

# Tekstil Boyar Maddesinin Metal Modifiyeli Kitosan Bilyeler Kullanılarak Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı

## Purification of Textile Dye by Photocatalytic Oxidation Process Using Metal Modified Chitosan Balls

### Zülal DEMİRKAYA

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye  
zulal.demirkaya@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-2605-670X

### Araş. Gör. Gizem BAŞARAN DİNDAŞ

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye  
gdindas@gtu.edu.tr  
ORCID: 0000-0002-5647-6636

### Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye  
nbektas@gtu.edu.tr  
ORCID: 0000-0002-8257-9452

### Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye  
yatmaz@gtu.edu.tr  
ORCID: 0000-0002-5085-5256

## Öz

Bu çalışmada boyar maddenin giderilmesi amacıyla fotokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak kullanılmak üzere doğada biyosentez ile üretilen kitosandan elde edilen kitosan biyopolimerine yüklenmek üzere kobalt, demir (II), demir (III) ve bakır metalleri belirlendi ve oksidant olarak peroksimonosülfat (PMS) seçildi. Belirlenen metaller hazırlanan kitosan bilyelerine yüklendikten sonra direct orange 46 boyası kullanılarak 20 mg/L konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler dört farklı metalle yüklenen katalizörler ve PMS ile fotokatalitik prosesi çalışılarak spektrofotometre ile ölçülen giderim verileri kaydedildi. Bu çalışmalar ışığında kobalt yüklü kitosan bilyelerinin tepkimeleri hızlandırıp oldukça iyi sonuçlar verdiği gözlemlendiğinden bu katalizörler ile 50 ve 100 mg/L konsantrasyonlar ile çalışmalara devam edildi. Ayrıca katalizör ve PMS miktarını optimize etmek ve proseste ışık kullanılıp kullanılmaması durumlarındaki verimleri gözlemlenmek, ışık kullanılması gereken durumlarda UVA veya UVA led ışıklarının etkisini karşılaştırmak üzere de çalışmalar yapıldı. Son olarak bir tekstil firmasının gerçek atık suyu için kobalt yüklü kitosan bilyelerin katalizör olarak kullanılması ile aynı prosesler uygulandı. Sonuçta kobalt yüklü kitosan bilyelerin fotokatalitik prosesinde katalizör olarak kullanılmasıyla yüksek verimler elde edildiği gözlemlendi.

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

## Abstract

*In this study, cobalt, iron (II), iron (III) and copper metals were determined to be loaded into the chitosan biopolymer obtained from chitin produced by biosynthesis in nature to be used as a catalyst in the photocatalytic oxidation process to remove the dyestuff, and peroxymonosulfate (PMS) was selected as the oxidant. After the determined metals were loaded into the prepared chitosan beads, the photocatalytic process was studied with the solutions prepared at 20 mg/L concentration using direct orange 46 dye, catalysts loaded with four different metals and PMS, and the removal data measured with a spectrophotometer were recorded. In the light of these studies, since it was observed that cobalt-loaded chitosan beads accelerated the reactions and gave very good results, studies were continued with these catalysts at 50 and 100 mg/L concentrations. Studies were also carried out to optimize the amount of catalyst and PMS, to observe the efficiency whether light was used in the process or not, and to compare the effect of UVA or UVA LED lights when light was required. Finally, the same processes were applied to real wastewater of a textile company, using cobalt-loaded chitosan beads as catalysts. As a result, it was observed that high efficiency was achieved by using cobalt-loaded chitosan beads as catalysts in the photocatalytic process.*

**Keywords:** Metal Modified Chitosan Bead, PMS, Photocatalytic Oxidation, Textile Dyestuff.

## Giriş

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 edilmemektedir; bu da araştırmacıları, atık suların endüstrilerde yeniden kullanımı ve geri kazanımı konularında arıtma teknolojilerine yönlendirmektedir (Kobya vd., 2003). Son yıllarda, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, ozonlama, fenton, foto-fenton, ultraviyole ışınlama 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 polikasyonik 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

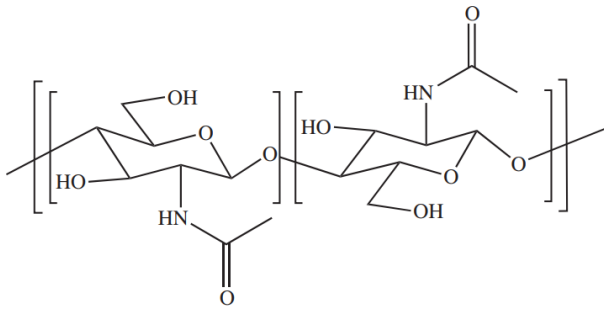
kazandırmaktadır. Böylece, ışık kaynağından doğan enerji tüketiminin de önüne geçilerek daha düşük maliyetli ve etkili bir arıtım prosesi dizaynı uygulanmıştır.

## Kitosanın Yapısı ve Özellikleri

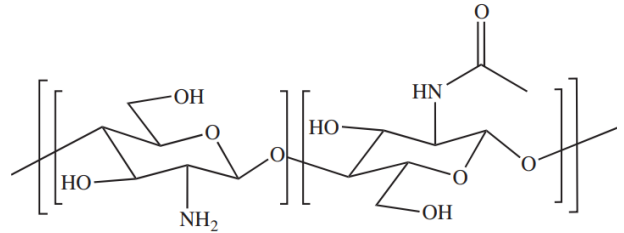
Yengeç, karides gibi kabuklular ve böceklerin dış iskeletlerinde, mantar hücre duvarlarında, yeşil alglerin hücre duvarlarında ve mayalarda bulunan kitin, sert, beyaz renkli, elastik yapılı olmayan, azotlu bir polisakkarittir (Gottardi ve Galli, 1985; Khedr vd., 2012). Bu polisakkarit türü, yeryüzünde selülozdan sonra sayıca en fazla olan türdür (Albadarin vd., 2017).  $\beta$ -(1,4) bağlantılı 2-asetamid-2-deoksi- $\beta$ -D-glukozdan oluşan kitinin kimyasal yapısı, Şekil 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- $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz olarak adlandırılan kitosanın kimyasal yapısı, Şekil 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).

Moleküler ağırlık, deasetilasyon 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 olmalarından ve su tutma kapasitelerinin yüksek olmasından kaynaklanır. Bu özellikleri sayesinde, kitosan; su arıtma, tıp, ziraat, eczacılık, medical, tekstil, kağıt ve kozmetik gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Yılmaz vd., 2006). Kitosan, ideal absorban özelliklerine sahip olması sayesinde, atık sulardan kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan, dünyanın en bol bulunan ve düşük maliyetli biyopolimerlerinden biridir (Çetinkaya, 2022).



Şekil 1. Kitinin Kimyasal Yapısı.



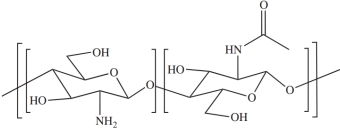
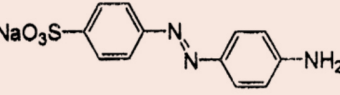
Şekil 2. Kitosanın Kimyasal Yapısı.

## Materyal ve Metot

### Materyal

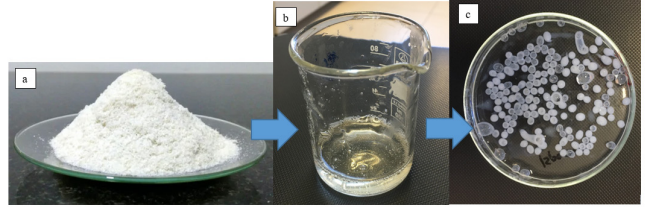
**Kullanılan Kimyasal Maddeler:** Çalışmada kullanılan kimyasallar, literatür araştırması sonucunda seçilmiş olup laboratuvar ortamında ticari olarak temin edilmiştir. Bu çalışmada kitosan üretim aşaması ele alınmamış, bunun yerine ticari marka kitosan (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Polimer hale getirmek için asetik asit (Merck), polimer haldeki kitosana bilye şekli vermek amacıyla sodyum hidroksit (Merck), kitosan bilyelerin şeklini sabitlemek için gluteraldehit (Merck) kullanılmıştır. Kitosan bilyelere yükleme yapmak amacıyla demir (II) sülfat (Merck), demir (III) klorür, kobalt (II) sülfat ve bakır (II) sülfat kullanılmıştır. Sentetik atık su hazırlanırken Direct Orange 46 boyar maddesi (Dyestar) tercih edilmiştir. Tablo 1’de, katalizör oluşturmada kullanılan kitosanın ve sentetik atık su hazırlamada kullanılan Direct Orange 46 boyar maddesinin kimyasal formülü ve yapısı verilmiştir.

**Tablo 1:** Kitosan ve Direct Orange 46 Boyar Maddesinin Kimyasal Formül ve Yapısı.

Adı	Kimyasal Formülü	Yapısı
Kitosan	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	
Direct Orange 46	$C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$	

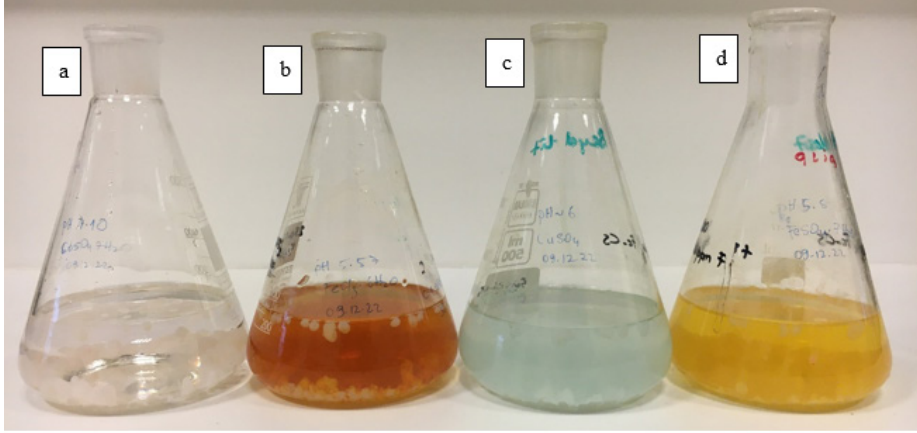
### Metot

**Kitosan Bilyelerin Hazırlanması:** Toz haldeki kitosan (Şekil 3-a) maddesi, polimer hale getirilmek üzere, hacimce %5’lik 100 mL asetik asit çözeltisine eklendi. Beherde hazırlanan bu karışım, 400 rpm karıştırma hızı ile 24 saat boyunca çalkalayıcıya bırakıldı (Şekil 3-b). Bir gün sonra polimer halde jelleşen kitosan, şırınga yardımıyla çekilerek, 2M NaOH çözeltisine bilyeler halinde damlatıldı (Şekil 3-c). Çözeltiden süzülüp behere alınan bilyelere, hacimce %0.1’lik 250 mL gluteraldehit çözeltisi eklendi ve 250 rpm karıştırma hızı ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra süzülen bilyeler, pH 8-9 civarına gelene kadar saf su ile yıkanıp, 24 saat boyunca 30°C’de kontrollü bir şekilde etüvde kurutulmuştur.

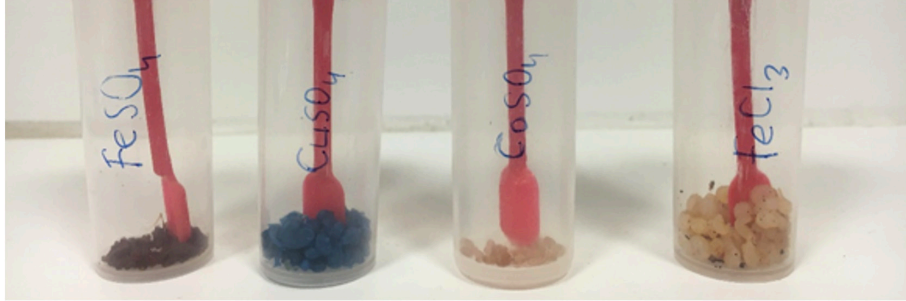


**Şekil 3.** a) Toz Haldeki Kitosan b) Jel Kıvamında Polimer Hale Geçen Kitosan c) NaOH Çözeltisine Damlatılarak Bilye Haline Getirilen Kitosan.

Hazırlanan kitosan bilyelere  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metallerinin yüklenmesine karar verildi. Bu amaçla 100 mg/L konsantrasyona sahip ve 250 mL hacimli metal çözeltilerini hazırlamak üzere  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  ve  $CuSO_4$  bileşikleri kullanıldı. Her bir metal yükleme prosesi için 10 gram kurutulmuş kitosan bilye kullanıldı ve ayrı ayrı erlenmeyerlere alınıp her birine 250 mL farklı bir metal çözeltisi eklendi. Hazırlanan karışımlar, 250 rpm hızında çalkalayıcıya alınarak 5 saat boyunca yükleme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 4). Çözeltilerinden süzülen ve saf su ile yıkanan kitosan bilyeler, 24 saat boyunca 30°C’de kontrollü bir şekilde etüvde kurutuldu (Şekil 5). Böylece kobalt yüklü (CBCo), bakır yüklü (CBCu), demir(II) yüklü (CBF2) ve demir(III) yüklü (CBF3) olmak üzere dört farklı tipte metal yüklü kitosan bilyeler elde edildi.

**Kitosan Bilyelerin Metal ile Modifiye Edilmesi:**

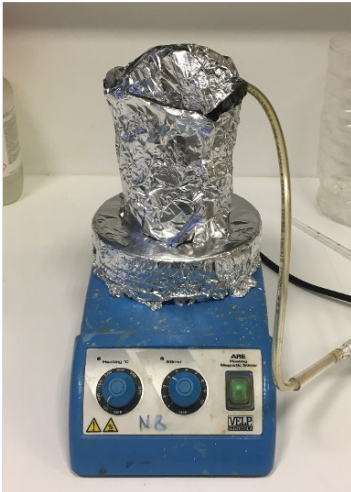
**Şekil 4.** Metal ile Modifiye Edilen Kitosan Bilyelerin Adsorpsiyon Sonrası Görünümü. (a)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{CuSO}_4$ , (d)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



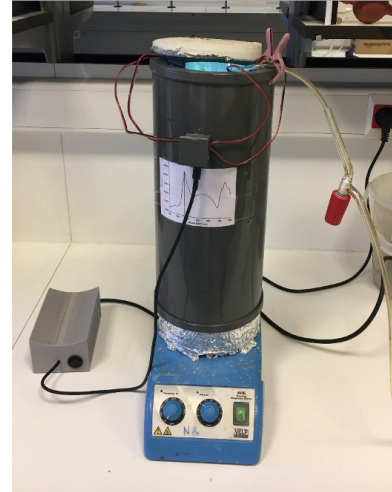
**Şekil 5.** Metal Modifiyesinden Sonra Kurutulan Kitosan Bilyeler. (a)  $\text{FeSO}_4$ , (b)  $\text{CuSO}_4$ , (c)  $\text{CoSO}_4$ , (d)  $\text{FeCl}_3$

**Modifiye Edilmiş Kitosan Bilyeler ile DO46 Boyar Maddesinin Giderilmesi:** İlk olarak, hazırlanan 20 mg/L'lik, 250 mL DO46 boyar maddesi çözeltisinin PMS ile giderimini gözlemek adına, çözelti 30-40°C aralığında 120 dakika boyunca tutularak 10 mM PMS ile karıştırıldı (Şekil

6). Daha sonra, aynı düzeneğe UVA LED ışık kaynağı bağlanarak deney tekrarlandı (Şekil 7). Ardından, kitosan bilyelerin katalizör olarak kullanılması amacıyla deneysel düzenek hazırlanmıştır.



**Şekil 6.** Katalitik Oksidasyon Düzeneği.



**Şekil 7.** Fotokatalitik Oksidasyon Düzeneği.

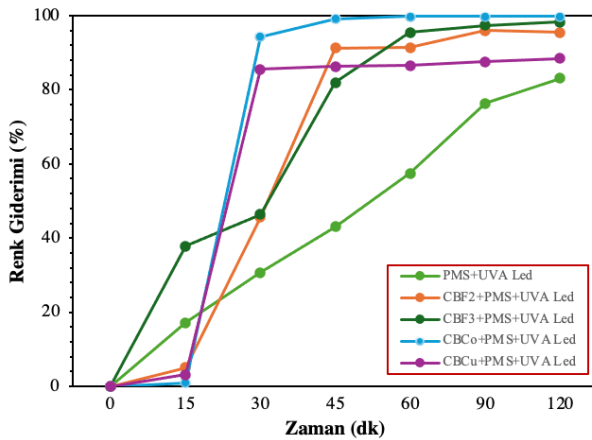


Katalizör etkisini araştırmak için her bir katalizörden 1g/L olacak şekilde 10 mM PMS, 20 mg/L boyar madde konsantrasyonu ile çalışmalar yapıldı. Renk giderim veriminde en iyi sonucun elde edildiği katalizör kullanılarak ışığın etkisi, boya konsantrasyonunun etkisi (20, 50 ve 100 mg/L), katalizör konsantrasyonunun etkisi (1, 0.5, 0.25 ve 0.125 g/L) ve PMS oksidanının etkisi (1, 2, 5 ve 10 mM) araştırıldı. Spektrofotometre ile boya konsantrasyonu takip edilerek boyar madde/renk giderim verimi hesaplanmıştır.

## Bulgular ve Tartışma

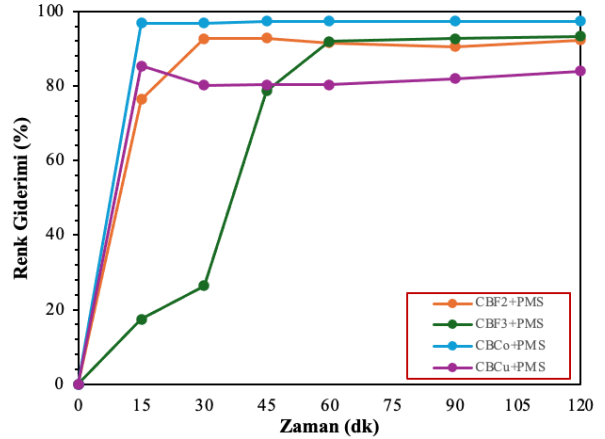
### Katalizörlere Yüklenen Metallerin Giderime Etkisi

**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. Bunun sebebi, Co metali PMS oksidantının etkileşimi sonrası oluşan  $SO_4^{\bullet-}$  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 8.** 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 9'da görüldüğü üzere, 120 dakika sonunda CBF3'ün bulunduğu beherdeki giderim verimi %93'ü geçerken, CBCo katalizörleri %97,40 giderim verimi ile ışısız ortamda da umut vadetmeyi sürdürdü. Bu sebeple, sonraki aşamalarda bu iki (CBF3 ve CBCo) katalizörün kullanılmasına karar verildi.



**Şekil 9.** Geliştirilen katalizörlerin katalitik oksidasyon prosesinde renk giderimine etkisi (20 mg/L boyar madde + 1 g/L Katalizör + 10 mM PMS).

### Katalitik Oksidasyon Prosesinde Boyar Madde Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine Etkisi:

Boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L'e yükseltirken, 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 1'de gösterildiği gibi reaksiyon sırasındaki  $SO_4^{\bullet-}$  radikalinin yanı sıra  $\bullet OH$  radikali de oluşmaktadır.

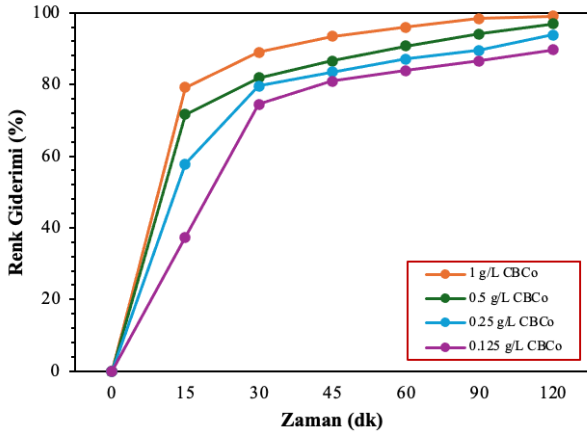


Ortamdaki  $Fe^{+3}$  iyonu,  $\bullet OH$  radikali ile reaksiyona girerek Fenton benzeri reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu sırada oluşan  $Fe^{+2}$  iyonu da Eşitlik 2'de gösterildiği gibi ortamda bulunan  $SO_4^{\bullet-}$  radikalini sönmlemedir (Xia vd., 2020).

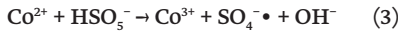


### Katalizör Konsantrasyonunun Renk Giderim Verimine

**Etkisi:** Şekil 10'da 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 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.

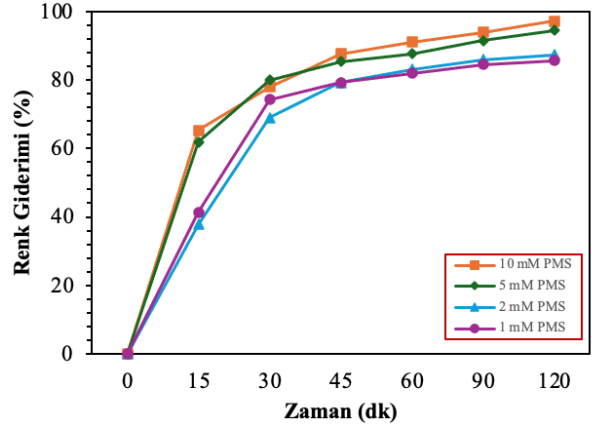


**Şekil 10.** CBCo Katalizör Konsantrasyonunun Renk Giderimine Etkisi (50 mg/L boyar madde + 5 mM PMS).



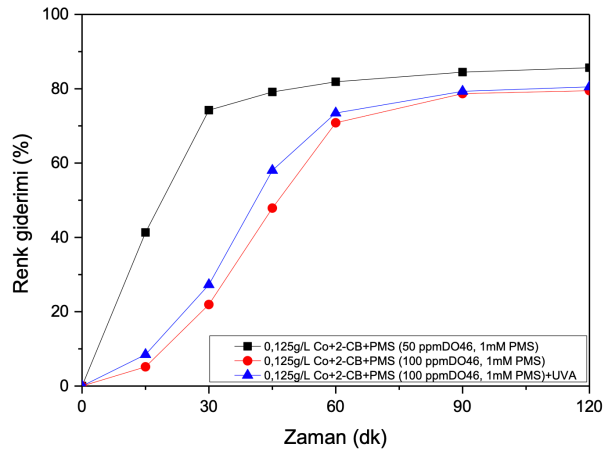
### Katalitik Oksidasyon Prosesinde PMS Konsantrasyonunun

**Renk Giderim Verimine Etkisi:** Daha sonra belirlenen katalizör miktarı ile optimum PMS miktarını karşılaştırmak adına yeni deneyler yapıldı. Şekil 11'de 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 11.** 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 12'de sonuçlar karşılaştırıldı. Verimde bir miktar düşme gözlenirse de %79.46 gibi kabul edilebilir bir giderim sağlandı. Böylece optimum şartlardaki çalışmanın yüksek konsantrasyonda da umut vadettiği gözlemlenirken, deney düzeneğinin katalitikten fotokatalitiğe dönmemesinin 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 12'de karşılaştırıldı; ışık varlığında anlamlı bir giderim artışı olmadığı, bu sebeple katalitik oksidasyonun daha az kaynakla daha kabul edilebilir bir giderim prosesi olduğu görülmüştür.



**Şekil 12.** Optimum Proses Şartlarında Renk Giderim Çalışması Sonuçları.

## Sonuç

Bu çalışmada amaç, doğal katalizörler kullanarak ve kullanılan kaynakları minimize ederek verimli bir giderim ortaya koymak olduğu için her aşamada elde edilen sonuçlar bu doğrultuda değerlendirildi. İlk aşamada, literatür taraması ile oluşturulan kitosan bilyelere yüklenmesi için en yüksek verimlerin gözlemlendiği metaller seçildikten sonra, bu metaller ile hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik yöntem ile boyar madde giderimlerinin karşılaştırılması sonucu, CBF2, CBF3 ve CBCo katalizörlerinin sonraki aşamalar için umut vadettiği, fakat ışıksız ortamda yapılan deney sonucu CBF3 ve CBCo katalizörlerinin çalışmaya değer olduğu gösterildi. Çalışmanın amacına yönelik olarak, kullanılan PMS kaynağını azaltarak daha yüksek konsantrasyonda boyar maddenin giderimini sağlamak için sonraki

aşamada konsantrasyon yükseltirken PMS miktarı yarıya düşürüldü ve artık CBCo katalizörünün aralarındaki en tercih edilebilir olduğu, bu deneyin sonucuyla gözlemlendi. Öyle ki, kullanılan bu katalizör, konsantrasyonun yükselmesine ve PMS'nin yarıya düşürülmesine rağmen halen %98'in üzerinde giderim verimi sağladı. Daha sonra, yine amaca yönelik olarak en az kaynak kullanımını desteklemek için optimum katalizör ve PMS miktarlarına karar verilmek adına deneyler düzenlendi. Minimize edilen kaynak miktarları ile konsantrasyon daha da yükseltilecek hem ışıklı hem de ışıksız ortamdaki giderim verimleri karşılaştırıldı ve Co+2 metali ile yüklü kitosan bilyelerinin ışıksız ortamda dahi boyar madde gideriminde umut vaat eden bir katalizör olduğu sonucuna varıldı.



## Kaynakça

- 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.
- Bekci, Z., Özveri, C., Seki, Y., Yurdakoç, K. (2008). Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead. *J. Hazard Mater*, 154(1-3): 254-261.
- Buasri, A., Rochanakit K., Wongvitvichot W. (2015). The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis, *Energy Procedia*, 79, 562-566.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N. P., Coz, A., Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2006). Electrochemical Treatment of Textile Dyes and Dyehouse Effluents, *Journal of Hazardous Materials B137*, 998-1007.
- Cho, J., Heuzey, M. C., Begin, A. ve Carreau, P. J. (2006). Viscoelastic Properties of Chitosan Solutions: Effect of Concentration and Ionic Strength. *J. Food Eng.* 74, 500- 515.
- Croisier, F., Jérôme, C. (2013). Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering. *European Polymer Journal*, 49(4): 780-792.
- Çetinkaya, H., (2022), Kitosan-Borik Asit Kompoziti ile Atıksulardan Eritrosin B Boyasının Giderilmesi: Deneysel Ve Teorik Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demir, A, Öktem T, Seventekin N. (2008). Kitosanın Tekstil Sanayinde Antimikrobiyal Madde Olarak Kullanımının Araştırılması, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 9.
- Duman, S.S, Şenel S. (2004). Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), 62-72.
- Gottardi, G., Galli, E. (1985). *Mineral and Rocks Natural Zeolites*, Springer Verlag, 1- 16.
- Hernandez-Rodriguez, M.J. Fernandez-Rodriguez, C. Dona-Rodriguez, J.M. Gonzalez Diaz, O.M. Zerbanı, D. and 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.
- Hu, P.D., and Long, M. C. (2016). Cobalt-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation: A Review on Heterogeneous Catalysts and Applications. *Appl. Catal. B Environ.* 181, 103-117. Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.024.
- Jia, L. Liu, W. Cao, J. Wu, Z. and Yang, C. (2020). "Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Assisted from Fractionation for Effective Removal of Acid Orange 7 from the Dyeing Wastewater". *Journal of Environmental Management*. V.262, 15 May 2020, 110260.
- Karaton Kuzgun, N., Gürel İnanlı, A. (2012). Kitosan Üretimi ve Özellikleri ile Kitosanın Kullanım Alanları, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (2): 16-21, 6.
- 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.
- Kobya, M., Can, O.T. and Bayramoğlu, M. (2003). Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B100, 163-178.
- Kubiak-Wójcicka, K., Machula S. (2020). Influence of Climate Changes on the State of Water Resources in Poland and Their Usage, *Geoscience*, 10, 312, 21.
- Manu, B. and Chaudhari, S. (2002). Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-31.
- 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.
- 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.
- Oktav, Bulut M, Elibüyük U. (2017). Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 213-219, 7.
- Shahidi F, Arachchi J.K.V, Jeon, Y.J. (1999). Food Applications of Chitin and Chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 37-51.
- Sharma, K.P., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P.K., Kumar, S., Grover, R. and 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.
- 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 H<sub>2</sub> Production from CH<sub>3</sub>OH, *Applied Catalysis B: Environmental*, 122392.
- Tav, A. (2019). Karides Kabuklarından Farklı Yöntemler İle Kitosan Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 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>.
- 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., and Du, Y. (2019). Enhanced Degradation of Paracetamol in Water Using Sulfate Radicalbased Advanced Oxidation Processes Catalyzed by 3-Dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoflower. *CEJ*, 373, 1329-1337. Doi: 10.1016/j.cej.2019.05.142.
- Zollinger, H. (2001). *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim-Federal Republic of Germany, 3. Cilt.