



The investigation of possible use of olive oil production wastes in polyamide (6.6) dyeing

Berrak Buket Avcı^{ID}, Gökhan Erkan*^{ID}

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Dokuz Eylül University, 35397, Buca, İzmir, Türkiye

Highlights:

- This study investigates the use of olive oil production wastes as natural dyestuffs
- This study aimed to reduce pollution caused by black water by using olive oil production waste as dyestuff
- As a result of the studies, it has been seen that black water can be used as a natural dyestuff

Keywords:

- Olive oil waste water
- Mordanting
- Natural dye
- Polyamide
- Black water

Article Info:

Research Article

Received: 06.12.2022

Accepted: 25.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1215330

Acknowledgement:

The authors would like to thank Emine TORGAN from Turkish Cultural Foundation DATU Laboratory, Prof. Dr. Recep KARADAĞ from Marmara University, TARIŞ Bozdoğan İşletmesi and Cengiz KIZILDERELİ for their valuable contributions and support.

Correspondence:

Author: Gökhan Erkan

e-mail:

gokhan.erkhan@deu.edu.tr

phone: +90 232 301 7717

Graphical/Tabular Abstract

Table A. Components that peak in the chromatograms as a result of HPLC analyzes on polyamide 6.6 fabrics

Colorant Component	Retention Time (min)	Maximum Absorbance (nm)
p-hydroxybenzoic acid	4.26	256
Epicatechin derivative	7.32	215 and 280
p-hydroxybenzoic acid	9.56	255
Unidentified (a)	11.814	217 and 289
Vanillic acid	15.094	259 and 293
Unidentified (b)	16.394	298 and 333
Cinnamic acid	22.787	276
Unidentified (c)	26.874	251 and 290
Epicatechin or epicatechin	28.38	217 and 277
Epicatechin derivative	31.794	215 and 277

Purpose:

The aim of this study reduce the environmental pollution of olive oil mill wastewater using as natural dye source.

Theory and Methods:

100% olive oil wastewater was used in dyeing. 100% knitted polyamide 6.6 fabric was dyed by conventional dyeing with olive oil mill wastewater, pre-mordanting and meta-mordanting methods were used. Alum, ferric sulphate, tannic acid and tartaric acid were used as a mordant agent, it was worked with various concentrations of mordant and mordant times, and the all dyes were dyed in 1:20 liquor ratio. Meta-mordanting method was used and the mordant agents (ferric sulphate, alum, tannic acid, tartaric acid) were applied at same concentrations. All mordanting procedures were done at liquor ratio of 1:20. HPLC analyses of the dyed fabrics was also performed and coloring substances contained in the olive oil waste water has been investigated. Light fastness, washing fastness, wet and dry rubbing fastness, acidic and alkaline perspiration fastness and water spotting fastness were examined.

Results:

The highest K/S value was observed in the case of ferrous sulphate mordant agent at pre-mordanting method. Analysis of the data shows that K/S values increased in the case of pre-mordanting method, according to that order tannic acid > ferrous sulphate > tartaric acid > alum. Also analysis shows that K/S values of meta-mordanting method increased according to ferrous sulphate > tartaric acid > tannic acid > alum. Ferric sulphate and alum mordant is used in the coloring of pre-mordanting method of higher K/S values are given, tannic acid and tartaric acid mordant almost the same in both methods K/S values were found to give. The data in Table A were obtained after HPLC analyzes on the polyamide fabric. The pre-mordanting method in fastness values are good, alum, and tartaric acid light fastness is poor. Poor light fastness was thought to be due to alum and tartaric acid could not adhere to the fibers. The light fastness values of the fabrics mordant with tannic acid were found to be the best in the meta-mordanting method. The fastness values of the other mordant agents ranged from medium to good at meta-mordanting method.

Conclusion:

Consequently, of the studies and it has been seen that olive oil production waste can be used as a natural dyestuff due to the high phenolic contents it contains. The good results of color and fastness analyzes and the uptake of dyestuff molecules by the fiber show that olive oil production wastes can be used as an alternative natural dyestuff source.



Zeytinyağı üretimi atıklarının poliamid (6.6) boyamacılığında kullanım olanaklarının araştırılması

Berrak Buket Avcı^{ID}, Gökhan Erkan^{ID}

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 35397, Buca, İzmir, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Bu çalışma zeytinyağı üretimi atıklarının doğal boyarmadde olarak kullanılmasını araştırmaktadır
- Bu çalışma zeytinyağı üretim atıklarını boyarmadde olarak kullanarak karasudan kaynaklı kirliliği azaltmayı amaçlamıştır
- Yapılan çalışmalar sonucunda karasuyun doğal boyarmadde olarak kullanılabileceği görülmüştür

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 06.12.2022

Kabul: 25.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1215330

Anahtar Kelimeler:

Zeytinyağı üretimi atık suyu,
mordanlama,
doğal boyalar,
poliamid,
karasu

ÖZ

Bu çalışmada, zeytinyağı üretim atıklarından biri olan karasu ile %100 poliamid (6.6) kumaşın boyanabilirliği araştırılmıştır. Zeytinyağı üretim atıkları, filtrasyon yöntemiyle zeytinyağı atık suyu (karasu) ve pirina olmak üzere iki bileşene ayrılmıştır. Filtrasyondan sonra elde edilen karasu doğal boyarmadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Boyamadan önce poliamid (6.6) kumaş ön ve birlikte mordanlama yöntemleri ile mordanlanmıştır. Çeşitli konsantrasyonlarda ve mordanlama sürelerinde mordanlama yapılmış ve mordan maddesi olarak alüminyum sülfat, demir(II)sülfat, tanik asit ve tartarik asit ile çalışılmıştır. Boyamada konvansiyonel yöntem kullanılmıştır. Tüm boyamalar 1:20 flote oranında boyanmıştır. Boyamalarda boyarmadde olarak %100 karasu kullanılmıştır. Elde edilen boyamaların renk analizleri yapılmış, boyanmış kumaşların CIEL*a*b* ve K/S değerleri incelenmiştir. Boyanmış kumaşların HPLC-DAD analizleri de yapılmış ve zeytinyağı atık sularında bulunan renklendirici maddeler incelenmiştir. Ayrıca boyanmış kumaşların ışık haslığı, yıkama haslığı, yağ ve kuru sürtme haslığı, asidik ve alkali ter haslığı ve su lekesi haslığı incelenmiştir.

The investigation of possible use of olive oil production wastes in polyamide (6.6) dyeing

H I G H L I G H T S

- This study investigates the use of olive oil production wastes as natural dyestuffs
- This study aimed to reduce pollution caused by black water by using olive oil production waste as dyestuff
- As a result of the studies, it has been seen that black water can be used as a natural dyestuff

Article Info

Research Article

Received: 06.12.2022

Accepted: 25.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1215330

Keywords:

Olive oil waste water,
mordanting,
natural dye,
polyamide,
black water

ABSTRACT

In this study, the dyeability of 100% polyamide (6.6) fabric which was dyed with black water that is one of the olive oil production wastes was investigated. Olive oil production waste was divided into two components, namely olive oil wastewater (black water) and pomace by using filtration. The black water obtained after filtration was used as a natural dyestuff source. Before dyeing, the polyamide (6.6) fabric was mordanted by pre- and meta-mordanting methods. Mordanting was done at various concentrations and mordanting times and also worked with aluminium sulfate, iron(II)sulfate, tannic acid and tartaric acid as mordant agents. Conventional method was used in dyeing. All stainings were dyed in 1:20 liquor ratio. 100% black water was used as dyestuff in dyeing. Color analyzes of the obtained dyeings were made and CIEL*a*b* and K/S values of dyed fabrics were examined. HPLC-DAD analyzes of dyed fabrics were also carried out and the coloring agents in olive oil waste water were examined. In addition, light fastness, washing fastness, wet and dry rubbing fastness, acidic and alkaline perspiration fastness and water spotting fastness of dyed fabrics were investigated.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : b.buketavci@gmail.com, * gokhan.erkhan@deu.edu.tr / Tel: +90 232 301 7717

1. Giriş (Introduction)

Zeytin bitkisinin en önemli ürünü tüm dünya da olduğu gibi Türkiye’de de zeytinyağıdır [1]. Zeytinyağının işlenmesi sırasında ana ürün ile birlikte oluşan yan ürünlerde ortaya çıkmaktadır ve çevreyi kirleten bu yan ürünler çevre açısından olumsuz olarak değerlendirilmektedir. Zeytinyağı üretiminden elde edilen yan ürünler zeytin bitkisi yaprağı, zeytinyağı atık suları (karasu) ve pirinadır [2]. Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atık suların neden olduğu kirlilik sorunları ülkemizde ve Akdeniz’e kıyısı olan ülkelerde sıklıkla karşılaşılmakta ve üretilen yağa paralel olarak yılda yaklaşık $5,4 \times 10^6$ m³ atık su oluşmaktadır. [3, 4]. Zeytinyağı üretimi aşamasında çok miktarda zeytinyağı üretim atığı meydana gelmektedir. Türkiye’de zeytinyağı fabrikaları genellikle küçük işletmeler olup, katı atıklar (pirina) yakıt olarak kullanabilmektedir ancak karasuyu geri dönüştürememektedir [5, 6]. Zeytinyağı atık suları arıtılmadan çevreye deşarj edildiğinde, deşarj bölgesinde renk değişiklikleri oluşturmakta, güneş ışığının suya geçişini engellemekte ve çözünmüş oksijen ihtiyacının artmasına neden olmaktadır. Yüksek kirlilik içeriği nedeniyle zeytinyağı atık suları, önemli çevre sorunları arasında yer almaktadır [3]. Karasu, zeytinyağı ekstraksiyonu sırasında üretilen koyu kahverengi-siyah renkli, kötü kokulu, asidik pH, yüksek askıda katı madde içeriği, yüksek bulanıklık ve yüksek organik madde içeriğine sahip atık sudur [7-9]. Karasu genellikle biyolojik olarak bozunmaya dirençli fenolik bileşikler, şekerler, tanenler, pektin, lipitler, polifenoller ve polialkoller dâhil olmak üzere yüksek bir organik yük ile karakterize edilmektedir [10]. Zeytin karasuyunun yüksek Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), yağ ve gres ile fitotoksik özelliği olan çeşitli fenol ve polifenol bileşikleri içermesi, önemli bir kirlilik potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [11]. Ayrıca pH değerleri 4,6-5,8 arasında değişen bu zeytin karasuyunun AKM (askıda katı madde) değerleri 6.000-69.000 mg/L, KOİ değerleri 37.000-318.000 mg/L, BOİ değerleri 15.000- 135.000 mg/L arasında değişmektedir [12]. Karasu, içerdiği yüksek miktardaki yağ oranı ve KOİ değeri ile birlikte düşük moleküler ağırlıklı fenolik maddeler nedeniyle arıtılması zor olan atık sulardır. Karasu için kullanılan arıtma yöntemleri maliyet, verimlilik ve pratiklik açısından yetersizdir. Pirina ve karasuların çevreyi kirletmeden arıtılması ve bertarafı, diğer zeytinyağı üreticisi ülkeler için olduğu gibi Türkiye için de önemli bir çevre sorunudur.

Doğal boyaların tekstil boyama amaçlı kullanımı, 1856’da sentetik boyaların keşfinden sonra büyük ölçüde azalmıştır [13]. Sentetik boyarmaddeler tekstil, deri ve kâğıt endüstrisi, gıda gibi birçok alanda kullanılmakta ve kimyasal reaksiyon, fotokataliz ve biyolojik yıkıma karşı gösterdikleri dirençle önemli bir çevre sorunu yaratmaktadır. Ayrıca içerdikleri fonksiyonel gruplar canlılar üzerinde kanserojen, toksik ve alerjik etki yaratmaktadır [14, 15]. Örneğin sentetik boyarmaddelerden biri olan reaktif boyarmaddeler ile 1 kilogram pamuğun boyanmasında 70-150 litre su ve 30-60 gram boyarmadde kullanılmaktadır. Boyanan mamüle boyama sonrasında etkili bir yıkama yapılarak life tutunmayan boyarmadde ve kimyasallar uzaklaştırılmaktadır. Bu yıkama işleminde açığa çıkan atık sularda yüksek miktarda çözünmüş katılar ve organik halojenler bulunmaktadır. Bu da çevre için büyük bir problem olmakla birlikte sürdürülebilir değildir. Sürdürülebilirlik ve eko tekstiller açısından reaktif boyarmaddeler ve diğer sentetik boyarmaddeler doğa dostu değildir [16]. 1960’lı yıllarda Amerika’da başlayan, 1980’li yıllardan sonra tüm dünyada yayılan ve 1990’lı yıllarda artan doğanın korunmasına yönelik çevre duyarlılığı tekstil sektörünü de etkilemiştir. Bu çevre hareketinin sonucunda tekstil ekolojisi kavramı ortaya çıkmış, eko tekstiller (çevre dostu tekstiller) gündeme gelmiştir. Tekstil ekolojisi, tekstil üretiminde ekoloji, insan ekolojisi ve atık ekolojisini içermekte, elyaf üretiminden giysi eldesine kadar

tüm üretim aşamalarında çevreye ve insanlara zarar vermemeyi amaçlamaktadır [17]. Son zamanlarda ekolojik tekstil ürünlerine olan ilginin artması ve ülkemizde ki organik pamuk üretiminin gelişmesi sonucunda tekstil sektöründe de doğal renklendiricilere olan ilgi artmıştır [18]. Bitkisel esaslı doğal boyarmadde kaynakları, tarım yoluyla elde edilen boyarmadde içeren bitkiler (kök boya, indigo, muhabbet çiçeği vb.), tarım ve orman ürünlerinden elde edilen atıklar ve yan ürünler (kereste atıkları, ağaç kabukları, tarımsal hasat sonrası artakalan bitkisel kısımlar/kabuklar/saplar vb.), gıda ve içecek endüstrisinden elde edilen atıklar ve yan ürünler (konserve ve meyve suyu üretiminden gelen sebze meyve posaları, çekirdekler, zeytinyağı üretiminden gelen posalar ve atık sular, vb.) olmak üzere üç grupta ele alınabilir [19].

Boya ve pigment olarak farklı alanlarda kullanılan bitkilerin içerdiği doğal boyarmadde bileşenleri incelendiğinde yapılarında bulunan flavonoidler (kuarsetin, epikateşin, vb.), kinonlar (alizarin, juglon, vb.) ve indigotin gibi organik bileşikler olduğu görülmüştür [20, 21]. Zeytinyağı atık maddesi olan karasuyun içerdiği organik bileşenler incelendiğinde fenolik alkoller (trisol, hidroksitrisol), fenolik asitler (kafeik asit, ferulik asit, kumarik asit gibi sinamik asit türevleri, vanilik, gallik, veratrik, protokateşik ve hidroksibenzoik asitler gibi benzoik asit türevleri ve hidroksifenilasetik asit), sekoroid türevleri (verbaskosid, dikarboksimetil oleuropen aglikonunun dialdehid formu, ligestrosid), flavonoidler (luteolin-7-glukosid, luteolin) olmak üzere bulunan diğer biyofenoller de tanımlanmıştır [22-25]. Zeytinyağı atık maddelerinin içerdiği fenolik bileşenler doğal boyarmadde olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Literatürde zeytinyağı atık maddesi kullanılarak yapılan çalışmalar kısıtlı sayıda mevcuttur. Literatürde yapılan bir çalışmada araştırmacılar zeytinyağı üretimi aşamasında ortaya çıkan karasudan elde ettikleri ekstrakt ile poliamid kumaşları boyamışlardır. Boyamalarda ultrasonik ve konvensiyonel boyama yöntemi ile çalışılmış, iki yöntem karşılaştırılmıştır. Ayrıca karasudan elde edilen ekstraktın doğal bileşenleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir. Hazırlanan numunelerin yıkama, sürtme, ter ve ışık haslıklarına bakılmıştır. Sonuç olarak ultrasonik boyamada güç seviyesi arttıkça ışık absorpsiyonu/ışık yansımaları (K/S) değerlerinin ve boya emiliminin arttığı, boyama banyosunun pH’ı arttıkça da K/S değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. HPLC analizleri ile karasuda hidroksitrisol, tirosol, vanilik asit, 3-hidroksibenzoik asit, m-kumarik asit, luteolin, apigenin, sinamik asit organik bileşenleri olduğu bulunmuştur. Her iki teknikte de iyi haslık değerleri elde edilmiştir [26]. Karasu ile yapılmış olan başka bir çalışmada, akrilik liflerinin karasu ile boyanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, boyama koşullarının etkisine, haslık özelliklerine, pareto diyagramları ve ANOVA kullanılarak en uygun boyama koşullarına ve ayrıca çevre etkisine bakılmıştır. En uygun koşulların 1:50 flote oranında, 100°C, 105 dakika ve pH 3’te olduğu görülmüştür. Yapılan boyamalar orta derecede haslık değerleri sergilemiştir. Ayrıca aynı boyama banyosu ile tekrar eden boyamalar sonucunda boyama banyosunda ki fenol miktarında ve KOİ değerlerinde azalma görülmüştür [27]. Yapılan bir başka çalışmada, sulandırılmış ve kaynatılmış pirina ile yün kumaş boyanmıştır. Yapılan boyamada mordan maddesi olarak demir(II)sülfat, şap, kalay(II)klorür, bakır sülfat, potasyum dikromat kullanılmıştır. Numunelere ön mordanlama, birlikte mordanlama ve sonradan mordanlama yöntemlerine göre mordanlama işlemi yapılmıştır. Numunelerin renk özelliklerine, yıkama ve ışık haslıklarına bakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, mordanlama yöntemine ve mordan tipine göre renk değerlerinde farklılık olduğu tespit edilmiştir. Haslık değerlerinin de yüksek olduğu görülmüştür [28]. Yine mevcut başka bir çalışmada araştırmacılar yün boyamada potansiyel bir doğal boya kaynağı olan karasuyu kullanmışlardır. Boyama banyosunun

pH'nın, sıcaklığının, zamanın ve tuz ilavesinin yünün boyanabilirliğine etkisi ve haslık özellikleri incelenmiştir [29].

Bu çalışmada zeytinyağı üretimi atıklarının doğal boyarmadde olarak tekstilde kullanımı incelenmiştir. Mordan maddesi olarak demir(II)sülfat, alüminyum sülfat, tanik asit ve tartarik asit kullanılmıştır. Mordanlama işlemi çeşitli konsantrasyonlarda ve farklı mordanlama süreleri ile yapılmıştır. %100 poliamid kumaşlar hem ön mordanlama hem de birlikte mordanlama tekniğiyle mordanlanmış ve 1:20 flotte oranında karasu ile boyanmıştır. Kullanılan karasuyun ve boyanan kumaşların içerdiği organik bileşenler HPLC analizleri ile tespit edilmiştir. Boyanan kumaşların CIEL*a*b* ve K/S değerlerine bakılmış, yıkama, asidik/bazik ter, ışık, yağ/kuru sürtme ve su damlasına karşı haslık testleri uygulanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1 Malzemeler (Materials)

Çalışmada boyamaya hazır %100 poliamid (6.6) süprem örme kumaş (260 g/m², ilmek çubuk sıklığı 16 çubuk/cm, ilmek sıra sıklığı 31 sıra/cm) kullanılmıştır. Mordan maddesi olarak alüminyum sülfat (Al₂(SO₄)₃), tartarik asit (C₄H₆O₆), tanik asit (C₇H₅O₄) ve demir(II)sülfat (FeSO₄.7H₂O) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve kullanılmıştır. Boyamalarda kullanılan zeytin karasuyu Bozdoğan/Aydın/Türkiye (37°40'26"N; 28°20'47"E) de bulunan 2 fazlı yöntemle zeytinyağı üreten TARİŞ zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir. Karasuyu pirinadan ayırabilmek için filtrasyon yapılmıştır. Filtrasyon sonucunda elde edilen karasu doğrudan boyamada kullanılmıştır.

2.2 Metot (Method)

2.2.1. Mordanlama prosedürü (Mordanting procedure)

Boyamada kullanılacak olan kumaşlar mordanlanırken 1:20 flotte oranı ve %2, %4, %6, %8, %10 mordan konsantrasyonları kullanılmıştır. Kumaşlar birlikte mordanlama ve ön mordanlama

yöntemine göre mordanlanmıştır. Ön mordanlama yönteminde 2 ve 4 saat mordan işlemi uygulanmıştır. Şekil 1'de poliamid (6.6) kumaşların ön mordanlama yöntemine göre mordanlama grafiği verilmiştir. Mordanlama işleminden sonra kumaşlar saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

2.2.2. Boyama prosedürü (Dyeing procedure)

Boyamalar 1:20 flotte oranında laboratuvar tipi boyama makinesinde (ATAÇ) gerçekleştirilmiştir. Flotte olarak %100 zeytin karasuyu kullanılmıştır. Boyama işlemi Şekil 2'deki boyama grafiğine göre yapılmıştır. Boyama işleminden sonra kumaşlar saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

2.3. Değerlendirmede Kullanılan Yöntemler (Assessment Methods)

Boyama sonrası renk ölçümü analizleri Minolta CM 3600 D marka spektrofotometrede, speküler 'included' olarak seçilmiş, gözlemci açısı 10 derece, ışık kaynağı D 65 gün ışığı olacak şekilde yapılmıştır. Boyanan kumaşların boyama verimini K/S değeri ile hesaplanmıştır. K/S formülü Eş. 1'de verilmiştir.

K/S değerinde ki artış boyamanın veriminde artış olduğunu ifade etmektedir. Renk değerlendirmelerinde CIE L*a*b* sistemindeki renk koordinatları kullanılmış olup, koordinat sisteminde yer alan a* değeri kırmızı-yeşil, b* değeri sarı-mavi, L* değeri de açıklık-koyuluk değerlerini ifade etmektedir.

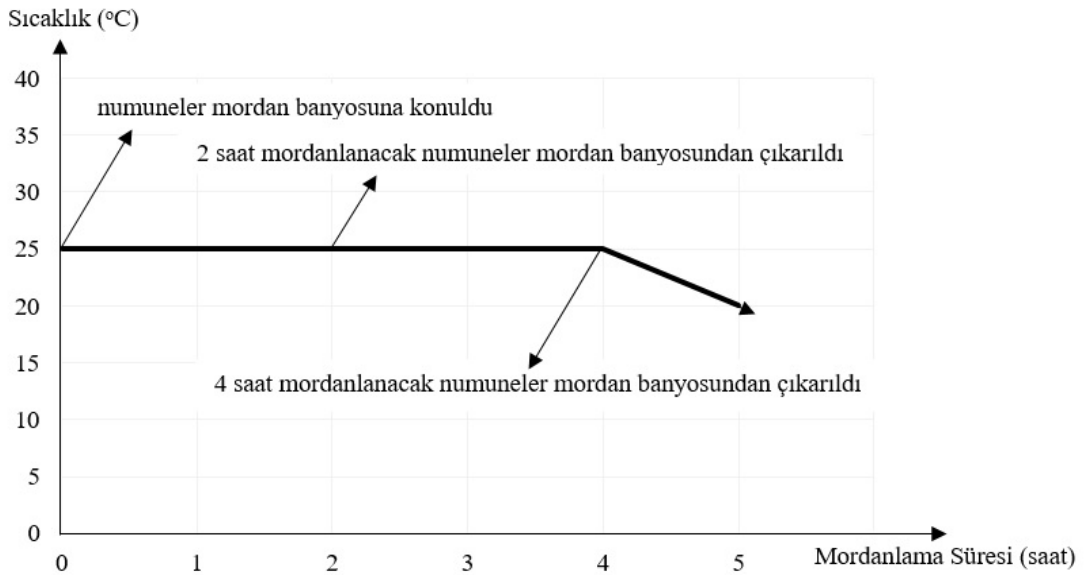
$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

K: Işık absorpsiyonu

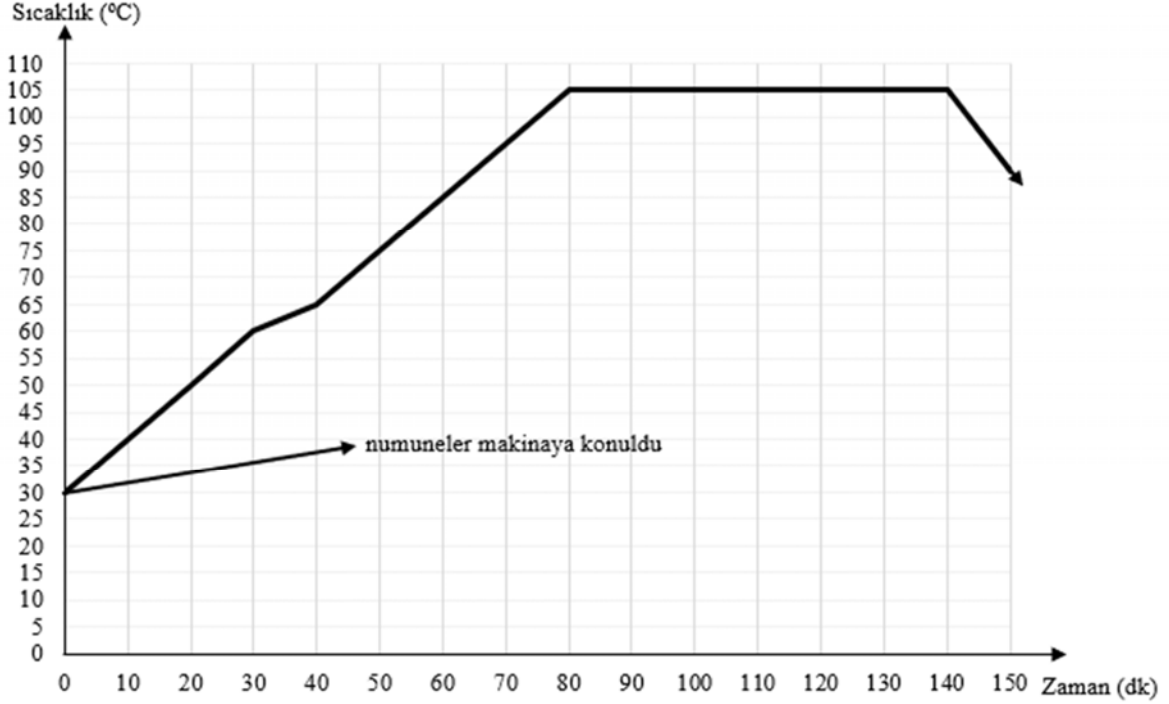
S: Işık yansımaları

R: maksimum absorpsiyon dalga boyundaki remisyon değeri

Boyanmış kumaşlara yıkama haslığı analizleri TS EN ISO 105 C06/A1S, sürtme haslığı analizleri TS EN ISO 105 X12, ter haslığı analizleri TS EN ISO 105 E04, su damlasına karşı renk haslığı



Şekil 1. Poliamid (6.6) kumaşların ön mordanlama grafiği (Pre-mordanting graph for polyamide 6.6 fabrics)



Şekil 2. Poliamid (6.6) kumaşların boyama grafiği (Dyeing graph for polyamide (6.6) fabrics)

analizleri AATCC Test Method 104-2004 ve ışık haslığı TS EN ISO 105-B02 (Metot 2) standartlarına göre yapılmıştır. Yıkama, sürtme ve ter haslığı testlerinde kumaşlarda ki renk değişimi ve lekelenme standart gri skala (1 kötü, 5 mükemmel) ile değerlendirilmiştir. Işık haslığı testi de standart mavi yün skala protokollerine göre değerlendirilmiştir.

HPLC-DAD analizi için örneklerin hazırlanması sürecinde ilk önce boyama flottesinin boyama sıcaklığına geldiği ilk dakikada, onuncu, yirminci, otuzuncu, kırkinci, ellinci ve altmışıncı dakikalarda boyanmış kumaşlardan örnekler alınmıştır. Alınan örnekler HPLC-DAD analizi için hazırlandıktan sonra G1329A ALS otomatik örnekleyici ve G1315A diyod dizinli dedektörü (DAD) içeren Agilent 1200 serisi HPLC cihazına (Agilent Technologies, Hewlett-Packard, Germany) enjekte edilmiştir. Kromatogramlar, örnek taramaları 191-799 nm arasında olacak şekilde 2 nm aralık ile elde edilmiştir. Kromatografik pikler 255, 268, 276, 350, 491, 520, 580 ve 620 nm'de gözlemlenmiştir. Analizde G1322A vakum degazörü ve G1316A termostatlı kolon bölmesi kullanılmıştır. Veriler, Agilent Chemstation kullanılarak değerlendirilmiştir. Aynı malzeme ile doldurulmuş koruma kolonu ile korunan bir Nova-Pak C18 analiz kolonu (3.9 mm x 150 mm, 4 mm, Part No WAT 086344, Waters) kullanılmış ve bu kolonlar 30°C de tutulmuştur. HPLC gradyan elüsyonu daha önce yapılan çalışmalarda bildirilen metotlara göre gerçekleştirilmiştir [30, 31]. Hidrolize edilmiş örneklerin kromatografik ayırması iki çözücülu gradyan elüsyon programı kullanılarak yapılmıştır (Çözücü A: H₂O - % 0,1 TFA (trifloro-asetik asit) ve çözücü B: CH₃CN (asetonitril) -% 0,1 TFA). Çözelti akış oranı 0,5 µl/dk olarak uygulanmış ve uygulanan elüsyon programı Tablo 1' de açıklanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Karasu ile poliamid 6.6 kumaşların ön mordanlama yöntemi ile yapılan boyamaların renk analizi sonuçları Tablo 2'de, birlikte mordanlama yöntemi ile yapılan boyamaların renk analizi sonuçları

Tablo 3'te verilmiştir. Ön mordanlama yöntemi ile boyanmış kumaşların görüntüleri Şekil 3'te, birlikte mordanlama yöntemi ile boyanmış kumaşların görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Sonuç değerlendirmeleri boyanmamış, boyamaya hazır poliamid (6.6) kumaş referans alınarak yapılmıştır.

Poliamid (6.6) kumaşların CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde ön mordanlama yönteminde en yüksek L* değerinin tartarik asitte olduğu görülmüştür. Demir(II)sülfat ve tanik asit mordan konsantrasyonu arttıkça boyamaların açıklık değerlerinde azalma olmuştur. Alüminyum sülfat ve tartarik asit mordanları ile yapılan boyamalarda demir(II)sülfat ve tanik asit mordanı ile yapılanlara göre daha açık tonlarda boyamalar elde edilmiştir. Ön mordanlama yönteminde en yüksek a* değeri tanik asitte, en düşük a* değeri demir(II)sülfatta elde edilmiştir. Demir(II)sülfat ve tanik asitte mordan konsantrasyonu arttıkça daha kırmızı tonlarda boyamalar elde edilmiştir. b* değerleri incelendiğinde ön mordanlama yönteminde en yüksek değer demir(II)sülfatta, en düşük değer tanik asitte olmuştur. Demir(II)sülfat ve tartarik asit mordanı ile yapılan boyamalarda daha sarı tonlarında boyamalar elde edilmiştir. Ön mordanlama yönteminde en yüksek K/S değeri demir(II)sülfat mordan maddesi kullanıldığında olduğu görülmüştür. Veriler incelendiğinde tanik asit > demir(II)sülfat > tartarik asit > alüminyum sülfat sıralamasına göre ön mordanlama yönteminde K/S değerlerinin arttığını göstermektedir.

Renk sonuçları incelendiğinde poliamid kumaşın mordan kullanılmadan da boyandığı ve farklı mordan maddeleri kullanılarak ön mordanlama yöntemi ile de farklı tonlarda boyamalar elde edilebileceği görülmüştür.

Poliamid (6.6) kumaşların birlikte mordanlama yöntemindeki CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde en yüksek L* değeri alüminyum sülfatta, en düşük L* değeri demir(II)sülfatta görülmüştür. Demir(II)sülfat ve tanik asit mordanında daha koyu boyamalar elde

Tablo 1. HPLC için gradyan elüsyon programı (Gradient Elution Program for HPLC)

Zaman (dk)	H ₂ O + %0,1 TFA (%)	CH ₃ CN + %0,1 TFA (%)
0,0	95,0	5,0
1,0	95,0	5,0
20,0	70,0	30,0
25,0	40,0	60,0
28,0	40,0	60,0
33,0	5,0	95,0
35,0	5,0	95,0
45,0	95,0	5,0

edilirken alüminyum sülfat ve tartarik asitte daha açık boyamalar elde edilmiştir. Her bir mordan maddesi için mordan konsantrasyonunda ki artışın açıklık değerlerinde azalışa neden olduğu görülmüştür. En yüksek a* değeri tartarik asitte, en düşük a* değeri demir(II)sülfat mordan maddesinde görülmüştür. a* değerleri incelendiğinde tanik asit ve tartarik asidin kullanıldığı boyamalarda demir(II)sülfata göre daha kırmızı tonlarda boyamalar elde edilmiştir. b* değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer alüminyum sülfatta, en düşük değer tanik asitte olmuştur. b* değerleri incelendiğinde alüminyum sülfat ve tartarik asit ile yapılan boyamalarda demir(II)sülfat ve tanik asite göre daha sarı tonlarında boyamalar elde edildiği görülmüştür. Analizler, birlikte mordanlama yönteminde K/S değerlerinin demir(II)sülfat > tartarik asit > tanik asit > alüminyum sülfat olacak şekilde arttığını göstermektedir. Demir(II)sülfat ve alüminyum sülfat mordanlarının ön mordanlama yönteminde daha yüksek K/S değerleri verdiği, tanik asit ve tartarik asit mordanlarının her iki yöntemde de hemen hemen aynı K/S değerleri verdiği görülmüştür.

Ön mordanlama yöntemine göre mordanlanıp boyanmış kumaşların haslık özellikleri Tablo (4-5)'te, birlikte mordanlama yöntemine göre mordanlanıp boyanmış kumaşların haslık özellikleri Tablo (6-7)'de verilmiştir. Ön mordanlama yöntemine göre mordanlanmış kumaşların yıkama haslık özellikleri incelendiğinde tüm boyalı kumaşların mordanlama işleminden sonra haslık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Kumaşların genel olarak yıkama haslık sonucunun 5 olduğu görülmüştür. Ter haslığı sonuçları incelendiğinde ön mordanlama işleminin asidik ter haslığı sonuçlarında sadece tanik asit mordan maddesinin 3/4 olduğu diğer mordan maddelerinde 4/5 olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında tüm mordan maddelerinin asidik ter haslık sonuçlarını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Alkali ter haslığı incelendiğinde ön mordanlama yöntemi ile mordanlamanın tanik asit dışındaki mordan maddeleri kullanıldığında bazik ter haslığı sonuçlarını arttırdığı, tanik asit kullanımının bazik ter haslığına çok fazla etki etmediği anlaşılmıştır.

Bazik ter haslığı sonuçlarının tanik asit dışında ki mordan maddeleri için 4-4/5 olduğu, tanik asit için de 3/4 olduğu görülmüştür. Ön mordanlama yöntemine göre mordanlanmış kumaşların ışık haslığı özellikleri incelendiğinde demir(II)sülfat ve tanik asidin ışık haslığını arttırdığı ve 4 olduğu ancak alüminyum sülfat ve tartarik asidin ışık haslığını düşürdüğü ve 2 olduğu tespit edilmiştir. Sürtme haslık sonuçları incelendiğinde alüminyum sülfat, tanik asit ve tartarik asidin hem yaş hem de kuru sürtme haslık sonuçlarını iyileştirdiği ve 4/5-5 sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak demir(II)sülfat mordan maddesi ile ön mordanlama işleminde sürtme haslık değerinde azalma olduğu görülmüştür. Su damlasına karşı renk haslığı sonuçları incelendiğinde bütün mordan maddelerinin ön mordanlama yöntemi ile mordanlandığında iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Birlikte mordanlama yöntemine göre mordanlanmış kumaşların yıkama haslık özellikleri incelendiğinde yıkama haslıklarının mordanlama işleminden sonra arttığı görülmüştür. Kumaşların genel olarak yıkama haslık sonucunun 4/5-5 olduğu tespit edilmiştir. Ter haslığı sonuçları incelendiğinde birlikte mordanlama işleminin asidik ter haslığı sonuçlarında sadece tanik asit mordan maddesinin 3/4 olduğu diğer mordan maddelerinde 4/5-5 olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında tüm mordan maddelerinin asidik ter haslık sonuçlarını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Alkali ter haslığı incelendiğinde birlikte mordanlama yöntemi ile mordanlamanın tanik asit dışındaki mordan maddeleri kullanıldığında bazik ter haslığı sonuçlarını arttırdığı anlaşılmıştır. Tanik asit kullanımının bazik ter haslığına çok fazla etki etmediği fark edilmiştir. Bazik ter haslığı sonuçlarının tanik asit dışında ki mordan maddeleri için 4-4/5 olduğu, tanik asit için de 3-3/4 olduğu görülmüştür. Birlikte mordanlama yöntemine göre mordanlanmış kumaşların ışık haslığı özellikleri incelendiğinde demir(II)sülfat ve alüminyum sülfatın ışık haslığını düşürdüğü ve sonucun 2 olduğu görülmüştür. Tanik asit ışık haslığını arttırdığı ve tartarik asidin ise ışık haslığı değerini değiştirmedeği görülmüştür. Işık haslığı değerlerinin tanik asit için 5, tartarik asit için 3 olduğu belirlenmiştir. Sürtme haslık sonuçları incelendiğinde bütün mordan maddeleri için hem yaş hem de kuru sürtme haslık sonuçlarını iyileştirdiği ve 4/5-5 sonuçlarını vermiştir. Su damlasına karşı renk haslığı sonuçları incelendiğinde bütün mordan maddelerinin ön mordanlama yöntemi ile mordanlandığında iyi sonuçlar verdiği anlaşılmıştır.

Mordansız boyamanın haslık değerleri ile ön mordanlama ve birlikte mordanlama işlemi ile yapılan boyamaların haslık değerleri karşılaştırıldığında mordanlama yöntemi fark etmeksizin mordanlama işleminin haslık değerlerinde iyileşmeye neden olduğu anlaşılmıştır. Bu iyileşmenin mordan maddelerinin lif ile boyarmadde arasında bağ oluşumunu arttırmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür [32]. Mordansız boyamanın haslık değerleri ile ön mordanlama ve birlikte mordanlama işlemi ile yapılan boyamaların haslık değerleri karşılaştırıldığında mordanlama yöntemi fark etmeksizin mordanlama işleminin haslık değerlerinde iyileşmeye neden olduğu anlaşılmıştır. Bu iyileşmenin mordan maddelerinin lif ile boyarmadde arasında bağ oluşumunu arttırmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür [32].

Karasu ile boyanan kumaşların boyama sıcaklığına geldiği ilk dakikada, onuncu, yirminci, otuzuncu, kırkıncı, ellinci ve altmışıncı dakikalarda boyanmış kumaşlardan örnekler alınmıştır. Alınan örneklerden elde edilen ekstraktlardan HPLC analizleri yapılmıştır. Şekil 5'te karasu ile boyanan poliamid 6.6 kumaşların boyama sıcaklığında ki ilk dakika, 10, 20, 30'uncu dakikada alınan flotte numunelerinin HPLC kromatogramı, Şekil 6'da 40, 50, 60'ıncı

Mordan Konsantrasyonu (%)	Süre (saat)	Mordan Maddesi			
		Demir(II)sülfat	Alüminyum Sülfat	Tanik Asit	Tartarik Asit
2	2				
2	4				
4	2				
4	4				
6	2				
6	4				
8	2				
8	4				
10	2				
10	4				

Şekil 3. Ön mordanlama yöntemi ile boyanan kumaşların görüntüsü (Image of fabrics dyed with pre-mordanting method)

dakikada alınan flotte numunelerinin HPLC kromotogramı verilmiştir. Şekil 7 ve Şekil 8’de tanımlanabilen boyarmadde bileşiklerinin HPLC spektrumları verilmiştir. Tanımlanabilen boyarmadde bileşenleri ile birlikte Şekil 9’da verilen spektrumlar da pik vermiştir, ancak hangi bileşene ait oldukları tanımlanamamıştır.

Poliamid 6.6 kumaşlara yapılan analizler sonucunda; 4,26 dakika alıkonma zamanında p-hidroksibenzoik asit maddesi (λ_{max} : 256 nm), 7,32 dakika alıkonma zamanında epikateşin türevi (λ_{max} : 215, 280 nm), 9,56 dakika alıkonma zamanında p-hidroksibenzoik asit türevi (λ_{max} : 255 nm), 22,787 dakika alıkonma zamanında sinamik asit (λ_{max} : 276 nm), 15,094 dakika alıkonma zamanında vanilik asit

(λ_{max} : 259, 293 nm), 28,38 dakika alıkonma zamanında epikateşin ya da türevi (λ_{max} : 217, 277 nm), 31,794 dakika alıkonma zamanında epikateşin türevi (λ_{max} : 215, 277 nm) tanımlanabilmiştir (Şekil 7-8).

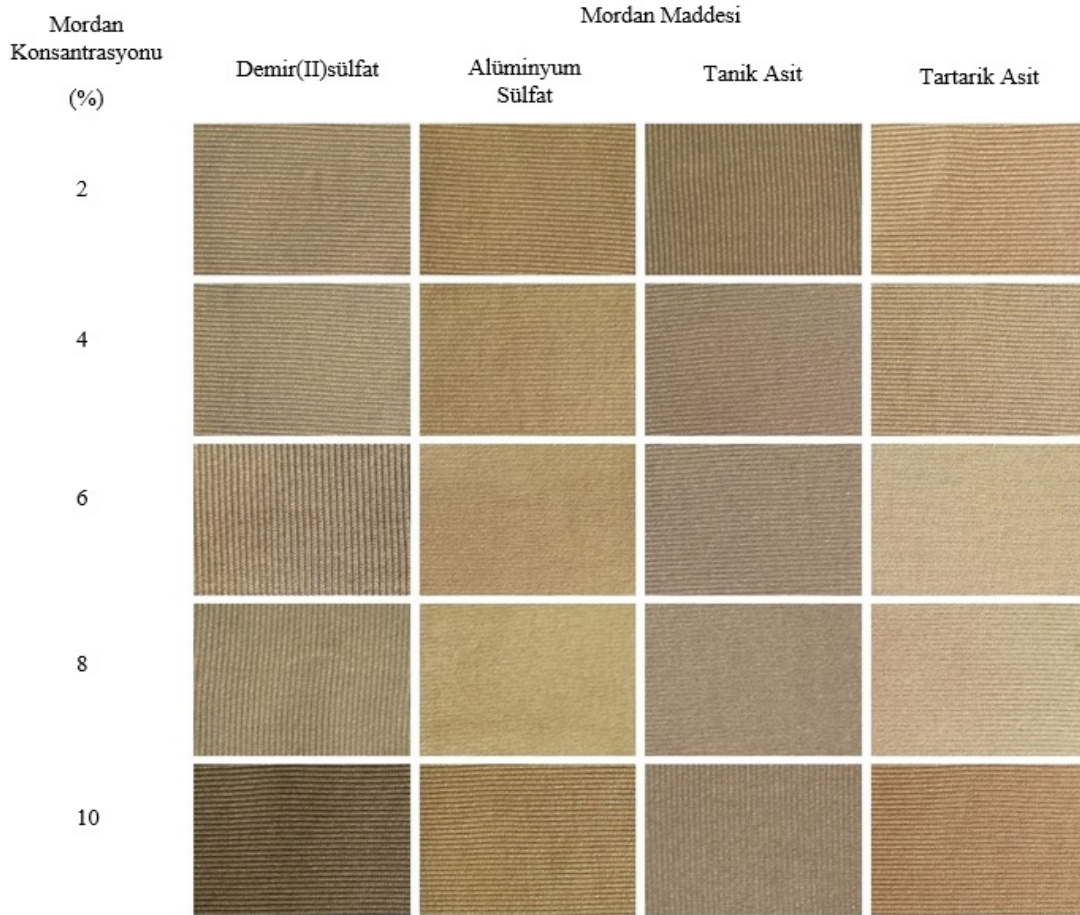
Yapılan HPLC analizleri incelendiğinde; poliamid (6.6) kumaşın boyama sıcaklığına geldiğinde boyarmaddeyi absorbe etmeye başladığı ve ilerleyen dakikalarda da devam ettirdiği görülmüştür. Boyama sıcaklığına geldikten sonra 10’ar dakika aralıkla kumaştın alınan numunelerin HPLC analizleri incelendiğinde 9,56 dakika alıkonma süresindeki p-hidroksibenzoik asit türevinin, Şekil 9’da verilen ve tanımlanamayan (b) ve (c) maddelerinin boyama ilerledikçe liflere tutunduğu tespit edilmiş ve diğer pik veren maddelerin boyama sıcaklığındaki ilk dakikada daha liflerle bağ oluşturdugu görülmüştür.

Tablo 2. Karasu ile ön mordanlama yöntemine göre boyanmış poliamid (6.6) kumaşların renk ölçüm sonuçları
(Color measurement results of polyamide (6.6) fabrics dyed according to the pre-mordanting method with olive oil waste water)

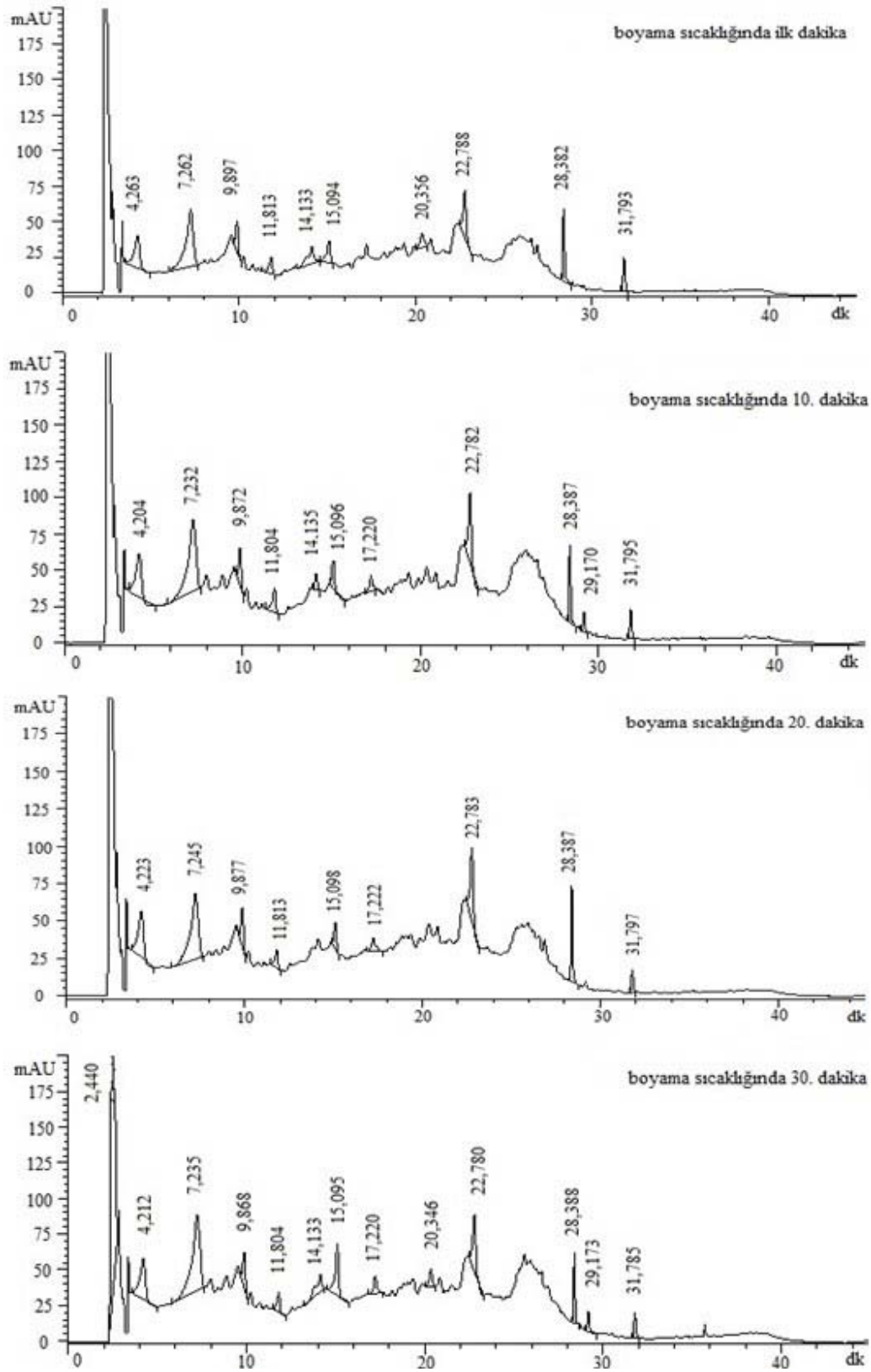
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	L*	a*	b*	K/S
Yok	Yok	Yok	Yok	53,82	4,14	10,97	4,41
Ön Mordanlama	Demir(II)sülfat	2	2	63,91	2,78	19,55	3,98
		2	4	62,81	2,80	19,32	4,13
		4	2	60,44	3,06	21,48	5,28
		4	4	58,07	3,60	22,07	6,30
		6	2	54,95	4,18	24,84	8,75
		6	4	56,78	3,56	22,08	6,56
		8	2	54,66	3,94	24,10	8,65
		8	4	57,35	4,48	25,43	7,30
		10	2	53,89	4,60	26,82	1,02
		10	4	54,89	4,82	24,81	7,93
	Tanik Asit	2	2	69,25	2,79	12,73	2,11
		2	4	67,59	2,94	14,24	2,42
		4	2	68,26	3,05	12,06	2,22
		4	4	67,40	3,14	12,68	2,32
		6	2	65,65	3,20	10,60	2,33
		6	4	59,72	3,44	8,69	2,58
		8	2	62,04	3,72	9,91	2,71
		8	4	62,46	3,81	10,01	2,65
		10	2	61,01	3,92	8,08	2,54
		10	4	59,04	4,18	9,44	3,00
	Alüminyum Sülfat	2	2	71,75	3,60	13,90	2,10
		2	4	72,81	3,03	14,34	2,03
		4	2	70,38	3,03	13,85	2,09
		4	4	70,30	2,94	13,56	2,05
		6	2	70,98	3,02	13,56	1,95
		6	4	70,70	2,86	13,57	1,94
		8	2	68,41	3,03	13,71	2,19
		8	4	69,85	2,81	13,78	1,98
		10	2	70,06	3,09	13,83	1,98
		10	4	70,02	3,16	14,46	2,06
	Tartarik Asit	2	2	72,12	3,06	14,07	2,06
		2	4	72,67	3,35	15,45	2,03
		4	2	72,53	2,99	14,08	2,04
		4	4	71,40	3,32	15,19	2,10
		6	2	67,40	1,86	12,28	2,25
		6	4	69,78	3,38	15,02	2,30
		8	2	63,52	1,62	11,49	2,62
		8	4	71,30	3,23	15,04	2,16
		10	2	71,66	3,39	14,43	2,12
		10	4	71,42	3,47	14,87	2,09

Tablo 3. Karasu ile birlikte mordanlama yöntemine göre boyanan poliamid 6.6 kumaşların renk ölçüm sonuçları
(Color measurement results of polyamide (6.6) fabrics dyed according to the meta-mordanting method with olive oil waste water)

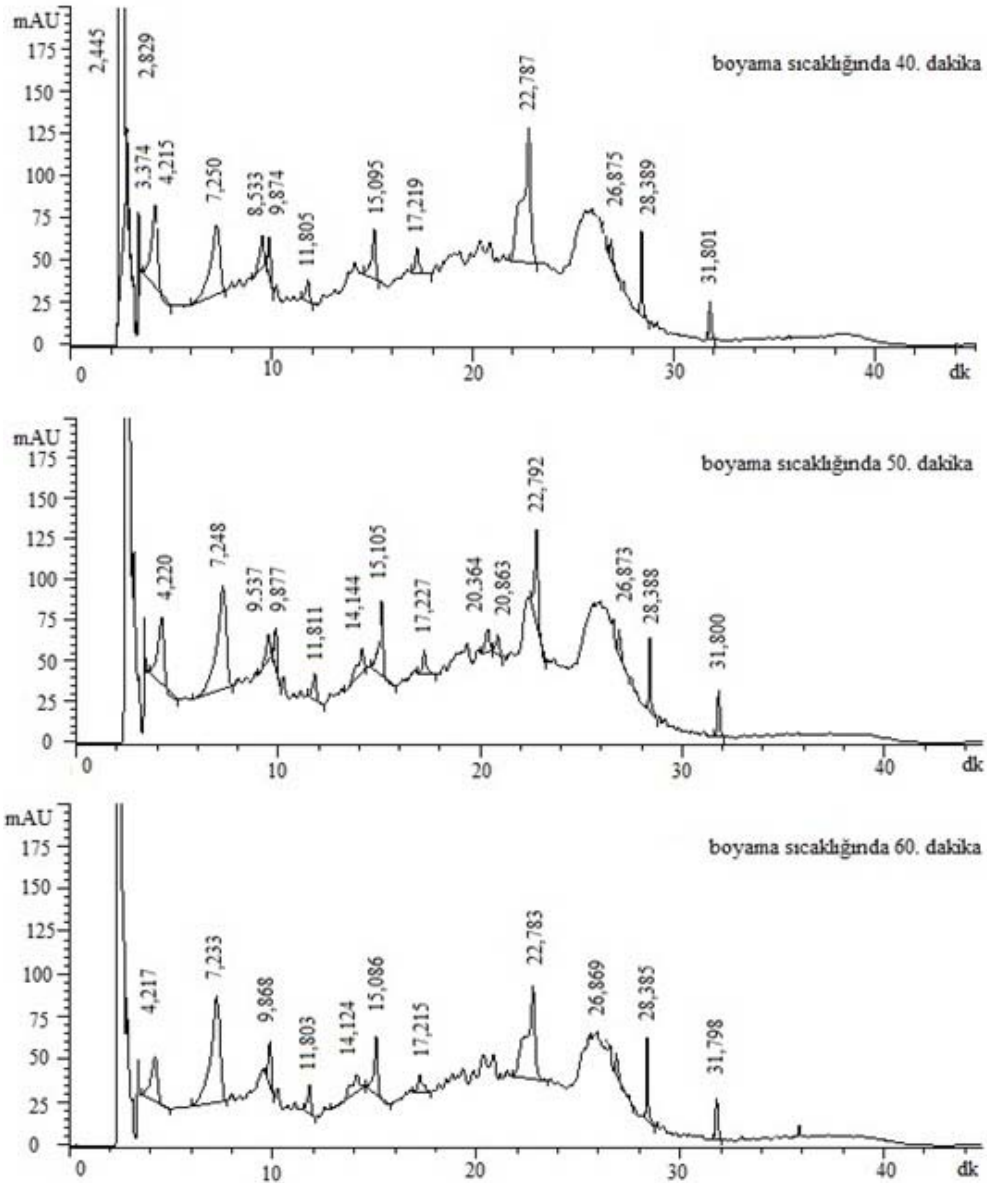
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	L*	a*	b*	K/S
Yok	Yok	Yok		53,82	4,14	10,97	4,41
Birlikte Mordanlama	Demir(II)sülfat	2	Yok	66,68	2,15	11,97	2,57
		4		62,36	1,88	10,64	2,89
		6		60,99	1,74	10,45	3,09
		8		61,03	2,28	10,76	3,14
		10		59,00	2,52	10,17	3,39
	Alüminyum Sülfat	2		72,54	3,37	15,17	1,95
		4		70,93	3,49	15,58	2,08
		6		68,88	3,96	15,19	2,17
		8		71,72	3,07	15,46	1,90
		10		69,97	2,94	15,17	2,02
	Tanik Asit	2		67,49	3,06	10,31	2,21
		4		67,74	3,12	10,05	2,15
		6		66,72	3,13	9,08	2,14
		8		65,72	3,27	8,90	2,14
		10		66,47	3,22	8,70	1,98
	Tartarik Asit	2		70,91	3,45	16,63	2,46
		4		71,06	3,61	14,41	2,29
		6		70,10	3,81	14,39	2,39
		8		70,91	3,72	15,04	2,51
		10		69,18	4,15	16,03	2,83



Şekil 4. Birlikte mordanlama yöntemi ile boyanan kumaşların görüntüsü (Image of fabrics dyed with meta-mordanting method)



Şekil 5. Karasu ile boyanan poliamid 6.6 kumaşların HPLC kromatogramı
(HPLC chromatogram of polyamide 6.6 fabrics dyed with olive oil wastewater)



Şekil 6. Karasu ile boyanan poliamid 6.6 kumaşların boyama sıcaklığında 40, 50, 60'ncı dakikada alınan flotte numunelerinin HPLC kromatogramı
(HPLC chromatogram of the liquor samples taken at 40, 50, 60 minutes at the dyeing temperature of polyamide 6.6 fabrics with olive oil wastewater)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Zeytinyağı üretim aşamasında ortaya çıkan ürünlerin meydana getirdiği kötü koku, içerdiği yüksek organik içerik (KOİ: 220 g/L, KOİ/BOİs: 2-5, zor parçalanır olması), neden olduğu asidik ortam, sahip olduğu yüksek fenolik ve katı madde içeriğinden dolayı çok büyük çevresel problem meydana getirmektedir. Zeytinyağı üretimi atıklarının çevresel probleminin giderilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Doğal boyarmaddeleri oluşturan fenolik bileşenlerin zeytinyağı üretim atıklarında da bulunması ve bu atıkların fenolik içeriğinin yüksek olması (fenolik madde içeriği 80 g/L den fazla) zeytinyağı üretim atıklarının doğal boyarmadde olarak kullanım olanaklarının araştırılmasına yol açmıştır.

Bu makalede, zeytinyağı üretim atıklarının doğal boyarmadde olarak kullanım olanağı incelenmiştir. Bu süreçte yapılan boyamaların CIEL*a*b* değerleri, K/S değerleri, ışıık, sürtme, asidik/bazik ter,

yıkama ve su damlasına karşı renk haslığı testleri uygulanmıştır. Ayrıca boyamalar üzerinden HPLC analizleri ile boyarmadde tespiti yapılmaya çalışılmıştır.

Poliamid (6.6) kumaşlara yapılan renk analizi testlerinin sonucunda ön mordanlama yönteminin birlikte mordanlama yöntemine göre daha iyi K/S değerleri verdiği görülmüştür. Ön mordanlama yöntemi kullanılarak yapılan boyamalarda K/S değerlerinde tanik asit > demir(II)sülfat > tartarik asit > alüminyum sülfat şeklinde azaldığı, birlikte mordanlama yapılan boyamalarda demir(II)sülfat > tartarik asit > tanik asit > alüminyum sülfat şeklinde olduğu görülmüştür. Yapılan boyamalarda mordan konsantrasyon artışının ve ön mordanlama yönteminde mordanlama süresinin poliamid (6.6) kumaşlarda çok fazla bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Ancak CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde poliamid (6.6) açık tonlarda renk verdiği görülmüştür.

Tablo 4. Ön mordanlama yöntemine göre boyanan kumaşların haslık testleri (demir(II)sülfat ve alüminyum sülfat)
(Fastness test of fabrics dyed according to the pre-mordanting method (ferric sulphate and alum))

Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Yıkama Haslığı								Işık Haslığı	Sürtme Haslığı		Su Damlasına Karşı Renk Haslığı		
				Renk Değişimi	Lekeleme						Yaş		Kuru	2 dakika Sonra	Kuru		
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA							
Yok	Yok	Yok	Yok	4	4	3/4	4	4	4	4	3	3/4	3/4	4	5		
Ön Mordanlama	Demir(II)sülfat	2	2	5	5	4/5	5	5	5	5	3	1/2	4	4	5		
		2	4	5	5	4/5	5	5	5	5	3	1/2	4	4	5		
		4	2	5	5	4/5	5	5	5	5	4	1/2	4	4/5	5		
		4	4	5	5	4/5	5	5	5	5	4	1/2	4	4	5		
		6	2	5	5	4/5	5	5	5	5	4	1/2	3/4	4	5		
		6	4	5	5	4/5	5	5	5	5	4	1/2	3/4	3/4	5		
		8	2	5	5	4/5	5	5	5	5	4	1	3	3/4	5		
		8	4	4/5	5	4	4/5	5	5	5	4	1/2	3	3/4	5		
		10	2	4/5	5	4/5	5	5	4/5	4/5	4	1	2/3	3	5		
		10	4	5	5	4/5	4/5	5	5	5	4	1	2	3/4	5		
	Alüminyum Sülfat	2	2	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5		
		2	4	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5		
		4	2	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	4	5		
		4	4	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5		
		6	2	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5		
		6	4	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	3/4	5		
		8	2	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5		
		8	4	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5		
		10	2	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5		
		10	4	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5		
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Ter Haslığı													
				Asidik						Bazik							
				Renk Değişimi	Lekeleme					Renk Değişimi	Lekeleme						
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co		CA	Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA
Yok	Yok	Yok	Yok	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
Ön Mordanlama	Demir(II)sülfat	2	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		2	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		4	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		4	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		6	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		6	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	3	4/5
		8	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5
		8	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	4	4/5
		10	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	4	4/5
		10	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4	5	4/5	4/5	4	4	4/5
	Alüminyum Sülfat	2	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		2	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		4	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		4	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		6	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		6	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		8	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		8	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		10	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		10	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

*Wo: yün lifi, PAN: akrilik lifi, PET: polyester lifi, PA 6.6: poliamid lifi, CA: asetat lifi

Tablo 5. Ön mordanlama yöntemine göre boyanan kumaşların haslık testleri (tanik asit ve tartarik asit)
(Fastness test of fabrics dyed according to the pre-mordanting method (tannic acid and tartaric acid))

Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Yıkama Haslığı								Işık Haslığı	Sürtme Haslığı		Su Damlasına Karşı Renk Haslığı		
				Renk Değişimi	Lekeleme						Yaş		Kuru	2 dakika Sonra	Kuru		
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA							
Yok	Yok	Yok	Yok	4	4	3/4	4	4	4	4	3	3/4	3/4	4	5		
Ön Mordanlama	Tanik Asit	2	2	5	5	5	5	5	5	5	4	4/5	4/5	4	5		
		2	4	5	5	5	5	5	5	5	4	4/5	4/5	4	5		
		4	2	5	5	5	5	5	5	5	4	4/5	5	4	5		
		4	4	5	5	5	5	5	5	5	4	4/5	5	4	5		
		6	2	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	3/4	5		
		6	4	5	5	5	5	5	5	5	3	4/5	4/5	4	5		
		8	2	5	5	5	5	5	5	5	3	4/5	5	3/4	5		
		8	4	5	5	5	5	5	4/5	5	3	5	5	3/4	5		
		10	2	5	5	5	5	5	4/5	5	4	5	5	3/4	5		
		10	4	5	5	5	5	5	4/5	5	4	5	5	4	5		
	Tartarik Asit	2	2	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5	
		2	4	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5	
		4	2	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	3/4	5	
		4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5	
		6	2	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5	
		6	4	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	4	5	
		8	2	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	4	5	
		8	4	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	4	5	
		10	2	5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	4	5	
		10	4	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	4	5	
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Ter Haslığı													
				Asidik								Bazik					
				Renk Değişimi	Lekeleme						Renk Değişimi	Lekeleme					
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA		Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA
Yok	Yok	Yok	Yok	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
Ön Mordanlama	Tanik Asit	2	2	4	5	4/5	4/5	3	4/5	5	4	3/4	4	4/5	4/5	4/5	4/5
		2	4	4	5	4/5	4/5	3	4/5	5	4	3/4	4	4	4	4	4/5
		4	2	4	5	4/5	4/5	2	3/4	4/5	3/4	4/5	4/5	3/4	3/4	3	4/5
		4	4	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	4/5	3/4	4/5	4	3/4	3/4	3	4/5
		6	2	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	3/4	4/5	4	4	3/4	3	4/5
		6	4	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	3/4	4/5	4	4/5	4	4	4/5
		8	2	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	4/5	3/4	3/4	3	3	3	2	3/4
		8	4	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	3	3	3	3	2/3	2	2/3
		10	2	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	3	3	3	2/3	2/3	2	3
		10	4	3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	3/4	3	3	2/3	2/3	2	3
	Tartarik Asit	2	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		2	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		4	2	5	5	5	5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		4	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		6	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		6	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		8	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		8	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		10	2	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		10	4	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

*Wo: yün lifi, PAN: akrilik lifi, PET: polyester lifi, PA 6.6: poliamid lifi, CA: asetat lifi

Tablo 6. Birlikte mordanlama yöntemine göre boyanan kumaşların haslık testleri (Demir(II)sülfat ve alüminyum sülfat)
(Fastness test of fabrics dyed according to the pre-mordanting method (ferric sulphate and alum))

Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Yıkama Haslığı							Işık Haslığı	Sürtme Haslığı		Su Damlasına Karşı Renk Haslığı		
				Renk Değişimi	Lekeleme							Yaş	Kuru	2 dakika Sonra	Kuru	
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA						
Yok	Yok	Yok		4	4	3/4	4	4	4	4	3	3/4	3/4	4	5	
Birlikte Mordanama	Demir(II)sülfat	2	Yok	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3	5	
		4		5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3	5	
		6		5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3	5	
		8		5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3	5	
		10		5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3	5	
	Alüminyum Sülfat	2		5	5	5	5	5	5	5	5	2	5	5	3/4	5
		4		5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	4/5	3/4	5
		6		5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	4/5	3/4	5
		8		5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	4/5	3/4	5
		10		5	5	5	5	5	5	5	5	2	4/5	5	3/4	5

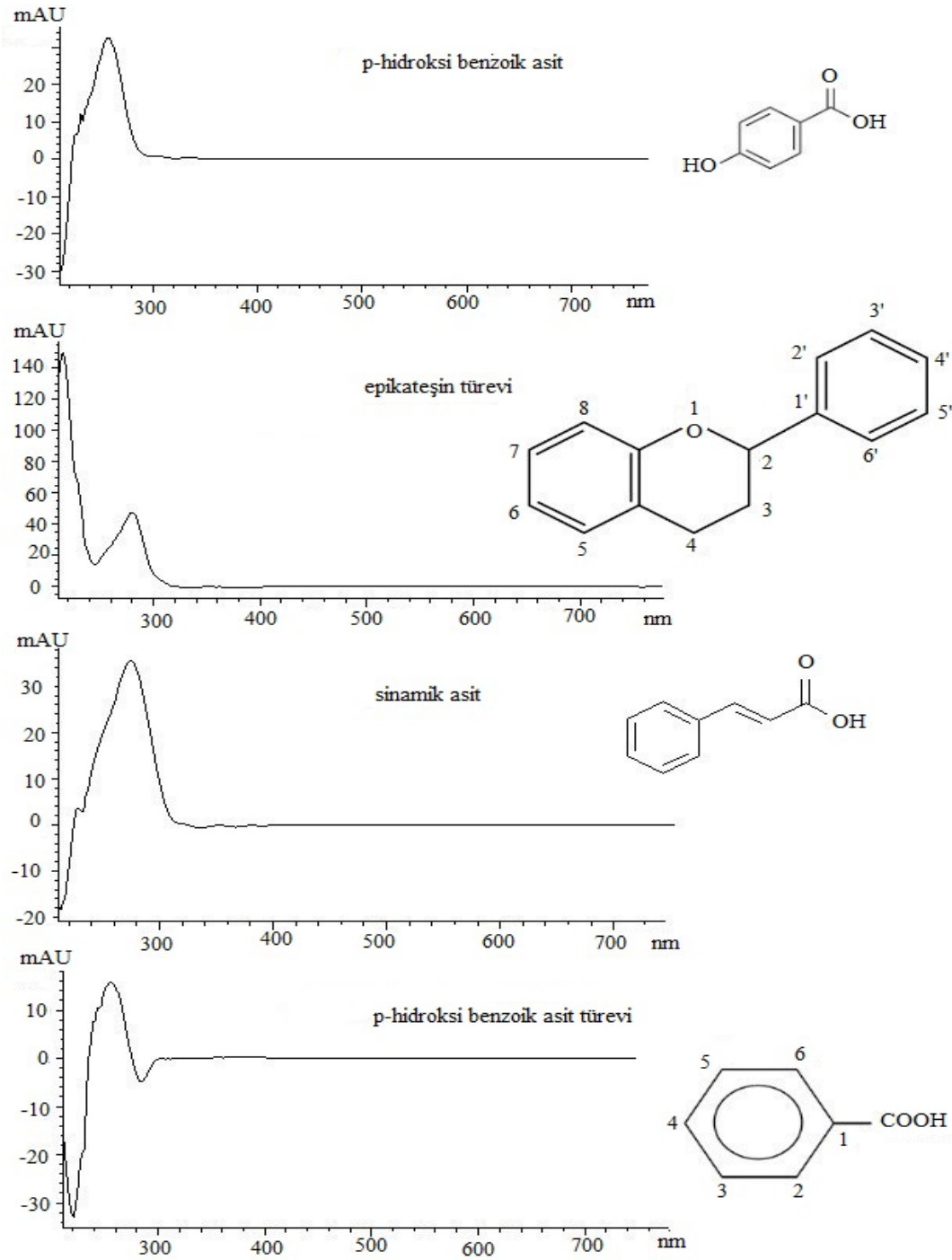
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Ter Haslığı														
				Asidik						Bazik								
				Renk Değişimi	Lekeleme						Renk Değişimi	Lekeleme						
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA		Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA	
Yok	Yok	Yok		3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	
Birlikte Mordanama	Demir(II)sülfat	2	Yok	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4	5	
		4		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	2/3	5	
		6		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	3/4	5	
		8		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	2/3	5	
		10		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	2/3	5	
	Alüminyum Sülfat	2		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		4		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		6		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
		8		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		10		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

*Wo: yün lifi, PAN: akrilik lifi, PET: polyester lifi, PA 6.6: poliamid lifi, CA: asetat lifi

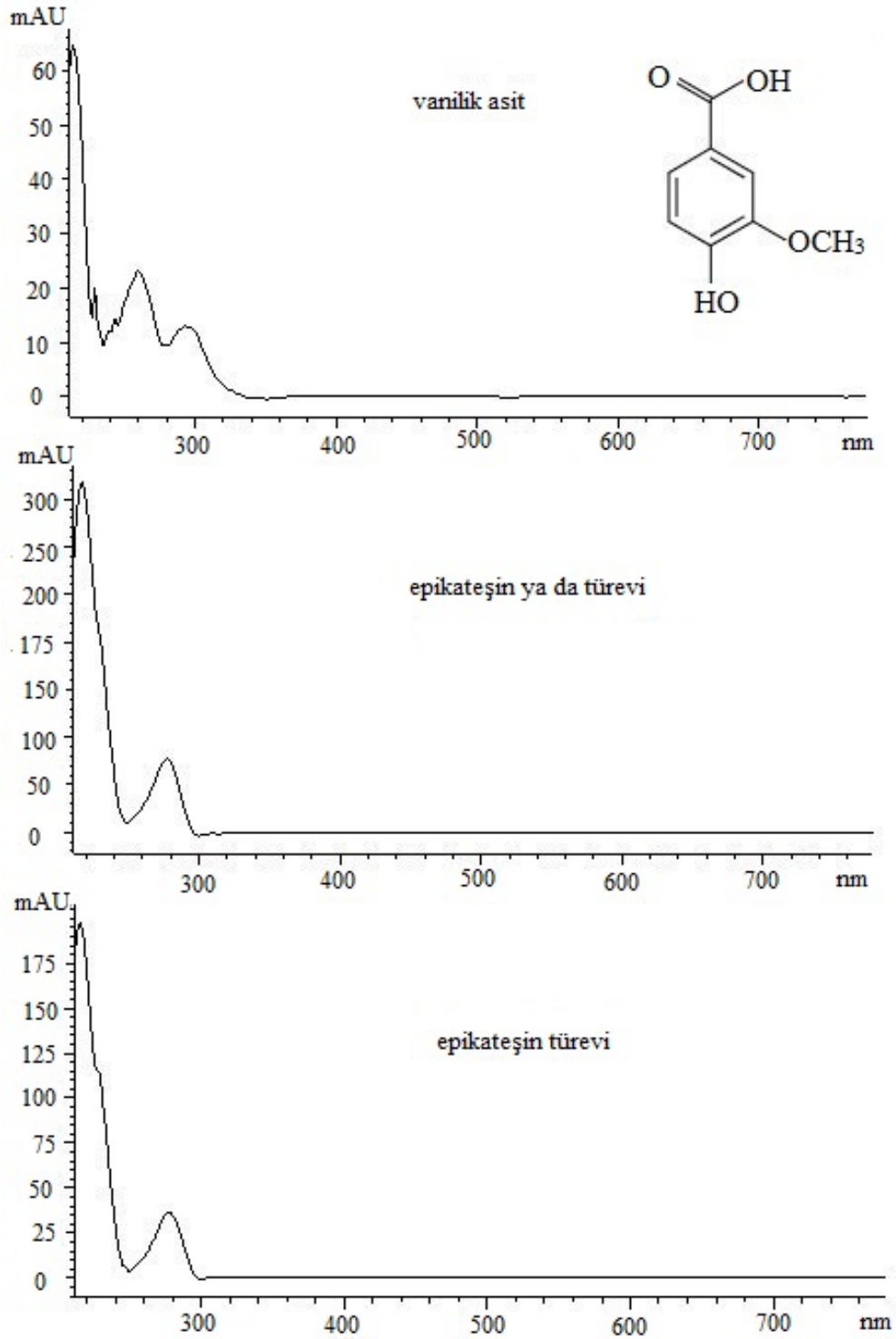
Tablo 7. Birlikte mordanlama yöntemine göre boyanan kumaşların haslık testleri (tanik asit ve tartarik asit)
(Fastness test of fabrics dyed according to the pre-mordanting method (tannic acid and tartaric acid))

Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Yıkama Haslığı							Işık Haslığı	Sürtme Haslığı		Su Damlasına Karşı Renk Haslığı			
				Renk Değişimi	Lekeleme							Yaş	Kuru	2 dakika Sonra	Kuru		
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA							
Yok	Yok	Yok	Yok	4	4	3/4	4	4	4	4	3	3/4	3/4	4	5		
Birlikte Mordan	Tanik Asit	2		4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	5	5	3	5		
		4		4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	3	5		
		6		4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	5	5	3	5		
		8		4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	3	5		
		10		4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	5	5	3	5		
	Tartarik Asit	2		5	5	5	5	5	5	5	3	4/5	4/5	3/4	5		
		4		5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	3/4	5		
		6		5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	3/4	5		
		8		5	5	5	5	5	5	5	3	4/5	5	3/4	5		
		10	5	5	5	5	5	5	5	3	4/5	5	3/4	5			
Mordanlama Yöntemi	Mordan Maddesi	Konsantrasyon (%)	Süre (saat)	Ter Haslığı													
				Asidik						Bazik							
				Renk Değişimi	Lekeleme						Renk Değişimi	Lekeleme					
					Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA		Wo	PAN	PET	PA6.6	Co	CA
Yok	Yok	Yok	Yok	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	
Birlikte Mordan	Tanik Asit	2		3/4	5	4/5	4/5	2	3/4	5	4	4	4	4	3/4	3	3/4
		4		3/4	5	4/5	4/5	2	4/5	5	4	3	3	3	2/3	3	
		6		3/4	5	4/5	4/5	2	4/5	5	3/4	3	2/3	2/3	2/3	2	3
		8		3/4	5	4/5	4/5	2	4/5	5	3/4	3	2/3	2/3	2/3	2	3
		10		3/4	5	4/5	4/5	2	4/5	5	3/4	3	2/3	2/3	2/3	2	3
	Tartarik Asit	2		4	5	4	4	4	4	5	4	4/5	4	4/5	4/5	4	5
		4		4	5	4	4/5	4	4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	5
		6		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	5
		8		4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5
		10	4/5	5	4/5	4/5	4/5	4	5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	5	

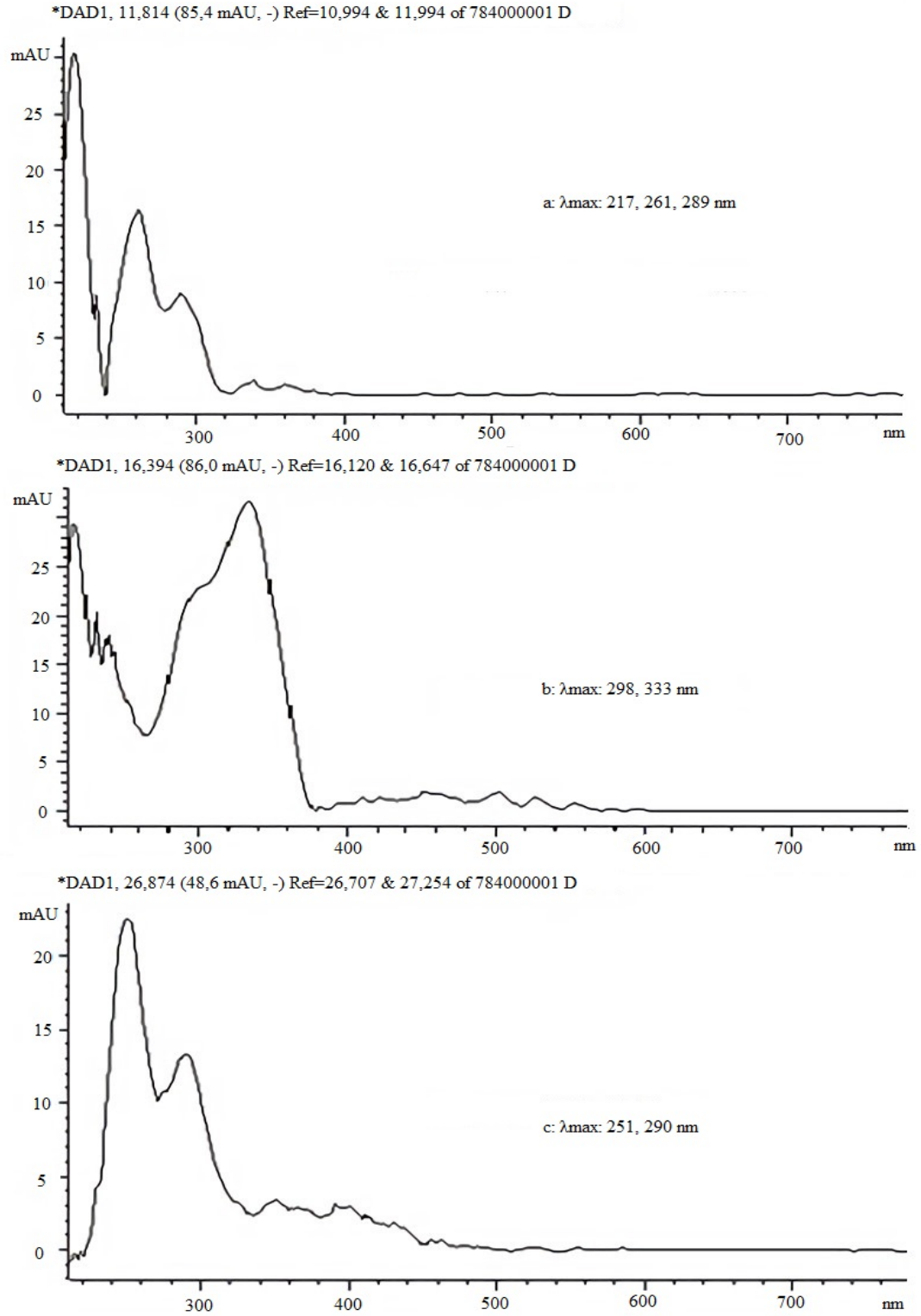
*Wo: yün lifi, PAN: akrilik lifi, PET: polyester lifi, PA 6.6: poliamid lifi, CA: asetat lifi



Şekil 7. p-hidroksibenzoik asit, epikateşin türevi, sinamik asit ve p-hidroksibenzoik asit türevinin HPLC spektrumu
(HPLC spectrum of p-hydroxybenzoic acid, epicatechin derivative, sinamic acid and p-hydroxybenzoic acid derivative)



Şekil 8. Vanilik asit, epikateşin veya türevi, epikateşin türevinin HPLC spektrumu
(HPLC spectrum of vanillic acid, epicatechin or its derivative, epicatechin derivative)



Şekil 9. Tanımlanamayan (a), (b) ve (c) bileşiklerinin spektrumları (Spectra of unidentified compounds)

Ön mordanlama yönteminde poliamid (6.6) kumaşlarda düzgünsüz boyama yani abrajlar meydana gelmiş, birlikte mordanlama yönteminde ise homojen bir boyama meydana gelmiştir. Farklı mordan tipleri, farklı mordanlama yöntemleri ve farklı mordan konsantrasyonları ile yapılan boyamalarda her bir mordan grubu için çeşitli tonlarda boyamalar elde edilmiştir, bu da karasuyun doğal boyarmadde kaynağı olarak kullanılabilceğini ve farklı renk tonlarında boyamalar elde edilebileceğini göstermiştir. Yapılan boyamaların haslık testleri incelendiğinde ön mordanlama yönteminde haslık değerlerinin iyi olduğu, alüminyum sülfat ve tartarik asidin ışık haslığının kötü olduğu görülmüştür. Işık haslıklarının kötü olması alüminyum sülfat ve tartarik asidin elyafa tutunamamasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Birlikte mordanlama yönteminde de tanik asit ile mordanlanan kumaşların ışık haslık değerinin en iyi olduğu, diğer mordanların haslık değerlerinin orta ile iyi derece arasında değiştiği görülmüştür. Literatürde ki zeytinyağı atıkları ile yapılan çalışmalar ile bu çalışma kıyaslandığında, poliamid (6.6) kumaşların karasu ile başarılı bir şekilde boyanabileceği ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [13, 27, 28, 29]. Bu çalışmada boyanan poliamid (6.6) liflerinin hem renk değerleri hem de haslık değerleri tekstil uygulamalarında doğal boyarmadde kaynağı olarak karasuyun kullanılabilceğini göstermiştir. Yapılan HPLC analizleri sonucunda on adet boyarmadde bileşiği tespit edilmiş, bunların yedisi tanımlanabilmiştir. P-hidroksibenzoik asit, epikateşin türevi, p-hidroksibenzoik asit türevi, vanilik asit, sinamik asit, epikateşin ya da türevi, epikateşin türevi boyarmaddeleri tanımlanabilenlerdir. Yapılan HPLC kromatogramları incelendiğinde poliamid (6.6) kumaş boyama sıcaklığına geldiği ilk dakikada daha boyarmadde molekülleri lif tarafından alınmış, boyama sonuna kadar da boyarmadde molekülleri lif ile bağ oluşturmuştur. Bu çalışmada HPLC ile tespit edilen boyarmadde bileşenleri daha önceden yapılmış ve literatürde mevcut olan diğer çalışmalarda da tespit edilmiştir [23-26]. Yapılan çalışmalar sonucunda ve zeytinyağı üretimi atıklarının içerdiği yüksek fenolik içeriklerden dolayı doğal boyarmadde olarak kullanılabilceğini, renk ve haslık analizlerinin iyi sonuçlar vermesi ve boyarmadde moleküllerinin lif tarafından alınması zeytinyağı üretim atıklarını alternatif bir doğal boyarmadde kaynağı olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu makale Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezinden hazırlanmıştır [33]. Değerli katkılarından dolayı Türk Kültür Vakfı DATU Laboratuvarı'ndan Emine TORGAN'a ve Marmara Üniversitesi'nden Prof. Dr. Recep KARADAĞ'a ve desteklerinden dolayı TARIŞ Bozdoğan İşletmesi'ne ve Cengiz KIZILDERELİ'ye teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Salık M. A. ve Çakmakçı S., Zeytin (*Olea europaea* L.) yaprağının fonksiyonel özellikleri ve gıdalarda kullanım potansiyeli, *The Journal of Food*, 46 (6), 1481-1493, 2021.
- Öcal A., Zeytinyağı atık suyu ve pirininin bitki yetiştirilmesinde kullanım olanaklarının anlaşılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.
- Koçaslan Z., Demirbaş N., Altekin H., Tosun D., Zeytinyağı işleyen tesislerde karasu probleminin çözümü konusunda sanayicilerin görüş ve önerileri: İzmir ili örneği, *Mediterranean Agricultural Sciences*, 32 (3), 349-355, 2019.
- Hodaifa G., Gallardo P. A. R., García C. A., Kowalska M., Seyedsalehi M., Chemical oxidation methods for treatment of real industrial olive oil mill wastewater, *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97, 247-254, 2019.
- Uğurlu M., Karaoğlu M. H., Kula İ., UV/H₂O₂/TiO₂/sep. nanopartikül kullanılarak zeytin karasuyunda fotokatalitik bozunma ve renk giderimi, *Ekoloji*, 19, 77, 97-106, 2010.
- Deveci E. Ü. ve Çınar Ö., Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtımında fungal defenolizasyonun önemi, *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4 (2), 107-111, 2011.
- Amor C., Lucas M. S., García J., Dominguez J. R., De Heredia J. B., Peres J. A., Combined treatment of olive mill wastewater by fenton's reagent and anaerobic biological process, *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 50, 161-168, 2015.
- Oktav Akdemir E., Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kitosan ile koagülasyonunda Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yönteminin uygulanması, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9 (1), 241-248, 2022.
- Shabir S., Ilyas N., Saeed M., Bibi F., Sayyed R. Z., Almalki W. H., Treatment technologies for olive mill wastewater with impacts on plants, *Environmental Research*, 216 (3), 114399, 2023.
- Chatzisymeon E., Foteinis S., Mantzavinos D., Tsoutsos T., Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, 54, 229-234, 2013.
- Toparlak E. ve Kola O., Zeytin yaprağı, pirina ve karasuyu gıda ve yem sektörlerinde değerlendirme çalışmaları, *Journal of Food and Feed Science Technology*, 28, 1-17, (2022/2), 2022.
- Kaykioğlu G. ve Balcı C. N., Zeytin karasuyunun ön arıtımında asitle parçalama ve kireçle çöktürme uygulamalarının karşılaştırılması, *European Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4 (2), 45-49, 2021.
- Ekrami E., Mafiand M., Saberi Motlagh M., Dyeing of wool using olive fruit waste, *World Applied Science Journal*, 13 (5), 996-999, 2011.
- Göçenoğlu Sarıkaya A., Biosorption of Remazol Marine Blue textile dye by *Lactarius salmonicolor* biomass: Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (2), 1121-1137, 2022.
- Civan Çavuşoğlu F., Bayazit Ş.S., Salam M.A., Removal of crystal violet dye from aqueous solutions using montmorillonite-based nanoclays: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1907-1917, 2023.
- Toprak Çavdur T., Anis P., Çalışkan N., Investigation of the effects of reactive dyes functionality on dyeing behaviors of fabrics and the environment *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1689-1697, 2023.
- Kurtoğlu N. ve Şenol D., Tekstil ve ekolojiye genel bakış, karsinojen ve allerjik etki yapabilen tekstil kimyasalları, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 7 (1), 26-31, 2004.
- Tutak M. ve Benli H., Bazı bitkilerden elde edilen doğal boyarmaddelerin yünü boyama özelliğinin incelenmesi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10, 2, 53-59, 2008.
- Erdem İsmal Ö., Doğal boya uygulamalarının değişen yüzü ve yenilikçi yaklaşımlar, *YEDİ: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, Yaz 2019 (22), 41- 58, 2019.
- Deveoğlu O. ve Karadağ R., Genel bir bakış: doğal boyarmaddeler, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 23 (1) 21-32, 2011.
- Samanta A. K., Konar A., Dyeing of textiles with natural dyes, *Natural Dyes*, Editör: E. Perrin Akçakoca Kumbasar, InTech, Rijeka-Hırvatistan, 29-56, 2011.
- Marco E., Savarese M., Paduano A., Sacchi R., Characterization and fractionation of phenolic compounds

- extracted from olive oil mill wastewaters, *Food Chemistry*, 104, 858–867, 2007.
23. Frankel E., Bakhouch A., Lozano-Sanchez J., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A., Literature review on production process to obtain extra virgin olive oil enriched in bioactive compounds, potential use of byproducts as alternative sources of polyphenols, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 5179–5188, 2013.
24. Aktas E. S., Imre S., Ersoy L., Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Research*, 35, 9, 2336–2340, 2001.
25. Ede A. ve El S. N., Zeytinyağı üretim atıklarının biyolojik aktiviteleri ve gıdalarda kullanım potansiyeli, *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10 (5), 798-810, 2022.
26. Haddar W., Baaka N., Meksi N., Ticha M. B., Guesmi A., Mhenni M. F., Use of ultrasonic energy for enhancing the dyeing performances of polyamide fibers with olive vegetable water, *Fibers and Polymers*, 16 (7), 1506-1511, 2015.
27. Haddar W., Baaka N., Meksi N., Elksibi I., Mhenni, M. F., Optimization of an ecofriendly dyeing process using the wastewater of the olive oil industry as natural dyes for acrylic fibres, *Journal of Cleaner Production*, 66, 546-554, 2014.
28. Erdem İsmal Ö., A route from olive oil production to natural dyeing: valorisation of prina (crude olive cake) as a novel dye source, *Coloration Technology*, 130, 147–150, 2014.
29. Meksi N., Haddar W., Hammamia S., Mhenni M. F., Olive mill wastewater: A potential source of natural dyes for textile dyeing, *Industrial Crops and Products*, 40, 103-109, 2012.
30. Halpine S. M., An improved dye and lake analysis method for high performance liquid chromatography and diode-array detector, *Studies in Conservation*, 41, 76-94, 1996.
31. Karapanagiotis I., Daniilia S., Tsakalof A., Chrysoulakis Y., Identification of red natural dyes in post-byzantine icons by HPLC, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technology*, 28, 739, 2005.
32. Dutta P., Mahjabin S., Sufian M.A., Razaya Rabbi M., Chowdhury S., Imran I.H., Impacts of natural and synthetic mordants on cotton knit fabric dyed with natural dye from onion skin in perspective of eco-friendly textile process, *Materials Today: Proceedings*, 47, 2633-2640, 2021.
33. Avcı B. B., Zeytinyağı Üretimi Atıklarının Tekstil Boyacılığında Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2016.