of temperature on transformation pathway and product distribution”, *Water Res.* 120, 43-51.

ÖZGEÇMİŞ

Zülal DEMİRKAYA, 2016 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2021 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2023 yılından bu yana Sağlık Bakanlığı Manisa İl Sağlık Müdürlüğü'nde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Demirkaya Z., Başaran Dindaş G., Bektaş N., Yatmaz H.C., (2025), “Tekstil Boyar Maddesinin Metal Modifiyeli Kitosan Bilyeler Kullanılarak Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı”, Şura Akademi(8 ÇEVRE), 143-151.

