T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN ESASLI BİYOPOLİMERİK ADSORBANLARIN SENTEZİ ve BOYAR MADDE GİDERİMİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

Nuren ÖZTÜRK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Serkan EMİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 11.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Işıl ACAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 54352 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarımda bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren kıymetli hocam Prof. Dr. Tülin Banu İyim'e,

Tez ve laboratuvar çalışmalarım sırasında pratik çözümleri, özverisi, bilgisi, beceresi, sabrı ve tüm desteği ile bana çok yardımcı olan Doç. Dr. Serkan Emik'e,

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, çok sevdiğim arkadaşlarım Tuğba Erol, Eren Yıldırım ve yüksek lisansın kazandırdığı dostlarıma,

Tüm öğrenim hayatım süresince hep yanımda ve her konuda destekçim olan hayattaki en büyük şanslarım; kıymetlim annem Kalbiye Öztürk'e, ablam Habibe Öztürk Akkuş'a ve eşi, abim Fatih Akkuş'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019 Nuren ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. POLİMERLER 3
2.1.1. Polimerlerin Sentezi 5
2.1.1.1. Adım (Basamaklı) Polimerizasyonu 5
2.1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu 6
2.1.2. Biyopolimerler 8
2.1.3. Kitosan 9
2.1.3.1. Kitosanın Kimyasal Yapısı 10
2.1.3.2. Kitosanın Temel ve Yapısal Özellikleri 12
2.1.3.3. Kitosanın Kullanım Alanları 13
2.1.3.4. Kitosan ve Türevleri 15
2.2. ATIKSULARDA RENK GİDERİMİ 17
2.2.1. Renk ve Önemi 17
2.2.2. Boyar maddeler 18
2.2.3. Renk Giderme Yöntemleri 24
2.2.3.1. Biyolojik Boya Giderme Yöntemleri 25
2.2.3.2. Kimyasal Boya Giderme Yöntemleri 27
2.2.3.3. Fiziksel Boya Giderme Yöntemleri 29
2.3. ADSORPSİYON 31
2.3.1. Adsorpsiyon 31
2.3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri 31
2.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler 32

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği....34
2.3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model....35
2.3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model....35
2.3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli....36
2.3.4.4. Elovich Denklemi....37
2.3.5. Adsorpsiyon İzotermleri....38
2.3.5.1. Langmuir İzotermi....38
2.3.5.2. Freundlich İzotermi....40
2.3.5.3. Temkin İzotermi....41
2.3.5.4. Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi....42
2.4. SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ OLARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR....43
3. MALZEME VE YÖNTEM....49
3.1. DENEYDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER....49
3.1.1. Denemelerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri....50
3.2. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR....52
3.2.1. Hassas Terazi....52
3.2.2. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı ve Termometre....52
3.2.3. Mekanik Karıştırıcı....52
3.2.4. Vakum Etüvü....52
3.2.5. Görünür Bölge Spektrofotometresi....53
3.2.6. pH Metre....53
3.2.7. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)....53
3.3. YÖNTEM VE METOT....53
3.3.1. Adsorban Sentezi....53
3.3.1.1. Karboksimetil Modifiye Kitosan Sentezi....53
3.3.1.2. Glutaraldehit ile Çapraz Bağlama....54
3.3.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması....54
3.3.3. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı....54
3.3.3.1. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları....55
3.3.3.2. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları....55
3.3.4. pH Etkisinin İncelenmesi....56
4. BULGULAR....58
4.1. ADSORBAN ANALİZİ....58
4.1.1. FTIR Analizi....58

4.2. ADSORPSİYON ÜZERİNE ZAMANIN ETKİSİ 59
4.3. ADSORPSİYON ÜZERİNE PH ETKİSİ 62
4.4. ADSORSİYON KİNETİĞİ 64
4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model 65
4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model 66
4.4.3. Elovich Hız Modeli 68
4.4.4. Partikül İçi Difüzyon Modeli 70
4.5. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER 77
4.5.1. Adsorpsiyon İzotermleri 78
4.5.1.1. Langmuir İzotermi 85
4.5.1.2. Freundlich İzotermi 86
4.5.1.3. Temkin İzotermi 87
4.5.1.4. Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi 87
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 88
KAYNAKLAR 91
EKLER 97
ÖZGEÇMİŞ 103

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Monomer moleküllerinin polimerizasyon reaksiyonuyla polimer molekülünü oluşturması [10]. 3

Şekil 2.2: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi [10]. 4

Şekil 2.3: N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri [20]. 11

Şekil 2.4: (a) Kitin ve (b) Kitosanın kimyasal yapısı [21]. 11

Şekil 2.5: Kitinin deasetilasyonu [20]. 12

Şekil 2.6: Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları [26]. 16

Şekil 2.7: Çevrede boya atıklarının varlığından sorumlu sanayiler [28]. 17

Şekil 2.8: Geleneksel atık su arıtma sistemi [28]. 25

Şekil 2.9: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı [27]. 39

Şekil 2.10: Freundlich izotermi eğrisi [10]. 41

Şekil 3.1: Metilen Mavisinin moleküler yapısı [55]. 50

Şekil 3.2: Safranin T'nin moleküler yapısı [57] 51

Şekil 4.1: KMK, ÇKMK, ÇK ve K ürünlerine ait FT-IR spektrumları. 59

Şekil 4.2: ÇKMK ürününün zamana bağlı MM tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=4, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL). 60

Şekil 4.3: ÇKMK ürününün zamana bağlı ST tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=6, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL). 61

Şekil 4.4: ÇKMK ürününün zamana bağlı (MM+ST) tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=5, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL). 61

Şekil 4.5: MM - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL. 63

Şekil 4.6: ST - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL. 63

Şekil 4.7: (MM+ST) - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL. 64

Şekil 4.8: Yalancı birinci derece modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği. 65

Şekil 4.9: Yalancı birinci derece modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği. 65

Şekil 4.10: Yalancı birinci derece modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği. 66

Şekil 4.11: Yalancı ikinci derece modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği. 67

Şekil 4.12: Yalancı ikinci derece modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği. 67

Şekil 4.13: Yalancı ikinci derece modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği. 68

Şekil 4.14: Elovich modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği. 69

Şekil 4.15: Elovich modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği. 69

Şekil 4.16: Elovich modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği. 70

Şekil 4.17: Partikül içi difüzyon modelinin MM adsorpsiyon prosesine uygulanışı. 71

Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon modelinin ST adsorpsiyon prosesine uygulanışı. 71

Şekil 4.19: Partikül içi difüzyon modelinin (MM+ST) adsorpsiyon prosesine uygulanışı. 72

Şekil 4.20: MM adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği. 72

Şekil 4.21: ST adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği. 73

Şekil 4.22: (MM+ST) adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği. 73

Şekil 4.23: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri. 75

Şekil 4.24: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri. 76

Şekil 4.25: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri. 77

Şekil 4.26: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25^{o}C, Dozlama:0,0175g/20ml, t:72s. 79

Şekil 4.27: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175g/20ml, t: 72 s. 80

Şekil 4.28: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s. 81

Şekil 4.29: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK, ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s. 82

Şekil 4.30: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s. 83

Şekil 4.31: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175g/20ml, t: 72 s.....84

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Biyopolimerlerin fizyolojik olarak sınıflandırılması [15]. 9

Tablo 2.2: Çeşitli tip ve boya uygulamaları [28]. 20

Tablo 2.3: Boya atıklarının uluslararası standarda çevreye deşarjı [28]. 24

Tablo 2.4: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli biyolojik boya giderme yöntemleri [28]. 26

Tablo 2.5: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli kimyasal boya giderme yöntemleri [28]. 28

Tablo 2.6: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli fiziksel boya giderme yöntemleri [28]. 29

Tablo 2.7: Farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi [28]. 33

Tablo 2.8: RL değerlerine bağlı olarak adsorpsiyon türü [10]. 40

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri. 49

Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin formülleri. 50

Tablo 3.3: Metilen Mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [56]. 51

Tablo 3.4: Safranin T'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [58] 52

Tablo 4.1: ÇKMK ürünü için boyar maddelerin adsorpsiyon kinetik parametreleri. 64

Tablo 4.2: Sentezlenen ürünün Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin izoterm sabitleri. 84

Tablo 4.3: Langmuir izoterm model sonuçları (R_L- C_0) 86

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

N_0 : Başlangıçtaki molekül miktarı

N : Reaksiyon periyodu sonrasında kalan miktar

p : Reaksiyon dönüşümü

q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

t : Temas süresi (dak)

k_2 : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg. dak)

k_i : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak^2)

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabit

α : İlk sorpsiyon hız sabiti

β : Kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit

C_e : Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti derişimi (mg/L veya mol/L)

q_o : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisini yani adsorban ve adsorplanan madde arasındaki bağlantıyı açıklayan sabit

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g) (L/mg)n veya (mol/g) (L/mol)n

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

1/n : Heterojenlik faktörü

V : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)

C_0 : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

R_L : Boyutsuz sabit ayırma faktörü

A : Temkin izotermi absorban-absorbat ilişkisini inceleyen sabit (L/g)

B : Temkin izotermi adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit (J/mol)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

■ : Polany potansiyeli

E_a : Adsorpsiyon enerjisi

R : Gaz sabiti ($J.mol^{-1}K^{-1}$)

T : Kelvin cinsinden sıcaklık

ºC : Santigrat derece

nm : Nanometre

ml : Mililitre

L : Litre

g : Gram

mg : Miligram

ppm : Parts per million

Kısaltmalar	**Açıklama**
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
DD	: Deasetilasyon derecesi
NaOH	: Sodyum Hidroksit
HCl	: Hidroklorik Asit
UV	: Ultraviyole
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared
CAS	: Chemical Abstracts Servis Number
EC	: Enzim Komisyonu Numarası
MM	: Metilen Mavisi
ST	: Safranin T
MM+ST	: Metilen Mavisi+Safranin T karışımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN ESASLI BİYOPOLİMERİK ADSORBANLARIN SENTEZİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİNDE KULLANIMIN İNCELENMESİ

Nuren ÖZTÜRK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK

Günümüzde; birçok endüstride kullanılan boyar maddeler su kaynaklarının kirliliğindeki sebeplerin başında gelmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar madde kirliliği içeren atık sular, uygun ve yeterli miktarda arıtılmadıkları sürece, ışık geçişini engelleyerek fotosentez aktivitesini etkilerler ve içerdikleri metal ve klor iyonları sebebiyle sudaki yaşam için öldürücü etkiye sahiptirler. Bu maddeler, yapılarında aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle düşük biyolojik bozunabilirlik gösterirler, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Sahip oldukları toksik özellikleri nedeniyle de kanserojen maddelerdir. Saf kitosandan, glutaraldehit ile çapraz bağlı yapıda sentezlenen biyopolimerler bu boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, Metilen Mavisi ve Safranin T boyar maddelerinin kitosan esaslı çapraz bağlı biyopolimerik adsorban ile sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasının incelenmesi amaçlanmıştır.

Birinci aşamada, saf kitosan ile n-propanol, monokloroasetik asit ve sodyum hidroksit kullanılarak karboksimetil modifiye kitosan elde edilmiştir.

İkinci aşamada, sentezlenen modifiye kitosandan adsorbanı elde etmek için glutaraldehit ile çapraz bağlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü ve son aşamada, sentezlenen adsorban FTIR ile karakterize edilmiş, katyonik boyar maddeler olan Metilen Mavisi ve Safranin T'nin sulu çözeltilerden giderimi belirlenmiştir. Bu amaçla sentezlenen ürünün, zamana bağlı boyar madde tutma kapasitesi, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde tutma kapasitesi, pH'a bağlı boya tutma kapasitesi, adsorpsiyon izotermleri ve adsorpsiyon kinetikleri her bir boyar madde için incelenmiştir.

Temmuz 2019, 120 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kitosan, boyar madde, Safranin T, Metilen Mavisi, adsorpsiyon, izoterm

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYHTHESIS of CHITOSAN BASED BIO-POLIMERIC ADSORBENTS and INVESTIGESTION of THEIR USAGE in DYE REMOVAL

Nuren ÖZTÜRK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan EMİK

Nowadays, the dyes used in many industries are among the leading causes of pollution of water resources. As long as especially the waste waters produced by the textile industry including dye pollution is not treated appropriately and adequately, they affect the photosynthetic activity by blocking the light transmission and they have a lethal effect for life in the water due to the metal and chlorine ions they contain. These substances exhibit low biodegradability due to their aromatic ring and double bond in their structure and are durable and permanent chemical substances. They are also carcinogenic substances due to their toxic properties. Biopolymers synthesized from pure chitosan in cross-linked structure with glutaraldehyde can be used to remove these dyes. Therefore in this study it is aimed to investigate the removal of Methylene Blue and Safranin T dyes from the aqueous medium by adsorption with chitosan based cross-linked biopolymeric adsorbent.

In the first step, carboxymethyl modified chitosan has been obtained by using pure chitosan with n-propanol, monochloroacetic acid and sodium hydroxide.

In the second step, cross-linking reaction with glutaraldehyde has been performed to obtain the adsorbent from the synthesized modified chitosan.

In the third and final step, the synthesized product has been characterized via FTIR, removal of Methylene Blue and Safranin T which is a cationic dyestuff from the aqueous solutions has been determined. For this purpose, the time-dependent dye holding capacity, the dye holding capacity at the different beginning concentrations, the pH-dependent dye-holding capacity the adsorption isotherms and the adsorption kinetics of the synthesized product have been analyzed for each dye.

July 2019, 120 pages.

Keywords: Chitosan, dye, Safranine T, Methylene Blue, adsorption, isotherm

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme ve yaşam standartlarındaki artış, suyun kalitesinin bozulmasında kilit unsur olmuştur. Tekstil, tabakhane, kâğıt yapımı ve elektrokaplama endüstrilerinin gelişmesiyle birlikte, boya içeren atık suların artan miktarları su kütlelerine deşarj edilmekte, bu nedenle bu boyaların çoğunun toksik ve karsinojenik özelliklerinden dolayı su organizmaları için ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Tekstil endüstrileri boyama işlemi sırasında kaybolan büyük miktardaki sabitlenmemiş boyayı içeren atıklarını su kaynağına tahliye ederler. Bu nedenle, bu boyaların su sistemlerine boşaltılmadan önce çıkarılması veya renk giderilmesi gereklidir. Bununla birlikte, boya içeren atık suların işlenmesi çok zordur çünkü çoğu boyalar, aerobik sindirime karşı dirençli olan, stabil, ısı, ve oksitleyici ajanlara dirençli organik moleküllerdir. Fotokimyasal bozunma, biyolojik bozunma, pıhtılaşma, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon atık sulardaki boyaları uzaklaştırmak için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik tekniklerdir. Bunların arasında, adsorpsiyon, düşük maliyeti, basitliği ve geniş çapta mevcut olması nedeniyle boya atıklarının işlenmesi için çekici bir yöntem gibi görünmektedir. Absorbanlar, adsorpsiyon teknolojisinde önemlidir, bunların arasında aktif karbon baskın bir adsorban olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, aktif karbon oldukça pahalıdır ve geri kazanılması zordur, ayrıca aktif karbonun dispersiyon eksikliği diğer uygulamalarını olumsuz etkiler. Bu durum, küspe özü, ahşap, uçucu kül, pirinç kabuğu ve kil gibi ucuz ve verimli alternatif malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır [1, 2].

Kitinin deasetilatlı bir türevi olan kitosan, toksisitesi, biyo-uyumluluğu ve biyolojik olarak bozunabilirliği nedeniyle dikkat çekmektedir. Kitosan türevleri veya kompozitleri farklı araştırma hedeflerine dayanan gıda, çevre ve ilaç gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca kitosan, çoğu boya için, özellikle de anyon boyaları için yüksek afinite gösteren bir katyonik polimerdir, dolayısıyla, sulu çözeltilerden boya adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte, kitosanın zayıf mekanik mukavemet, kolay aglomerasyon ve seyreltik asitlerdeki çözünürlüğü gibi bazı dezavantajları vardır. Çevresel kirleticilerin giderilmesinde uygulanması için, bu iniş-çıkışları katı inorganik materyaller üzerindeki immobilizasyonu ile aşmak için çok çaba sarf edilmiştir. Ayrıca, kitosan kompozitleri yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve asidik ortama direnç sergilerler [1].

Bu tez çalışmasında, öncelikle glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosan sentezlenmiş ve takiben katyonik karakterli boyar maddelerin gideriminde adsorban olarak kullanılarak çeşitli adsorpsiyon karakteristiklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER

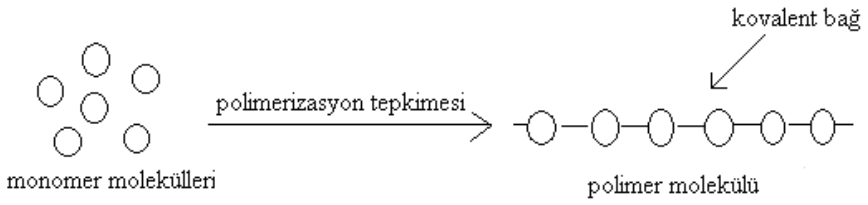
Polimerler, birçok aynı ya da farklı moleküllerin kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir şekilde bağlanması sonucu meydana getirdiği uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Latince bir sözcük olan "Poli" çok sayıda anlamına gelir. Polimerler "monomer" adı verilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmakta ve her bir yinelenen birim mer olarak adlandırılmaktadır [3, 4]

Monomer denilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon reaksiyonu sonucu birbiri ile kimyasal bağ kurarlar ve polimerleri oluştururlar. Polimerizasyon derecesi bir polimerdeki monomer sayısı ile belirtilir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine neden olan tepkimelere "polimerizasyon reaksiyonları" denir. Yeterli mekanik dayanıma, polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbiriyle olan etkileşimleri polimer malzeme özelliklerinde belirleyici olduğundan belli bir zincir büyüklüğünde ulaşılabilmektedir. [4, 5]

Bir monomerin polimerize edilebilmesi için;

1. Monomer aktive edilebilir bir çifte bağa sahip olmalıdır veya
2. Reaksiyona girecek olan monomerler birden fazla fonksiyonel grup içermelidir [5].

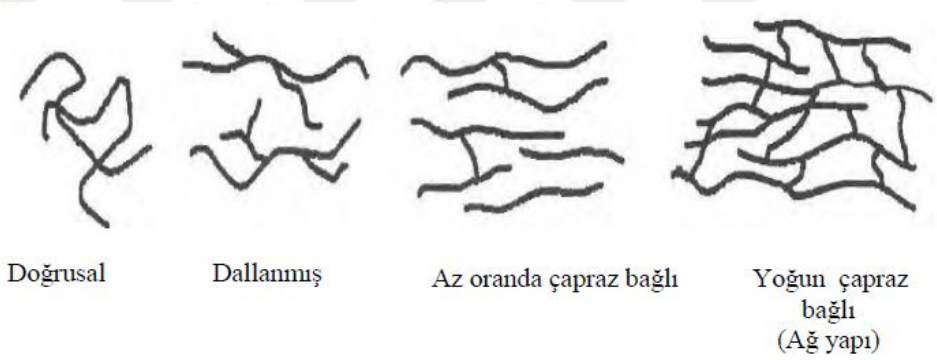
Fonksiyonel grup sayısı iki olan monomerler bir araya gelerek lineer polimerleri oluştururlar. İkiden fazla fonksiyonel grup sayısı olan monomerlerden ise dallanmış veya çapraz bağlı polimerler oluşturulur [6, 7, 8, 9]. Monomer moleküllerinin polimerizasyon reaksiyonu ile polimer moleküllerini oluşturması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Monomer moleküllerinin polimerizasyon reaksiyonuyla polimer molekülünü oluşturması [10].

Aynı tür monomerlerin oluşturduğu polimerlere “homopolimer” adı verilir. İki farklı türde monomerin polimerize edilmesiyle “kopolimer” elde edilir. Üç ayrı türden monomerin oluşturduğu polimere “terpolimer” denir [5].

Polimerler, doğal veya yapay olmaları, farklı zincir yapıları, sentez yöntemleri gibi birçok farklı başlık altında sınıflandırılabilir. Polimer zincirlerinin yapıları polimerlerin özelliklerini etkiler. Örneğin; lineer ya da dallanmış zincirleri içeren bir polimer eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi veya çözünmesi olası değildir. Bu tarz zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre, polimerler kendi içlerinde termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak üç ana grup altında toplanabilir. Şekil 2.2’de polimer molekül yapıları şematik olarak gösterilmiştir [6, 10].



Şekil 2.2: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi [10].

Termoplastikler, lineer ve dallanmış zincir yapısına sahip ısıtıldığında yumuşayıp, eriyen ve soğutulduğunda tekrar katılaşan polimerlerdir. Uygun çözücülerde kolayca çözünürler [11]. Bu polimerleri tekrar tekrar eritip şekillendirmek mümkündür [10].

Termosetler, yüksek çapraz bağlı ağ yapılar olup, ısı etkisi ile erimez ve tekrar eski şeklini alamazlar [10]. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar [11].

Elastomerler (kauçuklar), düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip esnek ve elastik malzemelerdir. Rahatlıkla uzarlar ve üzerlerine uygulanan baskı geri çekildiğinde gerçek ebatlarına geri dönebilirler [8,10].

2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde kullanılan metotlar, mekanizmaları göz önünde tutarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır [11].

2.1.1.1. Adım (Basamaklı) Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon metoduyla elde edilen polimerlere kondensasyon polimerleri adı verilir ve kondensasyon polimerleri tekrarlanan birim içerisinde bulunan karekteristik bağların çeşidine göre poliasetaller, poliesterler, poliamitler, poliüretanlar gibi bazı ana gruplara ayrılırlar [11].

Basamaklı polimerizasyon yönteminde çoğu kez -OH, -OOOH, $-NH_2$ gibi bifonksiyonel gruplar içeren çıkış maddeleri kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar bulunduran maddelerin kondensasyonu esnasında H_2O, HCI gibi küçük bir molekül ayrılır [11].

Bifonksiyonel gruplu monomerlerin X ve Y grupları içerdiklerini varsayarsak bu gruplar XY fonksiyonel birimi oluştururlar. Basamaklı polimerizasyon için aşağıdaki genel denklem yazılabilir;

nX – X + nY-Y $\longrightarrow$(-X-XY-Y-)n [12].

Basamaklı polimerizasyon reaksiyon hızı, fonksiyonel gruplar tüketildikçe azalır. Molekül ağırlığı ise yüksek monomer dönüşümlerinde bile yavaş bir şekilde artar. Reaktif uç grupların derişimin prosesin önemli bir hızda gerçekleşebileceği kadar düşük olmasına dek bu artış sürer.

Basamaklı polimerizasyonda monomer dönüşümü Eşitlik 2.1 ile hesaplanabilir [13].

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \qquad (2.1)$$

N_0 = başlangıçtaki molekül miktarı,

N= reaksiyon periyodu sonrasında kalan miktar,

p = reaksiyon dönüşümü [14].

2.1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Doymamış yapıda olan vinil bileşikleri (CH_2=CHR), katılma polimerizasyonu için en uygun monomerlerdir. Çift bağ taşıyan bu bileşikler, π-bağlarının özelliği sebebiyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla rahatlıkla etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler.

Aktif merkezlerin nötralleşmesine sebep olan sonlanma reaksiyonları ile zincir büyümesi biter. Diğer zincir tepkimeleri gibi, katılma polimerizasyonu, başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarını takip eder. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla birebir bağlantılıdır. Başlatıcının tesiriyle π-bağı homolitik veya heterolitik açılmaya uğrayabilir [11].

Zincir polimerleşme reaksiyonlarında 3 aşama mevcuttur. Bu aşamalar;

1. Aktif merkezlerin oluşması

2. Zincir büyümesi

3. Zincir sonlanmasından oluşmaktadır [14].

Zincir polimerizasyonunun bu adımları farklı farklı şekillerde gerçekleşmesi mümkündür ancak yaygın hali aşağıda gösterildiği gibidir.

Monomer molekülü: M, aktif merkez: M^*, büyüyen aktif zincirler: M_1^*, M_2^*, M_3^*, M_x^*, M_y^*, polimer molekülleri: M_x, M_y, M_{x+y} şeklindedir [14].

1. Aktif merkezin oluşması:

$$M \xrightarrow{ki} M^*$$

2. Zincir büyümesi

$$M^* + M \xrightarrow{kp} M_1^*$$

$$M_1^* + M \xrightarrow{kp} M_2^*$$

$$M_2^* + M \xrightarrow{kp} M_3^*$$

…… ……

$M_{x-1}^{*} + M \xrightarrow{k_p} M_x^{*}$

3. Zincir sonlanması

i) Birleşme ile sonlanma

$M_x^{*} + M_y^{*} \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$

ii) Ayrı ayrı sonlanma

$M_x^{*} + M_y^{*} \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$

Bu metotla elde edilen polimerlerin özelliklerini, bu adımların özellikler ve hızlarının oranı belirler. Aktif merkez oluşumunda daha fazla enerji gerektiğinden oluşum aşamasında hız düşüktür. Zincir büyüme ve sonlanma adımlarında ise aktifleşme enerjisinin küçük olması sebebi ile hız çok daha fazladır. Bu aşamaların hızlarının oranları ile elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı tespit edilir. Eğer büyüme basamağındaki hız sonlanma basamağındaki hızdan büyük ise else edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı büyüktür [14].

Oluşan aktif merkezlere göre zincir polimerizasyonu, serbest radikal polimerleşmesi ve iyonik zincir polimerleşmesi olarak ikiye ayrılmaktadır [14].

Serbest radikal zincir polimerleşmesi

Serbest radikal olarak isimlendirilen çiftleşmemiş tek bir elektron içeren ara maddeler üzerinden yürür. Organik peroksitler, azo bileşikleri ışınlandırma ya da ısı yolu ile serbest radikaller verebilirler. Bu durum zayıf bağlarının moleküler homolitik ayrışmasıyla oluşur [14].

Başlama, çoğalma, sonlanma ve zincir transferi olmak üzere serbest radikal polimerizasyonu 4 aşamadan oluşur [14].

İyonik zincir polimerleşmesi

Aktif merkezlerin iyonlardan oluştuğu iyonik zincir polimerleşmesinde; bir monomer molekülündeki π- bağının homolitik kırılması ile serbest radikal oluşurken heterolitik kırılması ile iyon oluşur.

Meydana gelen aktif merkezlerin yüklerinin negatif veya pozitif olmalarına göre iyonik zincir polimerizasyonu katyonik ve anyonik olmak üzere ikiye ayrılır [14].

2.1.2. Biyopolimerler

Biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından oluşturulan polimer türüdür. Amerika Malzeme Test Metodları standartları (ASTM)'nın yaptığı tanıma göre ise; fungus, bakteri ve alg gibi mikroorganizmaların doğal davranışları sonucu eksiksiz bir biçimde yıkılabilen doğal materyallerdir. Biyopolimerler; bitkilerden, mikroorganizmalardan ya da hayvanlardan veya aminoasit, yağ, şeker gibi malzemelerden sentezlenmiş kimyasallardan meydana gelen polimerlerle aynı karakteristik özellikleri gösterir. Bu nedenle değişik fiziksel özellik taşıyan farklı türlerde birçok biyopolimer türü mevcuttur. Bu polimerleri kimyasal yapılarına göre; nükleik asitler, poliamitler, polisakkaritler, organik polioksiesterler, inorganik poliesterler, poliizoprenoitler ve polifenoller olmak üzere sekiz temel gruba ayırabiliriz. Yeryüzü materyalinin %33'ü olan selüloz, dünyadaki en yaygın organik biyopolimerdir [15].

Biyopolimerler ve polimerler birbirine bağlı monomerlerden meydana gelse de biyopolimerlerin spesifik bir yapısı vardır ve aralarındaki ayırt edici fark yapılarından doğmaktadır. Bununla birlikte; biyopolimerlerin ayrışabilir, yenilebilir olmaları ve bol miktarda mevcut olmaları nedeniyle düşük maliyetle elde edilmeleri diğer polimerlere nazaran en büyük avantajları kabul edilebilir [16].

Biyopolimerler; yüzey partikülleri, metaller ve diğer polimerler ile yinelenen bir düzene sahip olması sebebiyle kimyasal tepkimeye girmeye yatkındırlar. Dünyada ağır metaller ve radyoaktifleri içeren çevresel kirlilikler büyük bir problemdir ve maalesef nükleer ve diğer zararlı metalik atıkları yok etmeyi başarabilen bir teknoloji bulunmamaktadır. Kirliliği kapsül içine alan penetrasyon özelliğine sahip biyopolimerler bu tür bir yenilikçi teknoloji için olası araçlardır. Kitosan, polihidroksibütarat, guar gam, zantan gam ve poliglutamik asit yer altındaki bu metallerin stabilizasyonunda kullanılabilir [16].

Biyopolimerlerin özellikleri üretildikleri hammaddelerin türüne bağlıdır ve üretildikleri ortamların fizyolojik şartlarında gerçekleştirilecek kimyasal modifikasyonlarından da etkilenmektedir. Biyopolimerlerin bazı su dirençliği, nem, saydamlık, yüksek ısıya karşı dirençlilik gibi önemli özellikleri açısından bu etkileşimler oldukça belirleyici olabilmektedir.

Bu spesifik özellikler bu materyallerin hangi sanayi süreçlerinde uygulanabileceğini belirlemektedir [17].

Tablo 2.1'de görüldüğü gibi fizyolojik aktiviteleri esas alınarak biyopolimerler üç ana grup altında sınıflandırılmışlardır:

Tablo 2.1: Biyopolimerlerin fizyolojik olarak sınıflandırılması [15].

Polimer	**Yapısal Tanım**	**Endüstriyel Uygulama Alanları**
Polisakkaritler	Monosakkaritlerin poliasetal ve/veya poliketal organizasyonları	Gıda maddeleri, fiberik yapı, yapısal materyaller, yapıştırıcı, kaplama
Proteinler	a-aminoasitlerin poliamidleri	Gıda maddeleri, fiberik yapı, tıbbi ajan
Polinükleotidler	Nükleositlerin ve fosforik asitin poliesterleri	Genetik mühendisliği (Tıbbi ajan, Tarım kimyasalları)

Doğada en yaygın olan selüloz ve nişasta gibi polisakkarit yapıdaki biyopolimerler çeşitli canlı cinslerinde farklı oranlarda karşımıza çıkmaktadır. Örneğin kitin ve kitosan polimeri, böceklerin dış iskeletinde ve kabuklu hayvanların kabuk yapısında esas yapısal bileşen olarak bulunmakla birlikte ökaryotik mikroorganizmalar olan fungusların hücre duvarı yapısına da katılmaktadır [18].

2.1.3. Kitosan

Kitin, poli (β- (1-4) -N-asetil-D-glukosamin), büyük bir öneme sahip olan doğal bir polisakkarittir. 'Chitin' ismi, bir savaş zırhı anlamına gelen "chiton" kelimesinden türemiştir. Kitin kullanımı ilk olarak Fransız kimyacı Henri Braconnot tarafından 1811'de tanımlanmıştır. Kitin $(C_8H_{13}O_5N)_n$ yapısı selüloza benzerdir, ancak 2-asetamido-2-deoksi- β -glikoz (NAG) monomer birimleri ile β (1 → 4) bağları ile birbirine bağlanmıştır. Kitosan, kitinin deasetilasyonlu formudur (değişik derecelerde deasetilasyona sahip olabilir) ve asidik çözeltilerde (bazen zorlukla) çözünür. Kitinin kitosana dönüşümü, ya enzimatik preparasyonlar ya da kimyasal hidroliz ile mümkündür. Dünya çapında doğal kitle üretim miktarının yıllık yaklaşık 10^{11} ton olduğu tahmin edilmektedir. Kitin malzeme formu genellikle elastik olmayan

beyaz ve sert, azotlu bir polisakkarittir. Aynı zamanda kıyı bölgelerinde önemli bir plaj kirliliği kaynağı olarak görülmüştür. Kitin, doğal olarak, eklembacaklıların dış iskeletlerinin yapısal elemanlarını oluşturan mantar hücre duvarlarında kristalin mikrofibrilleri olarak oluşur. Doğada kantitatif olarak dikkate değer uzun süreli birikim olduğuna dair bir rapor bulunmamakta, bu da üretiminin, bozunmasının ve devrinin verimli bir şekilde dengelenmesi gerektiğini göstermektedir. Kitin bolluğu ve her yerde bulunabilmesinin yanı sıra, birçok organizmada kitin degrade edici enzimler de tespit edilmiştir. Kitin, biyolojik olarak parçalanabilirliğini doğada yaygın olarak bulunan kitinaz enzimlerinin etkisine borçludur.

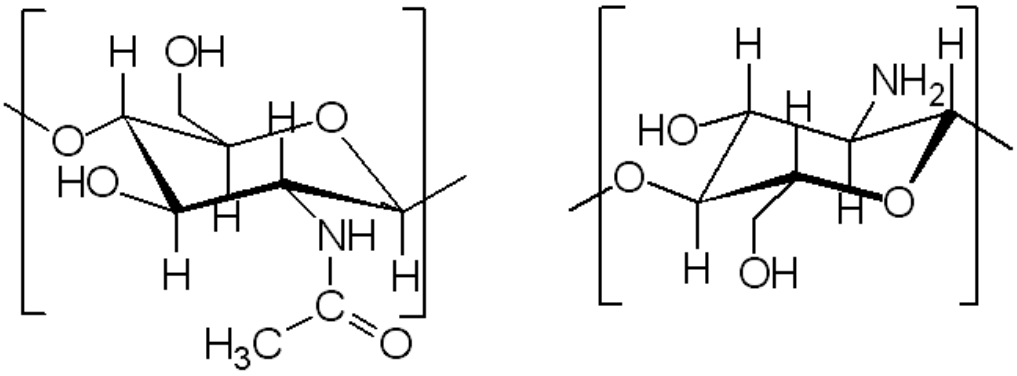
Kitinin biyosferdeki yaygınlığı ve çözünmezliği, kitin fosillerinde hayatta kalması gerektiği fikrini doğurmuştur. Gerçekten de, kehribar içinde muhafaza edilen böcek kanatlarında fosilleşmiş kitin materyalleri rapor edilmiştir. Kitinin (yapısında azot bulunmasına rağmen) immünojenitesi son derece düşüktür. Kitin, düşük çözünürlüğü ve kimyasal reaktivitesinde selüloza benzeyen, oldukça çözünmez bir malzemedir. C-2 konumundaki hidroksil grubunun bir asetamido grubuyla değiştirildiği selüloz yapısı olarak kabul edilebilir.

Kitin bazen bir selüloz türevi olarak kabul edilir, ancak selüloz üreten organizmalarda ortaya çıkmaz. Kitin ve türevlerinin N-deasetilasyon derecesine göre genel olarak kabul edilen bir isimlendirme yoktur. Kitin ve kitosan, sadece daha düşük bir azot içeriği ile (%1,25) hazırlanabilen sentetik olarak ikame edilmiş selüloz türevlerine kıyasla yüksek bir azot oranına (%6,89) sahiptir. Doğal olarak oluşan polisakkaritlerin çoğu, örneğin selüloz, dekstran, pektin, alginik asit, agar, agaroz ve karragenan doğada nötr veya asidik iken, kitosan oldukça temel bir polisakkaritin örnekleridir. Kitin ve kitosanın diğer benzersiz özellikleri arasında, film oluşturma kabiliyeti, biyo-uyumluluk, biyo-bozunabilirlik, toksik olmama, moleküler adsorpsiyon gibi özellikleri yer alır. Amino gruplarının kimyasal modifikasyonu ile fonksiyonelleştirilmiş kitosan türevlerinin hazırlanmasını tarif eden birçok literatüre rağmen bunların çok azı genel organik çözücülerde veya ikili çözücü sistemlerinde kabul edilebilir bir çözünürlüğe sahiptir [19].

2.1.3.1. Kitosanın Kimyasal Yapısı

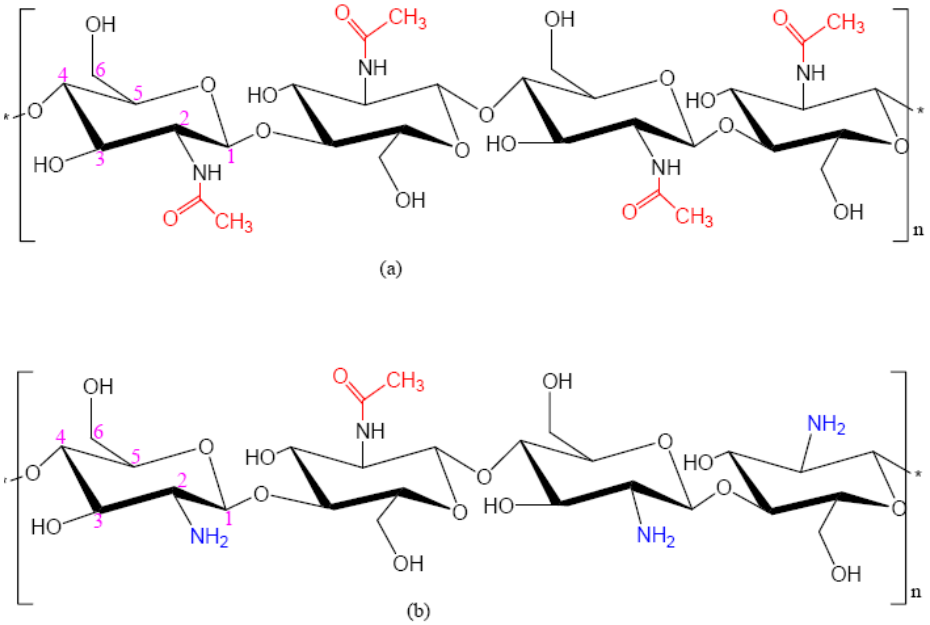
Kitin ve kitosan, 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcN) ve 2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcNAc) monomerlerinin β-(1,4) bağları ile bağlanmasıyla meydana gelen ve doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunabilen doğrusal polisakkaritlerdir. Kitin,

yüksek oranda 2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcNAc) monomeri içerirken, kitosan ise esasen 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz (GlcN) monomeri içermektedir [20].



Şekil 2.3: N-asetilglukozamin ve glukozamin monomerleri [20].

Kitosan, yüksek moleküler ağırlığa sahip lineer poliglukosamin zincirlerinde reaktif amino ve hidroksil grupları bulundurur. Pozitif yüklü bir bileşik olan kitosanın pKa'sı yaklaşık 6.5'tur ve nötral çözeltilerde pH ve %DA değerine bağlı olarak asidik olarak çözülebilir. Başka bir deyişle kitosan biyolojik bir tutucu olup mukozal hücre çeperleri gibi negatif yüklü yüzeylere kolayca tutunur. Birçok amino grubu asidik özellik göstererek kitosanı katyonik ve suda çözünebilen bir polielektrolit yapar. Kitin ve kitosanın kimyasal yapıları Şekil 2.4'de verilmiştir [3].



Şekil 2.4: (a) Kitin ve (b) Kitosanın kimyasal yapısı [21].

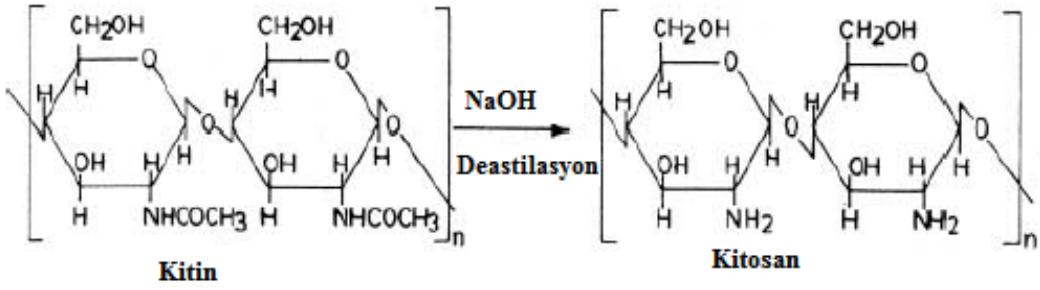
2.1.3.2. Kitosanın Temel ve Yapısal Özellikleri

Dekstein, selüloz, alginik asit, pektin, agar, agaroz ve karagenan gibi doğada bulunan çoğu polisakkarit asidik veya nötral yapıda olmasına rağmen kitin, lineer katyonik heteropolimerdir. Kitinin türevi olması sebebiyle kitosan da katyonik özellik göstermektedir. Bu biyopolimerler, polielektronik davranış, film formu oluşturma, farklı pH aralıklarında çözünebilme, metal iyonlarını kelatlama gibi özelliklere sahiptirler [20].

Kitosanın azot içeriği %5 ile %8 arasında deastilasyona bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kitosanın yapısındaki azot birincil alifatik amino gruplarında bulunmaktadır ve kitosan aminlerle Schiff baz ve N-asetilasyon tepkimelerini gerçekleştirebilmektedir [20].

Kitosanın molekül ağırlığı ortalama 3 200 – 2 000 000 g/mol arasındadır. Kitinin aksine kitosan asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünebilir [4].

Kitosan farklı viskozite, deasetilasyon derecelerine (%40-98) ve molekül ağırlığı (50.000-2.000.000 Dalton) sahiptir. Deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glikozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarı deasetilasyon derecesi ile ifade edilmektedir. Kitosanın molekül kütlesi ve deasetilasyon derecesi, kitinin kaynağına, konsantrasyonuna, izolasyon metoduna, sodyum hidroksit ile işlem görme süresine ve işlem esnasındaki sıcaklığa bağlıdır [20].



Şekil 2.5: Kitinin deasetilasyonu [20].

Kitin deasetilaz varlığında enzimatik hidroliz ile ya da kitinin kısmi deasetilasyonu ile kitosan elde edilir. Kimyasal yapısı, asetilenmiş birimlerinin (N-asetil-D-glikozamin) rastgele lineer zincirlerinden ve deasetillenmiş birimlerimden (β-(1 4) bağları ile bağlı D-glikozamin)

oluşmaktadır. Kitin ve kitosanın arasındaki fark genellikle asetilasyon derecesine bağlıdır ve kitinin asetilasyon derecesi %50'den fazla iken kitosan için bu değer daha düşüktür. Bunun yanı sıra, karbonhidrat zinciri boyunca asetil gruplarının dağılımı ve kitosanın hazırlanma metoduna bağlı olarak asetilasyon derecesi farklı alomorf yapılarda bulunabilmektedir [22].

Kitinin içerdiği asetil gruplarının tayininde, elementel analiz, potansiyometrik titrasyon, UV-vis, sıvı faz, ^{1}H NMR, IR ve katı faz ^{13}C NMR (CP/MAS) gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır [4].

Dallanmamış düz yapısı ve yüksek molekül kütlesi kitosanın asidik ortamlarda mükemmel viskozite arttırıcı madde olarak kullanımını sağlamakta ve kitosan pseudoplastik davranış göstermektedir. Ortam sıcaklığı azaldıkça, kitosan konsantrasyonu arttıkça veya kitosanın asetilasyon derecesi arttıkça kitosan çözeltisinin viskozitesi artmaktadır. Ayrıca kitosan çözeltisinin hazırlandığı asidin çeşidine ilişkili olarak da viskozitesi değişiklik göstermektedir [23].

2.1.3.3. Kitosanın Kullanım Alanları

Kitosan türevleri ile hala çok fazla çalışma söz konusudur ve farklı türevler ile farklı kullanım alanları elde edilmesi esas hedefler arasındadır.

- Antimikrobiyal madde olarak:
  - Bakteri, küf gelişimini önleyici,
- Gıda sanayisinde:
  - Şarap gibi ürünlerin arıtımında,
  - Gıda ve çevre arasında nem transferinin kontrolü,
  - Antimikrobiyal bileşiklerin açığa çıkım kontrolü,
  - Oksijenin kısmen basıncını azaltma,
  - Gıdalarda antioksidatif katkı maddesi olarak,
  - Besleyici maddelerin, ilaçların ve tatlandırıcıların ortaya çıkışının kontrolü,
  - Solunum oranının kontrolü,
  - Sıcaklık kontrolü,
  - Meyvelerde enzimatik kararmanın kontrolü,
  - Gıda kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

- Katkı maddesi olarak:
  - Meyvelerin ve içeceklerin asitlendirilmesi,
  - Doğal tatlandırıcıları artırma,
  - Meyve sularının durultulmasında ve asiditesinin kontrolünde, gıda süreçlerinde atık durumundaki suyun içerisindeki materyalin geri kazanılmasında kullanılmaktadır.
  - Kas yapısı kontrol maddesi,
  - Kalınlaştırıcı ve stabilize edici madde,
  - Gıda taklitçisi,
  - Renk sabitleştirici olarak da kullanılabilmektedir.
- Besinsel kalite:
  - Yüksek kolestrolü azaltıcı etkisi vardır ve diyet yardımcısı olarak kullanılabilir,
  - Kolesterol düşürücü etkisinin olması ve vücuttaki depo yağla birleşerek sindirim yoluyla atılmasını sağlamaktadır,
  - Yağ absorpsiyonunu azaltma,
  - Kabuklu ve balık beslenmesinde katkı maddesi,
  - Gastriti önleyici madde,
  - Bebek besin içeriğinde kullanılmaktadır.
- Suyun saflaştırılması:
  - Metal iyonlarının, fenollerin, pestisitlerin, tutulmasında,
  - Renklendiricilerin uzaklaştırılmasında kullanılır,
  - Alkol ve suyun ayrıştırılması gibi proseslerde kullanılabilecek sahte bağlar oluşturmaktadır.
- Gıda İşleme Artıklarından Katı Materyallerin Yeniden Kazanımı:
  - Agarın küçük bir maddesi olarak da kullanılır.
- Diğer uygulamalar:
  - Enzim inaktivasyonu,
  - Hayvan yemi olarak kullanılabilir.
  - Bazı paket materyallerinin (kâğıt bazlı kartonlar gibi) fonksiyonel özelliklerinin arttırılması özelliğine sahiptir,
  - Yara iyileşmesinde düşük asetilasyon derecesine sahip kitosan filmlerin yarada, keratinosit çoğalmasını desteklediği böylece epidermis rejenerasyonuna katkı sağlayabildiği tespit edilmiştir,

- İnsan sağlığı açısından ise, toksik olmaması, tümör oluşumunu engelleyebilmesi, doğal olması serum kolesterolü düzeyini düşürebilmesi gibi yararlı etkilerinin olması epey önemlidir,
- Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biridir [24].

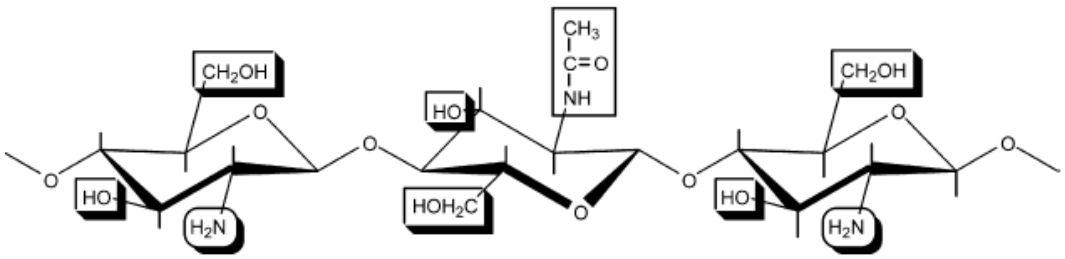
2.1.3.4. Kitosan ve Türevleri

Kitosan, atık sulardan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için ideal bir emici olarak çeşitli özelliklere sahip, dünyanın en bol ve düşük maliyetli biyolojik polimerlerinden biridir. Orijinal olarak, kitin, kitosan olarak adlandırılan asitte çözünebilen bir ürün üretmek için potasyum hidroksit içinde kaynatılmıştır. Dünyanın en yaygın ikinci polisakkariti olan kitin, mantar türlerinden veya kerevit, ıstakoz, karides, yengeç ve karides gibi deniz canlılarının dış iskeletinden çıkarılabilir. Kitosan (poli- (1-4) -2-amino-2-deoksi-β-D-glukoz), kimyasal olarak, yüksek moleküler ağırlığa sahip, toksik olmayan, heterojen, lineer, katyonik ve biyolojik olarak çözünebilen polisakkarit olarak ifade edilebilen bir biyopolimerdir. Kitosan, kitinin alkali deasetilasyonundan üretilir. Bu işlemde, kitinin asetil grupları hidrolize edilir ve serbest amin gruplarına dönüştürülür. Bu adım deasetilasyon derecesini belirler. Deasetilasyon derecesi, asetilasyonda kullanılan sıcaklık, zaman ve sodyum hidroksit konsantrasyonundan etkilenir ve kitosanın adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Yüksek deasetilasyon derecesi genellikle yüksek miktarlarda amino grubunun varlığından kaynaklanır ve kitosanın protonasyon ile boya adsorpsiyon kapasitesini artırabilir. Deasetilasyon derecesi, kitosanın çözeltide fizikokimyasal, biyolojik ve tepkimeyi belirleyen moleküler ağırlık, kristallik ve amin gruplarının dağılımı gibi diğer özelliklerle birlikte karakterize edilmesi için yaygın olarak kullanılır. Önceki çalışmalarda, moleküler ağırlığın çözünürlüğü (çözünürlüğün artan moleküler ağırlığa bağlı olarak azalması), gerilme dayanımını, bakteriyolojik özelliklerini, kitosanın pıhtılaştırıcı-topaklaştırıcı performansını ve kristalliliğini etkilediği raporlanmıştır. Bu arada, kristallik, adsorpsiyon kapasitesini ve amin gruplarının erişilebilirliğini etkiler. Kitosan, molekülleri arasında hidrojen bağları nedeniyle suda, alkali çözeltilerde ve organik çözücülerde çözünmez. Bununla birlikte, amin gruplarının protonlanması nedeniyle asidik çözeltilerde çözünür. Yukarıdaki özelliklere dayanarak ve içerdiği çeşitli fonksiyonel gruplara bağlı olarak kitosan, ağır metaller ve boyalar gibi adsorbe edilebilen kirliliklere karşı yüksek afiniteye sahiptir.

Bununla birlikte, asitte çözünürlük, düşük mekanik mukavemet ve düşük yüzey alanı gibi bazı dezavantajlar, bu malzemenin adsorpsiyon işlemindeki performansını sınırlandırmaktadır [25].

Modifiye edilmemiş kitosanın etkisinin kısıtlı olduğu bilinmekte olup, kitosanın türevleri modifiye edilmemiş haline göre kimyasal, biyolojik ve fonksiyonel avantajları sebebiyle önem kazanmıştır. Polikatyonik yapıdan polianyonik yapıya dönüşebilme, daha geniş bir pH aralığında daha iyi çözünürlük özelliği kazanma, nano yapıların kendiliğinden oluşabilmesi amacıyla türevleri üretilebilmektedir.

Kitosanı, içerdiği birincil amino grup, birincil ve ikincil hidroksil grupları kovalent ve iyonik modifikasyonlar için uygun hale getirmektedir. Kitosanın biyolojik ve mekanik özelliklerinde değişiklikler bu kimyasal modifikasyonlar sayesinde elde edilebilmektedir [20].



Şekil 2.6: Kitosan ve kitinin potansiyel reaksiyon grupları [26].

Kitosan türevleri ile ilgili literatür taraması yapıldığında en çok antimikrobiyal etkinlik sağlamada kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu kitosan türevleri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- Kitosan Tuzları
- Kuarterner Kitosan Türevleri
- Karboksialkillenmiş Kitosan Türevleri
- Karbohidrat Bağlı Kitosan Türevleri
- Kitosan-Amino Asit Konjugatları
- Kitosan İyot Kompleksleri
- Kitosan-Dendrimer Hibrit
- Siklodekstrin Bağlı Kitosan

Suda çözünürlük ve antibakteriyel aktivite açısından ise kitosan türevleri özellikle tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Modifiye edilmemiş kitosan katyonik özellik

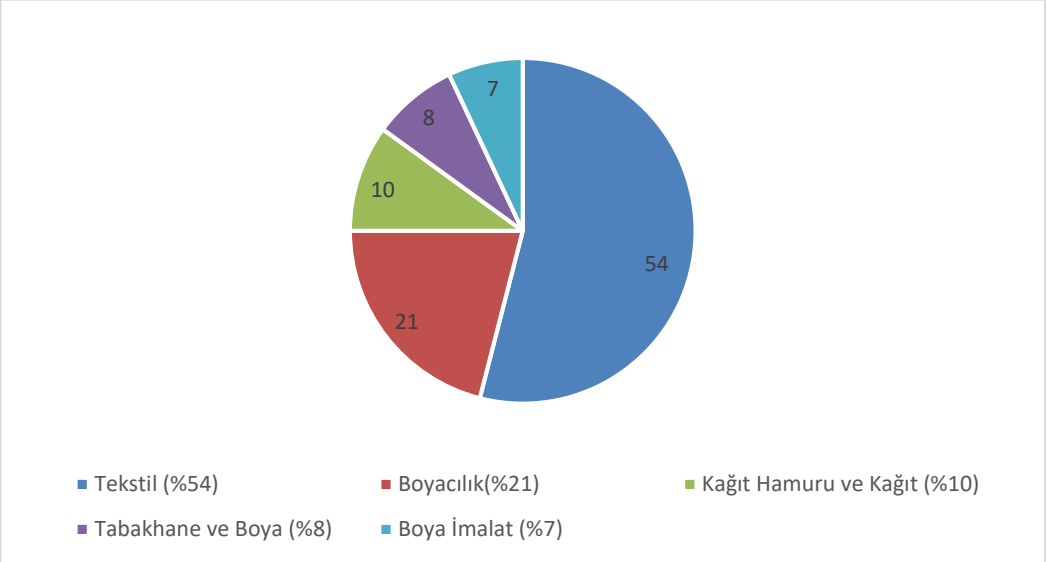
göstermekte olup kimyasal maddelerle oluşturduğu güçlü kimyasal bağlar pH 6.5'tan itibaren azalmaktadır. Çoklu yıkamalarda, suda çözünürlüğünün zayıf asidik ortamlarla kısıtlı olması problem oluşturmaktadır. Sulu çözeltideki çözünürlüğünü arttırma kitosanın molekül ağırlığını ve viskozitesini azaltarak, antibakteriyel aktivitesini geliştirme ise deasetilasyon derecesini arttırarak sağlanmaktadır [20].

2.2. ATIKSULARDA RENK GİDERİMİ

2.2.1. Renk ve Önemi

Renk, görünür ışığın belli dalga boylarını absorplaması ve absorplamadığı dalga boylarını organik bileşiğin yapısındaki kromofor grupların özelliklerine bağlı olarak yansıtması sonucunda, göz tarafından karakteristik görünümü olarak ifade edilebilir [27].

Sentetik boyalar, renk veren özellikler için deri, kağıt ve tekstil endüstrileri gibi çeşitli önemli sektörlerde bir gerekliliktir. Her yıl yaklaşık 100.000 ticari olarak erişilebilir boyadan 700.000 ton çeşitli renklerin üretildiği tahmin edilmektedir. Sıklıkla boyalar amaca hizmet ettikten sonra, çoğu çevre su kütlelerine özen gösterilmeksizin atılır. Şekil 2.7' de gösterilen beş ana sanayinin, ortamda boya atıklarının varlığından sorumlu olduğu bilinmektedir [28].



Şekil 2.7: Çevrede boya atıklarının varlığından sorumlu sanayiler [28].

Tekstil endüstrisi (%54), en fazla boya atığı miktarını serbest bırakarak, dünyanın dört bir yanındaki çevrede mevcut boya atıklarının yarısından fazlasına katkıda bulunmaktadır. Boyama endüstrisi (%21), kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi (%10), tabakhane ve boya endüstrisi (%8) ve boya imalat sanayinin (%7) de, ilgili çeşitli işlemlerden yüksek miktarlarda boya atığı ürettiği bilinmektedir. Her endüstri tarafından çevreye dökülen boya atıklarının tam miktarı bilinmemektedir, ancak sayının oldukça büyük olduğu söylenebilir [28].

Boya kullanan endüstriler arasında, tekstil endüstrisinin, dünya çapında yılda yaklaşık 10.000 tonda en yüksek miktarda boya maddesi kullandığı söylenmektedir. Bunun yanı sıra, bu sektörün, yılda sadece 100 ton boya atığı ürettiği, en fazla boya atıksu miktarının tek bir endüstriden üretildiği bilinmektedir. Farklı tekstil endüstrilerindeki boya maddelerinin yüksek oranda kullanılması, çok miktarda boya atıksuyu üretilmesine neden olur. Bunun yanı sıra, tekstil endüstrisi endüstrinin muazzam su ihtiyacından dolayı yüksek miktarda boya atığı üretmektedir.

Tekstil endüstrisindeki çeşitli işlemler için, spesifik kimyasal, boyar madde ve su karışımları hazırlanır. İşlem tamamlandıktan sonra artık karışım (boya atığı) çevreye boşaltılır. Boya karışımının (boya molekülleri ve kimyasalların) kumaş veya tekstil üzerine tamamen yapışmaması nedeniyle ve özellikle kumaşların, sınırlı emme kapasitesi nedeniyle, boya karışımının maksimum %25'ini sadece kendi bünyesine emebilir ve boyama işleminden %85 boya atığı dışarı atılır.

Boya atıksuyunu geri kazanma ve yeniden kullanma teknikleri için yakın zamanda güvenilir bir çözüm bulunmadığı takdirde, boya moleküllerinin su kaynaklarından uzaklaştırılması büyük bir çevresel sorun olmakla kalmayıp, temiz su kaynaklarının hızla tükenmesine yol açacaktır. Atık sulardan boya partiküllerini kalıcı olarak ortadan kaldırmak için sabit bir çözüm geliştirmek, çevreye büyük fayda sağlayacaktır.

İdeal bir boya giderme yöntemi, ikincil kirlilik oluşturmadan kısa bir zaman aralığında atık sudan büyük miktarlarda boyayı etkili bir şekilde kaldırabilmelidir [28].

2.2.2. Boyar maddeler

Boyalar, kumaş, kağıt veya herhangi bir renklendirilebilir materyali renklendirmek için tasarlanmış maddelerdir. Bu, boyaların herhangi bir uygun malzemeye bağlanabilmeleri ile

mümkündür. Boyalar, çeşitli uygulamalar için binlerce yıldır insanlar tarafından kullanılmıştır. O günlerde, boyalar genellikle böcekler veya bitkiler gibi doğal olarak mevcut malzemeden küçük bir ölçekte üretilirdi ve doğal boyalar olarak bilinirdi. Bununla birlikte, doğal boyalarla ilgili dezavantaj çeşitliliğinin sınırlı olması ve ayrıca güneş ışığına maruz kaldığında renk tonunun soluklaşmasıydı.

Sentetik boyalar yakın zamanda keşfedilmiş ve boya taleplerindeki artış nedeniyle büyük ölçekli üretim başlamıştır. 1856 yılında WH Perkins tarafından çok çeşitli sentetik boyalar icat edilmiş ve çeşitli kullanımlar için çeşitli parlak renk tonları tespit edilmiştir. Bu buluş, doğal boyalarla ilgili problemi çözmüş, ancak boya kullanan endüstrilerin boya atık suyunun uygun bir şekilde muamele edilmeden çevreye deşarjıyla ortaya çıkan yeni sorunları beraberinde getirmiştir. Su kaynaklarındaki boyaların varlığı, toksik doğası nedeniyle çevrede yaşayan canlılar için gittikçe artan bir tehdit oluşturmuştur. Doğal boyaların kullanımına devam edilmesinin daha iyi bir alternatif olduğu düşünülse de bu senaryonun tek başına sentetik boyalar kullanmak kadar kötü olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, doğal boyaların kumaşlarla bağlandığından emin olmak için mordan gerekli olmasıdır. Mordanlar (renk sabitleyiciler), doğal boyanın materyallere bağlanmasına yardımcı olan bir çeşit bağlayıcı ajandır. Renk sabitleyiciler sentetik boyalardan çok daha zehirli ve daha tehlikelidir.

Günümüzde, sentetik boyalar tekstil, kozmetik, plastik ve baskıya renk vermek için yaygın olarak kullanılan çok önemli bir madde grubu haline gelmiştir. Sentetik boya molekülleri, içerdiği oksiklerin (suda çözünür bağlanma bileşiği) ve kromoforların (renk veren bileşik) varlığından dolayı kompleks yapılardır. Bu durum, basit yöntemleri kullanarak yapılan bozunma sürecini karmaşıklaştırır. Boyaların bu şekilde oluşunun nedeni, boyanmış bir malzemenin renginin kolayca kaybolmamasıdır. Su, deterjan veya diğer yıkama ajanları ile temas ettiğinde bozulmaya karşı direnç gösterebilecekleri şekilde kompleks organik maddeler olarak üretilirler. Boya molekülleri aşırı ısı kaynaklarına, oksitleyici maddelere veya güçlü ışığa maruz kaldıklarında bile bozunmaya karşı dayanıklıdır.

Pek çok sentetik boya türü vardır ve bunlar Tablo 2.2'de gösterildiği gibi moleküler yapılarına göre sınıflandırılabilir. Bazen boyalar, uygulamalarıyla veya hatta çözünürlükleriyle sınıflandırılırlar. Asidik, bazik, direkt, mordan ve reaktif boyalar, çözünebilir boyaların örnekleridir, azo, dispers, kükürt ve vat boyaları ise çözünmez boyaların bir örneğidir. Tüm

boya türleri arasında, azo boyalar %70 üretim oranında en yüksek üretilen boya türüdür ve dünya çapında en çok kullanılan boyalardır [28].

Tablo 2.2: Çeşitli tip ve boya uygulamaları [28].

Tip	**Uygulamalar**	**Uygulama Metotları**	**Gerekli Kimyasallar**	**Örnek**
Asit (suda çözünür)	Kozmetik, gıda, deri, modifiye akrilik, naylon, kağıt, matbaa mürekkebi, ipek ve yün	Nötr ve asidik koşullara sahip boya banyolarında	Azo (premetalize dahil), antrakinon, azin, nitro, nitrozo, trifenilmetan ve ksanten	Asit Sarı 36
Azo	Asetat, selüloz, pamuk, suni ipek ve polyester	Lifleri emprenye etmek için kullanılan birleştirme bileşeni ve stabilize diazonyum tuzu çözeltisi tedavide kullanılır.	Azo	Mavimsi kırmızı azo boyası
Temel (katyonik boya) (suda çözünür)	Mürekkepler, ilaç, modifiye naylon, modifiye polyester, kağıt, poliakrilonitril, polyester, ipek, tanin-mordante pamuk ve yün	Asitli koşullara sahip boya banyolarında	Akridin, antrakinon, azin, azo, siyanin, diazahemikiyanin, difenilmetan, hemisiyanin, tiazin, triarilmetan, oksazin ve ksanten	Metilen Mavisi
Direkt (suda çözünür)	Pamuk, deri, naylon, suni ipek, ipek ve kağıt	Ek elektrolit içeren nötr veya hafif alkali koşullara sahip boya banyolarında.	Azo, ftalosiyanin, poliazo, stilben ve oksazin	Direkt Turuncu 26
Dispers (suda çözünmez)	Asetat, akrilik elyaf, selüloz, selüloz asetat, naylon, poliamid, polyester, polyester-pamuk ve plastik	Yüksek basınç ve sıcaklıkta veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı yöntemlerle kumaş üzerine veya fırınlanmış veya termo sabitlenmiş	Antrakinon, azo, benzodifuranon, nitro ve stiril	Dispers Mavi 27, Dispers Kırmızı 4, Dispers Sarı 3

Tablo 2.2 (devam): Çeşitli tip ve boya uygulamaları [28].

Tip	**Uygulamalar**	**Uygulama Metotları**	**Gerekli Kimyasallar**	**Örnek**
Floresan parlatıcılar	Tüm lifler, yağlar, boyalar, plastikler ve deterjanların yanı sıra sabunlar	Kütle dispersiyonu, solüsyonu veya süspansiyonu	Kumarin, naftilamidler, pirazoller ve stilben	4,4′-bis (etoksikarbonilvinil) stilben
Gıda, ilaç ve kozmetik	Gıda, ilaç ve kozmetik	Karıştırma	Antrakinon, azo, karotenoid ve triarilmetan	Gıda Sarı 4 ve tartrazin
Mordan (renk sabitleştirici)	Eloksallı alüminyum, doğal lifler, deri ve yün	Krom tuzları ile birlikte	Antrakinon ve azo	Mordan Kırmızı 11
Oksidasyon bazı	Pamuk, kürk ve saç	Substrat aromatik aminler ve fenoller ile oksitlenir	Anilin siyahı ve belirsiz yapılar	Direkt mavi
Reaktif (suda çözünür)	Selülozik, pamuk, naylon, ipek ve yün	Lif üzerindeki fonksiyonel grup ve boya üzerindeki reaktif bölge arasındaki reaksiyon. Isı ve alkalin pH etkisi altında kovalent bağlanma.	Antrakinon, azo, bazik, oksazin, formazan, trifenilmetan ve ftalosiyanin	Reaktif Mavi 5
Solvent (suda çözünmez)	Yağlar, benzin, mürekkep, laklar, yağlar, yağlar, plastikler, lekeler, vernikler ve mumlar	Substrat çözünmesi	Antrakinon, azo, ftalosiyanin ve trifenilmetan	Solvent kırmızı 26, Solvent mavi 35
Sülfür	Pamuk, deri, kağıt, poliamid elyaf, suni ipek, ipek ve ahşap	Sodyum sülfür ile kaplanmış ve lifte çözünmeyen kükürt içeren ürünlere yeniden oksitlenmiş aromatik substrat	Belirsiz yapılar	Sülfür siyahı 1

Tablo 2.2 (devam): Çeşitli tip ve boya uygulamaları [28].

Tip	**Uygulamalar**	**Uygulama Metotları**	**Gerekli Kimyasallar**	**Örnek**
Tekne boyası (suda çözünmez)	Pamuk, selülozik lifler, polyester-pamuk, suni ipek ve yün	Suda çözünmeyen boyalar sodyum hidrojen sülfit ile indirgenerek çözündürülür, daha sonra fiber üzerinde tüketilir ve tekrar okside edilir.	Antrakinon (polisiklik kininler dahil) ve indigoitler	Vat Mavi 4 (indantren).

Tüm sentetik boyalar, tehlikeli yapıları nedeniyle ortak bir dezavantaja sahiptir. Bu nedenle, sentetik boyaların, su kaynakları ile karıştırılmak üzere işlenmeden çevreye girmesine izin verilmemelidir. Bu nedenle, su kütlelerinden bir veya daha fazla boya türünü kalıcı olarak kaldırabilen yöntem ve teknolojilerdeki çabalar büyük bir memnuniyetle karşılanmaktadır [28].

Boya kullanan endüstriler genellikle rollerini yerine getirdikten sonra boyar maddeleri endüstriyel atık olarak depolarlar. Boya atık sularını çevreye bırakmadan önce bu endüstriler tarafından yapılması gereken uygun işlem onu arıtmaktır. Boyaların varlığından kaynaklanan su kirliliği, halk için olduğu kadar çevreciler için de kabul edilemez çünkü bunlar tehlikeli toksik maddelerdir.

Bazen boyama işleminden hemen sonra yüksek pH ve sıcaklık ile konsantre boya atıkları açığa çıkar. Oksijen transfer mekanizması ve çevre su kütlelerinin kendi kendini arındırma süreci bu olaydan etkilenir. Bu atıklar kullanımdan sonra doğrudan çevreye bırakıldığında, su kaynaklarını kirleterek ekosisteme bir tehdit oluşturur. Doğal su kaynağıyla karıştırılan boya atıkları, insanlara göz yaralanması oluşturmanın yanı sıra kötü bir koku üretir. Tekstil atık suları sudaki hayvanlar ve bitkiler dışında topraklardaki canlılara da zarar verebilir. Boya atıkları su kaynakları ile karıştığında, yoğunluk farkına bağlı olarak sudaki bulanıklık artar. Bu durum suyun altında yaşayan canlıların fotosentez ve solunumu için gerekli olan güneş ışığının nüfuzunu engeller.

Ardından, boya atığı, orman gözeneklerini veya toprak gözeneklerini tıkayan alanlara girerse, toprak verimliliğinde hasar meydana gelecektir. Suyun kalitesi sürekli olarak kötüleşecek ve bakteri ve virüslerin günlük kullanım veya tüketim için uygun olmayan bir üreme alanı haline gelecektir. Bu su kaynağını kullanan hayvanlar, temiz içme suyu bulamayacaklar buralarda yaşayan halk da durumdan aynı şekilde etkilenecektir. Boya atıklarının çevreye salınması çevreyi yavaş yavaş bozacak ve insan sağlığı da büyük bir tehdit altına girecektir [28].

Cilt ile temas eden boya atıkları ciltte tahrişe neden olabilir. Boya atıkları gözle temas ederse hem hayvanlarda hem de insanlarda göz yanıkları ve hatta kalıcı göz yaralanmalarına neden olabilir. Su kaynaklarına dökülen boya atıklarında bulunan kimyasallar çevreye buharlaşabilir ve solunduğunda nefes darlığı veya solunum zorluğu yaşanabilir. Yutulması aşırı terleme, konfüzyon, methemoglobinemi, ağız yanıkları, bulantı veya kusmaya neden olabilir. Boyalar ayrıca karsinojeniktir ve kişinin vücuduna veya doğmamış çocuğuna uzun süreli etkileri kaçınılmazdır. Bu nedenle, atık suların zararlı boya atıklarından arıtılması, hayvanlar ve insanlar üzerindeki yıkıcı etkilerini önlemek için önemlidir.

Boya atık suyunun çevreye dökülmesi geçmişte pek dikkate alınmamıştır. Bu sorun, sağlık sorunlarının son 30 yılda artması ile hak ettiği ilgiyi görmüştür. Bunu takiben boyalar, uygulamaları ve bunların çıkarılmasına yönelik yöntemler hakkında bilgi bulmak için çözümler araştırılmaya başlanmıştır. Bu çözümler daha sonra boya üreticileri, boya endüstrileri ve hatta hükümet tarafından uygulanmaya başlamıştır.

Boya atıksu üreten endüstriler, canlılara olduğu kadar çevreye verdikleri hasarı ve zararı gidermeye başlamalıdır. Boya atık suyunu çevreden uzaklaştırmaya çalışan araştırmacılarla birlikte, boya kullanan endüstriler de boya atık suyunu çevreye yaymaktan kaçınmak için çaba sarf etmelidir. Boya kullanan endüstriler, kirlenmeye neden olmayı bırakmalı ve bunun yerine boya atık su arıtma planlarını oluşturmaya başlamalıdır [28].

Tekstil atıksuları, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD), kimyasal oksijen talebi (COD), renkler, tehlikeli kimyasallar ve çözünmüş tuzlar (TDS ve TSS) gibi kirleticiler açısından zengindir. Uluslararası kabul edilebilir standart boya atıkları kirletici deşarjı Tablo 2.3'de sunulmuştur. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD), kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), renk, pH, askıda katı madde ve serbest bırakılan boya atığının sıcaklığı, izin verilen miktarın altında olmalıdır [28].

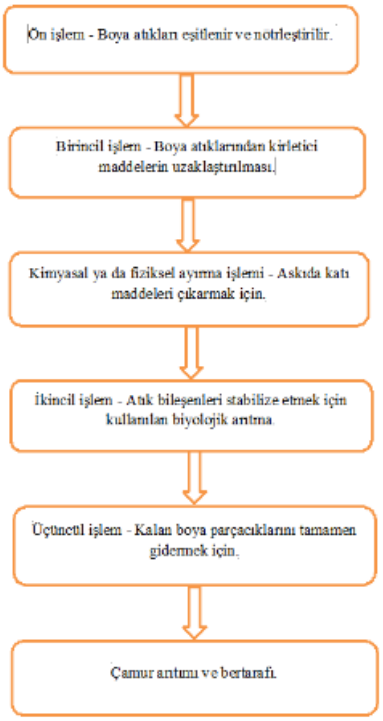
Tablo 2.3: Boya atıklarının uluslararası standarda çevreye deşarjı [28].

Faktör	**İzin verilen standart**
Biyolojik Oksijen Gereksinimi	30 mg/L'nin altında
Kimyasal Oksijen Gereksinimi	50 mg/L'nin altında
Renk	1 ppm altında
pH	6-9 arası
Askıdaki katı maddeler	20 mg/L'nin altında
Sıcaklık	42ºC'nin altında
Zehirli kirleticiler	Serbest bırakılmasına izin verilmeyen

2.2.3. Renk Giderme Yöntemleri

90'lı yılların sonlarında, boya giderme yöntemleri, boya atık deşarj sınırı olmadığından dolayı sadece eşitleme ve çökeltme gibi ön su arıtma işlemlerini içerir. İzin verilen boya atık salma standartları oluşturulduktan sonra, boya bozundurucu filtre yatakları ve aktif çamur işlemleri gibi daha etkili boya giderme yöntemleri getirilerek iyileştirmeler yapılmıştır. Daha sonra, boya atıksu arıtımı için Şekil 2.8.'de gösterilen bir sistem tanıtıldı. Geleneksel boya giderme yöntemi olarak bilinen bu sistem, yüksek işletme ve bakım maliyeti nedeniyle durdurulana kadar ilgili endüstriler tarafından bir süre uygulandı.

Halen, boya atığının geri kazanılıp tekrar kullanılması için ideal boya giderme yöntemini bulmak için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Mevcut boya giderme yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemlerden oluşan üç kategoriye ayrılabilir. Son 30 yılda birçok boya giderme yöntemi araştırılmış olmasına rağmen, yöntemlerin çoğunun getirdiği sınırlamalar nedeniyle, ilgili endüstriler tarafından bugün yalnızca birkaç tanesi gerçekten uygulanmaktadır [28].



Şekil 2.8: Geleneksel atık su arıtma sistemi [28].

2.2.3.1. Biyolojik Boya Giderme Yöntemleri

Çoğu ülkede, tipik biyolojik yöntem boya atık suyunu arıtmak için yaygın olarak ve kapsamlı olarak kullanılan boya giderme yöntemidir. Genel olarak geleneksel yöntem olarak bilinir ve boya atıkları çevreye salınmadan önce aerobik ve anaerobik işlemin bir kombinasyonu gerçekleştirilir. Bu yöntem, boyanın giderilmesi için uygun bir yöntemdi, çünkü esasen çok ucuz ve kolayca gerçekleştirilebiliyordu. Nitekim bu işlem tek başına, tehlikeli partikülleri tekstil boya atık suyundan tamamen uzaklaştırmakta yetersiz kalmaktadır, bu yüzden ortamda hala renkli su görülmektedir. Her ne kadar geleneksel yöntem atık sularda mevcut olan kimyasal oksijen talebini iyileştirse de, su hala boya içermektedir. Bu yöntemin yanı sıra, diğer geleneksel biyolojik boya uzaklaştırma yöntemleri, mikrobiyal biyokütle, yosun degradasyonu, enzim degradasyonu, mantar kültürleri, mikrobiyal kültürler ve ayrıca saf ve karışık kültür ile adsorpsiyondur.

Bahsedilen yöntemler, Tablo 2.4'teki açıklaması, avantajları ve dezavantajları ile birlikte gösterilmiştir. Sistem kararsızlığı biyolojik boya giderme işlemlerinde yaygındır ve büyüme hızını ve reaksiyonlarını tahmin ederken, zaman zaman yanıltıcı olabilir [28].

Tablo 2.4: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli biyolojik boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyon	Organik moleküllü organizmaların karışımı, boya moleküllerini emecek şekilde tasarlanmıştır.	Seçilen boyalar, mikrobiyal biyokütleye karşı istisnai bir afiniteye sahiptir.	Tüm boyalar için etkili bir yöntem değildir.
Yosun degradasyonu	Yosun kendi kendine büyümek için boya partikülünü kullanır.	Boyaları tüketebilir. Ucuz. Kolayca değerlendirilebilir. Çevre dostu süreç.	Kararsız sistem.
Enzim degradasyonu	Ekstrakte edilmiş enzim, boya moleküllerini parçalamak için kullanılır.	Ucuz. Yüksek verim. Toksik olmayan. Enzimler kullanarak boyaları bozma özelliğine sahiptir. Yeniden kullanılabilir.	Güvenilmez miktarda enzim üretimi.
Aerobik-anaerobik kombinasyon (geleneksel yöntem)	Hazırlanan çamur, karmaşık boya moleküllerini parçalamaktadır.	Çok çeşitli boya türlerini renklendirmek mümkün. Ucuz. Köpük oluşumu yok.	Tüm boya parçacıklarını tamamen yok etmez. Yan ürünler olarak metan ve hidrojen sülfür oluşumu. Esnek olmayan yöntem. Geniş arazi alanı gerektirir. Çamur üretir. Uzun zaman alıyor.
Mantar kültürleri	Mantar, boya moleküllerini yıkar ve kendi gelişimleri için onları tüketir.	Aynı anda çeşitli boya tiplerini ortadan kaldırabilir. Esnek yöntem.	Uzun büyüme evresi. Büyümek için azotla sınırlı bir alana ihtiyaç var. Tam boya giderimi için büyük reaktörler gerektirir. Kararsız sistem.

Tablo 2.4 (devam): Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli biyolojik boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Karışık bakteri gibi mikrobiyal kültürler	Boya parçacıklarını gidermek için kimyasallar veya diğer bakterilerle karıştırılan bakteriler.	Hızlı kabul edilen boya atık suyunun rengini bozmasında maksimum 30 saat sürer.	Sınırlı sayıda boyaya etkilidir. Yüksek maliyet nedeniyle büyük ölçekli uygulama tercih edilir.
Saf ve karışık kültür	Boyayı gidermek için gerekli kimyasallarla alg, bakteri veya mantar karışımları.	Yeniden kullanılabilir. Yalnızca azo boyasının giderilmesi için uygundur.	Renksiz toksik yan ürünler. Çamur üretir. İşlem sonrası geleneksel yöntem gerektirir.

2.2.3.2. Kimyasal Boya Giderme Yöntemleri

Kimyasal renk giderme yöntemleri, kimyayı veya boya giderme işleminin gerçekleştirilmesindeki teorileri kullanan yöntemlerdir. Geleneksel kimyasal renk giderme yöntemleri, gelişmiş oksidasyon prosesi, elektrokimyasal yıkım, Fenton reaksiyonu, oksidasyon, ozonlama, fotokimyasal ve ultraviyole ışınlamadır. Bahsedilen yöntemler, Tablo 2.5' de açıklaması, avantajları ve dezavantajları ile birlikte gösterilmiştir. Kimyasal renk giderme yöntemlerinin çoğu, elektrokimyasal temizleme yöntemi hariç, biyolojik ve fiziksel temizleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında maliyetlidir.

Özel ekipman ve yüksek elektrik enerjisi gerektirdiğinden kimyasal renk giderme yöntemleri ticari olarak cazip değildir. Kimyasal renk giderme işleminin gerçekleştirildiği ekipman veya reaktörlere güç sağlamak için yüksek elektrik enerjisi gerekir. Bunun yanı sıra, büyük ölçüde reaktif tüketimi de söz konusudur. Bu yöntemin istenmeyen bir başka özelliği, bu işlemlerinin sonunda ortaya çıkan toksik ikincil kirlenmenin oluşmasıdır [28].

Tablo 2.5: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli kimyasal boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Gelişmiş oksidasyon prosesi	Boya parçacıklarını uzaklaştırmak için aynı anda çoklu oksidasyon işlemi yapılır.	Toksik maddeleri ortadan kaldırabilir. Alışılmadık koşullarda boyayı kaldırabilir. İyi boya giderme yöntemi.	Geniş. Esnek değil. İstenmeyen yan ürünlerin üretimi. pH'a bağımlı.
Elektrokimyasal yıkım	Elektro-pıhtılaşma veya çözünmeyen anotlar boya moleküllerini tüketmek için kullanılır.	Kimyasallar tüketilmez ve çamur birikmesi olmaz. Oldukça uygun çözünür ve çözünmez boya çıkarma yöntemi.	Ek tehlikeli madde üretimi. Yüksek elektrik maliyeti. Yüksek akış hızları nedeniyle diğer yöntemlere göre daha az etkili boya çıkarma.
Fenton reaksiyonu	Boya parçacıklarını atık sudan çıkarmak için Fenton'ın reaktifi (katalizör ve hidrojen peroksit karışımı).	Çözünür ve çözünmeyen boyalar için oldukça uygun boya giderme yöntemi. Sudaki tüm toksinleri giderir. Katı içerikli atık su boyaları için uygundur.	Dispers ve vat boyalarını çıkaramaz. Yüksek demir çamuru üretimi. Uzun reaksiyon süresi. Sadece düşük pH'da çalışır.
Oksidasyon	Boya atıklarının arıtılmasında kullanılan oksitleyici ajanlar. Ajanlar, karmaşık boya moleküllerini karbon dioksit ve suya parçalamaktadır. Katalizör kullanımı işlemi	Boyaları tamamen bozabilir. Yaygın kimyasal boya temizleme yöntemi. Kısa reaksiyon süresi. Basit uygulama.	Masraflı. Hidrojen peroksit ajanını aktive etmek zor. pH bağımlı. Verimli bir şekilde çıkarılması için katalizör gerektirir.
Ozonlama	Oksijenden üretilen ozon, boya parçacıklarını gidermek için kullanılır.	Gaz halinde kullanılabilir. Atık su hacmini arttırmaz. Etkili boya giderme yöntemi. Çamur oluşumu yok. Hızlı reaksiyon.	Sadece 20 dakika boyunca aşırı kısa bir yarı ömre sahiptir. Yüksek fiyat. Toksik yan ürünler üretir. Kararsız yöntem.

Tablo 2.5 (devam): Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli kimyasal boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Fotokimyasal	Boya moleküllerini atık sudan çıkarmak için Fenton reaksiyonu ile birleştirilen ultraviyole ışık.	Etkili boya giderme yöntemi. Kötü koku oluşumu olmaz. Çamur üretimi yok.	Genleşen. Çok fazla yan ürün oluşturur.
Ultraviyole ışınlama	Boya partiküllerinin atık sularda ayrıştırılması için UV ışığının kullanılması.	Tehlikeli kimyasal madde gerekli. Çamur üretimi yok. Kötü kokuları zayıflatır.	Enerji tüketimi. Yüksek fiyat. Sınırlı muamele süreleri.

2.2.3.3. Fiziksel Boya Giderme Yöntemleri

Fiziksel renk giderme yöntemleri, genellikle kütle transfer mekanizması tarafından yaygın olarak gerçekleştirilen basit yöntemlerdir. Geleneksel fiziksel renk uzaklaştırma yöntemleri adsorpsiyon, pıhtılaşma veya flokülasyon, iyon değişimi, ışınlama, membran filtrasyonu, nano filtrasyon veya ultra filtrasyon ve ters ozmozdur. Bu yöntemler, Tablo 2.6' de açıklaması, avantaj ve dezavantajlarıyla birlikte verilmiştir. Üç yöntem arasında (biyolojik, kimyasal ve fiziksel), fiziksel renk giderme en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler genellikle sadeliği ve etkinliği için tercih edilir. Bu yöntem biyolojik veya kimyasal renk giderme yöntemleriyle karşılaştırıldığında en az miktarda kimyasal gerektirir. Bu yöntem canlı organizmalarla ilgilenmez, bu nedenle diğer iki renk giderme yönteminden daha öngörülebilir olduğu kabul edilir [28].

Tablo 2.6: Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli fiziksel boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Adsorpsiyon	Adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasitesi olan malzemelerden boya moleküllerine adsorbe olmuşlardır.	Çok çeşitli boyalar için mükemmel temizleme yöntemi. Yeniden üretilebilir adsorban.	Adsorbanlar pahalı olabilir.

Tablo 2.6 (devam): Avantajları ve dezavantajları ile birlikte çeşitli fiziksel boya giderme yöntemleri [28].

Metot	**Açıklaması**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Pıhtılaşma ve topaklanma	Boya parçacıklarının bir araya toplandığı boya atık suyuna pıhtılaşma / topaklanma uyarıcı maddeler eklenir. Kümeler daha sonra filtreleme yoluyla uzaklaştırılabilir.	Ucuz. Sağlam yöntem. Sadece dispers, sülfür ve tekne boyası atık suları için uygundur.	Büyük miktarda konsantre çamur oluşumu. Asit, azo, bazik ve reaktif boya atıkları için uygun değildir. Özel kimyasallar nedeniyle bazen geniş. pH'a bağımlı sistem.
İyon değişimi	Boya atık suyundan iyonların sabit bir katı yüzeye bağlı benzer iyonlarla değiştiği tersinir bir kimyasal işlem.	Yenilenebilir. İyi boya giderme yöntemi. Yüksek kalitede su üretir.	Sınırlı sayıda boyaya etkilidir.
Işınlama	Radyasyon, boya moleküllerini boya atık suyundan uzaklaştırmak için kullanılır.	Laboratuar ölçeğinde etkili.	Çok miktarda çözünmüş oksijen gerekir. Genleşen.
Membran filtrasyonu	Boya atık suyu, boya parçacıklarını temiz sudan ayıran bir zardan geçirilir.	Su geri kazanımı ve yeniden kullanımı için etkilidir.	Pahalı ilk yatırım. Kolay membran tıkanması. Konsantre çamur üretir. Boya giderimi için uygun değildir.
Nano filtrasyon ve ultra filtrasyon	Boya atık suyu, boya parçacıklarını temiz sudan ayıran ince gözenekli bir zardan geçirilir.	Her türlü boyayı çıkarabilir.	Yüksek fiyat. Yüksek enerji tüketimi. Membran gözenekleri, boya molekülleri tarafından sürekli tıkanır. Yüksek basınç gerektirir. Kısa ömürlü.
Ters osmoz	Suyun, bir tarafta kirletici maddeler, diğerinde su bırakarak son derece ince bir membrandan geçirildiği basınçla çalışan sistem.	Ortak su geri dönüşüm yöntemi. Çeşitli boyaların renklendirilmesi ve tuzunun giderilmesi için etkilidir. Temiz ve saf su üretir.	Masraflı. Yüksek basınç gerektirir.

2.3. ADSORPSİYON

2.3.1. Adsorpsiyon

Su kirliliği her zaman önemli bir küresel sorun olmuştur. Organik boyalar, ağır metaller ve istenmeyen farklı materyaller özellikle toksisiteleri nedeniyle, akıntılar ve atık sularda kirliliğe neden olurlar. Yapılan araştırmalar farmasötik gibi çeşitli sektörlerde kullanılan bir boyar madde olan Metilen Mavisinin, çevre ve insan yaşamı üzerinde büyük dozlarda yan etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek tansiyon, gastrointestinal ağrı ve bulantı bu boyar madde ile ilişkili yaygın problemlerdir. Bu kirletici maddeleri su ortamlarından uzaklaştırmak için koagülasyon-flokülasyon, çökeltme ve oksidasyon dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemler pahalıdır ve ayrıca tehlikeli yan ürünler üretmektedir. Sıvı faz adsorpsiyonu, Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından onaylanan tüm bu problemleri ele alan bir süreçtir. Adsorpsiyon sürecinin değerlendirilmesinde oran ve adsorpsiyon miktarı iki temel faktördür. Adsorpsiyon, çok çeşitli atık su akışlarını işleme kapasitesine sahiptir ve son yıllarda büyük dikkat çekmektedir.

Süreçlerin daha iyi anlaşılması için matematiksel modelleme, işletme parametrelerinin incelenmesi ve parametrelerin etkilenmesi için kullanılan değerli bir araçtır. Adsorpsiyon için, sorbate adsorpsiyonunun denge kapasitesini tanımlayan denge modelleri (izotermler), adsorpsiyonun zamana bağlı eğilimini açıklayan kinetik modeller ve sorbate adsorbsiyonunun değerlendirilmesini açıklayan reaksiyon ve difüzyon hızı modelleri dahil olmak üzere geniş bir modelleme yaklaşımı sunulmuştur [29].

İyon, atom veya moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına “adsorpsiyon”, tutucu maddeye (katıya) “adsorbent”, katı yüzeyine tutunan maddeye ise “adsorbat” denir. Adsorpsiyon yüzeyle bağlantılı bir olay olduğu için, bir sıvı ya da bir katının yüzeyindeki derişim değişmesi olarak da ifade edilir [30].

2.3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olmak üzere üç çeşit temel adsorpsiyon türü mevcuttur.

- Fiziksel (elestrostatik) adsorpsiyon; adsorban yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin çekim kuvvetleri sonucu meydana gelen ve zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu

adsorpsiyon olayıdır. Kimyasal adsorpsiyonla kıyaslandığında daha az çekim enerjisine sahiptir [27]. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden desorpsiyonu yani ayrılması söz konusudur ve tamamen tersinirdir [30].

- Kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorplanan madde arasındaki kimyasal etkileşimle meydana gelen, tek tabakalı ve tersinir olmayan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısına oranla daha büyük olduğundan ekzotermiktir.
- İyon değişimi; adsorbandaki iyonlaşabilen grupların adsorbat ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelir. Bu türde adsorban ve adsorbatın iyonik kuvvetleri önemlidir. Eş yüklü iyonlar söz konusu ise genellikle daha küçük olan yüzeyde tutulur [27].

Adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbe olan madde miktarı; yüzey alanının büyük olması, absorban maddenin gözenekli yapıda olması ve partikül boyutunun küçük olması ile artar.

Adsorpsiyon dengesi için çözünen maddenin çözünürlüğü kontrol edici bir etken niteliğindedir. Yüzeyde tutulan madde miktarı, adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi arttıkça artar.

İyonize olmuş maddeler nötral maddelere kıyasla daha az adsorbe olurlar. Bununla birlikte adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükteki molekül daha iyi adsorbe olur. Ortamın pH değeri, adsorbat ile adsorbanın çeşidine ve oluşan adsorpsiyonun türüne göre farklılık göstermektedir. İyonlaşma dolaylı olarak adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimi pH değişimi etkilediğinden, özelikle iyonik ve kimyasal adsorpsiyonda ortamın pH değeri önem arz etmektedir.

Adsorpsiyon olayı genelde ısıveren bir reaksiyon olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü sıcaklığın azalması ile artar. Açığa çıkan ısının genellikle kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkime ısısı düzeyinde, fiziksel adsorpsiyonda ise kristalizasyon ve yoğunlaşma ısıları düzeyinde olduğu bilinmektedir. Kimyasal bağın kırılması için verilmesi gereken enerji sıcaklığın artırılması ile sağlanır ve bu da desorpsiyona neden olmaktadır. Buna bağlı olarak, adsorplanan madde miktarı sıcaklık arttıkça azalır [27].

2.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon yöntemi, endüstriyel ölçekte ve laboratuar ölçeğinde etkili bir şekilde çalışır. Adsorpsiyon oranı, adsorban dozu, adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi, boya

konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı ve çözeltinin sıcaklığı gibi adsorpsiyon işlemini etkileyen parametrelere bağlıdır. Beş parametrenin herhangi birindeki değişiklikler adsorpsiyon oranını etkiler. İstenilen temizleme oranının elde edilmesini sağlamak için, laboratuvar ölçekli deneyler yapılırken optimum adsorpsiyon koşulları ayarlanmalıdır. Bu, endüstriyel ölçekli boya giderme işlemlerinin kurulmasının yanı sıra gelişmesine de yardımcı olabilir. Tablo 2.7, adsorpsiyonu etkileyen en önemli beş parametreyi ve bununla birlikte boya gideriminde parametrenin etkilerini açıklamaktadır [28].

Tablo 2.7: Farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi [28].

Parametreler	**Açıklama**	**Etki**
Adsorban dozu	- Boya parçacıklarını adsorbe etmek için kullanılan adsorban miktarının ölçülmesi. - Adsorban yüzeyinde mevcut olan emilim bölgelerinin sayısına bağlıdır. - Sabit boya konsantrasyonlu ve pH'lı solüsyonlar fakat değişken adsorban dozajlı solüsyonlar hazırlayarak test yapılabilir.	- Adsorban dozu yüksekse ve bunun tersi de geçerli olmak üzere daha yüksek adsorpsiyon oranı. - Adsorban dozajı 10 g/L civarında olduğunda optimum adsorpsiyon oranı.
Temas süresi	- Adsorban ve adsorbatın birbirleriyle temas halinde kalma süresinin ölçülmesi. - Sabit bir adsorban dozajı, boya konsantrasyonu ve pH'lı çözeltiler hazırlayarak, ancak adsorban ile adsorbat arasında farklı temas süresine izin vererek test yapılabilir.	- Temas süresi uzunsa ve bunun tersi de geçerli olmak üzere daha yüksek adsorpsiyon oranı. - Adsorban yeterince etkiliyse, boyanın tamamen çıkarılması için gereken optimum süre 3 saattir.
Boya konsantrasyonu	- Suda çözünen boya miktarının ölçülmesi. - Boya partikülü adsorpsiyonu, adsorban yüzeyindeki boş bağlayıcı bölgelere bağlıdır. - Sabit bir adsorban dozajı ve değişen boya konsantrasyonları ile pH içeren çözeltiler hazırlayarak test yapılabilir.	- Boya konsantrasyonu düşükse bunun tersi de geçerli olmak üzere daha yüksek adsorpsiyon oranı. - Boya konsantrasyonu 0.1 g/L civarındayken en yüksek adsorpsiyon oranı.

Tablo 2.7 (devam): Farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi [28].

Parametreler	**Açıklama**	**Etki**
pH	- Bir çözeltinin asitliğinin veya alkaliliğinin ölçülmesi. - pH değeri 7'den küçük olan bir çözeltinin asidik olduğu, pH değeri 7'den büyük olan bir çözeltinin alkali olduğu kabul edilir. - İyonize boya molekülleri tarafından iletilen elektrostatik yüklerin derecesini, pH değiştiğinde değişen oranlarda adsorpsiyonla sonuçlayarak kontrol eder. - Sabit bir adsorban dozajı ve değişen pH'lı boya konsantrasyonu ile çözeltiler hazırlayarak test yapılabilir.	- pH düşük olduğunda düşük adsorpsiyon oranı ve bunun tersi de geçerlidir. - pH 6 civarında ise en yüksek adsorpsiyon oranı.
Sıcaklık	-Adsorpsiyon gerçekleştiğinde çözeltinin sıcaklığının ölçülmesi. - Adsorpsiyonun doğasını endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu gösterir. - Sabit bir adsorban dozaj, boya konsantrasyonu ve pH içeren çözeltiler hazırlayarak ve çözeltiyi değişen sıcaklıklara ısıtmak suretiyle test yapılabilir.	- Sıcaklık çok düşük veya çok yüksekse düşük adsorpsiyon oranı. - Sıcaklık 30°C civarında ise yüksek adsorpsiyon oranı.

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu sırasında hangi çeşit bir mekanizmanın etkin olduğunu, bir adsorpsiyonun hızını ve mekanizmasını belirlemek, başka bir deyişle adsorpsiyon işlemini karakterize edebilmek için ileri sürülen birçok kinetik model mevcuttur [30]. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetic model), partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) ve Elovich denklemi olarak dört grupta incelebilir [31].

2.3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model, sorpsiyon kinetiğini açıklamak ve adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon mertebelerini belirlemek için kullanılan bir model olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, sorpsiyon oranının, adsorbanların adsorpsiyon aktif bölgelerinin sayısına orantılı olarak bağlı olduğunu göstermektedir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli şöyle ifade edilir [31]:

$$\frac{d_{q_t}}{d_t} = k_1.(q_e - q_t) \tag{2.2}$$

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.3) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \tag{2.3}$$

Denklem (2.3)'nin doğrusal hale getirilmiş şekli eşitlik (2.4)'deki gibidir.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \tag{2.4}$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dak^{-1}), t ise temas süresi (dak) dir.

Hız sabiti k_1, ln (q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır [30].

2.3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [30].

Reaksiyon denklemi aşağıdaki eşitlik (2.5) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{d_{q_t}}{d_t} = k_2.(q_e - q_t)^2 \tag{2.5}$$

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.6) elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{2.6}$$

Denklem (2.6)'in lineer hale getirilmiş şekli aşağıdaki denklem (2.7) gibidir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.7)$$

Burada, q_e: Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2: Hız sabiti (g/mg.dak) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2.q_e^2$dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesiminden ve eğiminden hesaplanır [30].

2.3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Bu modele göre adsorpsiyon üç ana mekanizma tarafından kontrol edilmektedir, bunlar; sınır tabakası difüzyonunun kontrol ettiği dış yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon hızının kontrol ettiği aşamalı adsorpsiyon ve denge aşaması olarak sıralanabilir.

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilir [30].

$$q_t = k_{int} .t^{1/2} + C \quad (2.8)$$

Burada, k_{int}: partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^2)'dir. C: Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

Hız sabiti k_{int}; q_t ile $t^{1/2}$ arasından çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. Bu grafik yukarıda sözü edilen üç farklı doğrudan oluşur. C ise kesim noktası değerine eşittir.

Bu modeller dışında adsorpsiyon kinetik modeli aşağıda verile (2.9) denklemi ile de incelenebilmektedir [27].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^\infty \left(\frac{1}{n^2}\right) exp(-n^2 B_t) \quad (2.9)$$

$$F = Q_t / Q_\infty \quad (2.10)$$

F : Eşitlik (2.10)'dan elde edilen t anındaki adsorplanan madde fraksiyonu

n : Freundlich sabiti

Bt : F'e bağlı matematiksel fonksiyon

Qt : t anında adsorplanan miktar

Q_∞ : sonsuz zamanda adsorplanan miktar

Reichenberg tarafından, eşitlik (2.9)'da verilen denklemin matematiksel çözümü zorluğu sebebiyle bu eşitlik,

F değerinin 0,86-1 aralığındaki değerleri için;

$$B_t = -\ln(1-F) - 0{,}4977 \tag{2.11}$$

F değerinin 0-0,85 aralığındaki değerleri için;

$$B_t = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)^{1/2} \tag{2.12}$$

olarak tanımlanmıştır.

Her F değeri için B_t değeri eşitlik 2.11 ve 2.12 ile hesaplanabilir ve elde edilen B_t değerleri ile zamana karşı grafik çizilebilir. Film difüzyon ve/veya partikül içi difüzyon mekanizmalarından hangilerinin etkin olduğu elde edilen noktalar üzerinden çizilen doğrular ile tespit edilir. Orijinden geçen doğrusal eğri ise partikül içi difüzyon mekanizmasının, aksi ise film difüzyon mekanizmasının etkin olduğunu gösterir. Doğrusal eğri orijinden geçmiyor ancak yüksek bir doğrusallığa sahip ise de hem partikül içi hem de film difüzyon mekanizmasının etkin olduğu söylenebilir [31, 32].

2.3.4.4. Elovich Denklemi

Elovich denklemi her ne kadar katı adsorbanlar üzerinde gazların kemisorpsiyon kinetiklerini açıklamakta kullanılsa da çözeltilerin adsorpsiyon çalışmalarında da kullanılabilirliği birçok çalışmada ifade edilmiştir. Elovich denklemi (2.13)'de tanımlanmıştır.

$$q_t = \frac{1}{\beta} x ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} x lnt \tag{2.13}$$

Eşitlikte, α: ilk sorpsiyon hız sabiti, β : kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabittir. Elovich denklemi sabitleri, q_t ve lnt arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktası değerlerinden hesaplanır [27].

2.3.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta bir adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile adsorbat çözeltisinin derişimi ya da denge basıncı arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır.

Bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge koşulları adsorpsiyon izotermleri ile gösterilir. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltileri dengeye eriştirilerek elde edilir. Sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı yapılan hesaplama ile belirlenir [27].

Adsorpsiyon izotermleri; adsorpsiyon enerjisi, adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon türü hakkında bazı önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. En yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izotermleri “Langmuir” ve “Freundlich” izotermleridir.

Adsorpsiyon izotermlerini matematiksel olarak belirten, tek bileşen içeren sistemler için izoterm modellerinden başlıcaları sırasıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, BET, Tempkin ve Koble-Corrigan izoterm modelleridir. Ayrıca bu tek bileşenli sistem izotermlerinden geliştirilmiş çok bileşenli izoterm modelleri de mevcuttur. Birden fazla kirletici içeren atık suların adsorpsiyonunda çok bileşenli izoterm modelleri kullanılmaktadır [34].

2.3.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi üç ana kabul üzerine oturtulmuştur. Bu temel kabuller;

1. Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplamadan öteye geçemez.
2. Adsorban yüzeyinde bulunan tüm porlar eşittir ve adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon merkezleri yalnızca bir adsorbat molekülü adsorplayabilirler. Dolayısıyla bir molekül kalınlığında tabaka oluşur.
3. Tüm adsorpsiyon bölgeleri adsorbat iyonlarına karşı aynı oranda çekim uygular ve bu sebeple adsorbe olan bir molekül komşu bölgedeki bir diğer molekülle herhangi bir etkileşime girmez.

Daha açık bir ifadeyle bir molekülün gözeneğe bağlanması, yanındaki gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmamasından bağımsızdır. Adsorbanın homojen yüzeyi boyar

maddeler tarafından denge anına dek doldurulur. Denge anında ise en fazla adsorplama düzeyine erişmiş olurlar.

Diğer izoterm modellerine kıyasla, katı yüzeyler üzerinde bulunan adsorpsiyon merkezlerinde oluşan tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını Langmuir izotermi daha iyi tanımlamaktadır [27].

Bu izoterm modelinde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar ve adsorbsiyon enerjisi homojendir. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabakayla kaplanarak yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalır. Desorbsiyon hızı, yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılı iken adsorpsiyon hızı yüzey üzerinde yer alan boş adsorpsiyon merkezleri ve adsorbat derişimi ile doğru orantılıdır [27].



Şekil 2.9: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı [27].

Langmuir tarafından önerilen eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_e} \qquad (2.14)$$

q_e: Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti derişimi (mg/L veya mol/L)

q_o: Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

b: Adsorpsiyon enerjisini yani adsorban ve adsorplanan madde arasındaki bağlantıyı açıklayan sabit

Denklem (2.15), yukarıdaki eşitlikte her iki tarafın Ce' ye bölünmesiyle elde edilir [10].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 b C_e} + \frac{1}{q_0} \tag{2.15}$$

$1/C_e$ ile $1/q_e$ değerleri arasında çizilen grafiğin Langmuir izotermine uyması için doğrusal olması gerekir. Ayrıca (R_L) boyutsuz sabit ayırma faktörü hesaplanır. (R_L) sabiti bize adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir.

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \tag{2.16}$$

R_L değerleri ve bu değerlere karşılık gelen izoterm çeşitleri aşağıda tabloda verilmiştir [10].

Tablo 2.8: RL değerlerine bağlı olarak adsorpsiyon türü [10].

R_L değeri	**Adsorpsiyon Türü**
$R_L>1$	Uygun değil
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Uygun
$R_L=0$	Tersinmez

2.3.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich Langmuir'e göre daha gerçekçi bir yaklaşım yapmış ve bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğunu, başka bir ifadeyle farklı türdeki adsorpsiyon bölgelerinden oluştuğunu öne sürmüştür. Bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \tag{2.17}$$

q_e: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti derişimi (mg/L veya mol/L)

K_f: Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g) (L/mg)n veya (mol/g) (L/mol)n

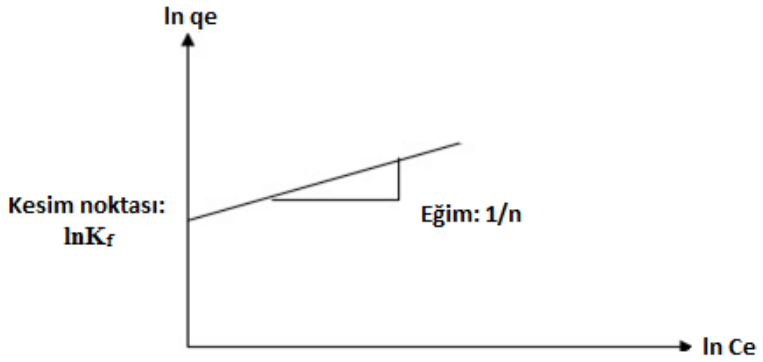
n: Freundlich adsorpsiyon şiddeti

1/n heterojenlik faktörü olup, 0 ile 1 arasında yer alır ve bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar [10].

Freundlich denkleminin her iki tarafının ln'i alınırsa, denklem (2.18) ortaya çıkar;

$$\ln q_e = lnK_f + \left(\frac{1}{n}\right) lnC_e \qquad (2.18)$$

lnq_e ile lnC_e değerleri arasında çizilen grafik doğrusal ise adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uygunluğundan söz edilir. Çizilen grafikte doğrunun eğimi 1/n değerini ve kesim noktası ise InK_f değerini verir [10].



Şekil 2.10: Freundlich izotermi eğrisi [10].

2.3.5.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, adsorban ile yüzeye tutunan adsorbat arasındaki etkileşimleri ele almaktadır. Adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde olan birçok parçadan meydana geldiği ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini içerdiği kabul edilmektedir. Bu modeldeki bahsedilen etkileşimler sebebiyle sınır tabakadaki moleküllerin adsorpsiyon enerjileri ve bağlanma enerjilerinde azalma olduğu varsayımı yapılmaktadır. Çok yüksek ve düşük değerlerdeki derişimler haricinde,

adsorpsiyonda yer alan tüm moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin logaritmik olarak değil aksine lineer bir şekilde azaldığını öngörür [35].

Temkin izotermi (2.19) eşitlikte doğrusal olarak verilmiştir.

$$q_e = BlnA + BlnC_e \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte; C_e: Adsorpsiyon sonrası denge anında çözeltide kalan boyar madde derişimini ($mg.L^{-1}$), q_e: adsorban tarafından denge anında adsorplanan boyar madde miktarını ($mg.g^{-1}$), A: Temkin izotermi adsorban-adsorbat ilişkisini inceleyen sabit ($L.g^{-1}$), B: Temkin izotermi adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit ($J.mol^{-1}$) dir.

Çizilen q_e–lnC_e grafiğinin eğiminden B değeri, kesim noktasından ise A değeri hesaplanabilir [35].

2.3.5.4. Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi

Dubinin – Radushkevich (D-R) izotermi, heterojen yüzeyli adsorban üzerindeki adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olarak hangi yolu izlediğini belirlemek amacıyla kullanılır. D-R denklemi;

$$lnq_e = lnq_m - \beta\varepsilon^2, E_a = (1/\sqrt{2\beta}) \quad (2.20)$$

$$\varepsilon = RTln(1 + (\frac{1}{C_e}) \quad (2.21)$$

q_e: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/l)

q_m: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

ε: Polany potansiyeli

E_a: Adsorpsiyon enerjisi

B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

R: Gaz sabiti ($J.mol^{-1}K^{-1}$)

T: Kelvin cinsinden sıcaklık

lnq_e'ye karşılık ε^2 grafiği çizildiğinde kayma miktarı lnq_m, eğim ise -β değerini verir. E_a değerleri ise β değerleri kullanılarak hesaplanır ve sorpsiyon enerjisini verir. Bu değerler 1-8 kJ/mol enerji aralığında ise fiziksel adsorpsiyon (elektrostatik etkileşimler), 8-16 kJ/mol enerji aralığında ise sorpsiyon daha çok iyon değişimi yoluyla olur ve daha yüksek enerji değerleri ise adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini gösterir [31, 36, 37].

2.4. SULARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ OLARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR

İnorganik ve organik kirliliklerin gideriminde, aktif karbon ve diğer adsorbanlara göre etkili performansları ve düşük maliyetleri sebebiyle kitosan gibi doğal polimerlerin adsorban olarak kullanımı dikkat çekici hale gelmiştir. Ayrıca boya, fenol, ftalat ve metal içeren atık sulardan yüksek giderim kapasitesi göstermesi de kitosanın kapsamlı ölçüde kullanılabilirliğine işaret etmektedir.

Yapısında bulunan hidroksil ve amino grupları, kitosanın modifikasyonuna olanak tanıyarak yapısına değişik kimyasal grupların bağlanabileceği bir ortam hazırlamakla birlikte, bu gruplar kitosanı tek başına bir adsorban da yapabilir. Katyonik karakterde oluşu ve kendine has polikatyonik yapıda olan kitosanın amino grupları sayesinde; reaktif, asit ve direkt boyalar gibi anyonik türdeki boyaların gideriminde muhteşem giderim kapasitesine erişilmektedir.

Deri ve tekstil endüstrisinde kullanılan direkt Scarlet B boyar maddesinin kitosan ile giderimi üzerinde Annadurai'nin yapmış olduğu çalışmada maksimum adsorpsiyon elde etmede pH, sıcaklık ve partikül boyutunun ayarlanabilecek parametrelerin başında geldiğinden bahsedilmiş, Box –Benhken Modeli ile adsorpsiyon sistemi modellenmiştir [38].

Vakili ve ark., ham kitosanın çapraz bağlama, aşılama ve emprenye edilmesini içeren kimyasal ve fiziksel modifikasyonları yoluyla birçok kitosan türevi elde etmişler ve boyar madde giderimi üzerinde etkinliğini incelemişlerdir. Kitosanın boncuk, membran ve film yapıları incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit, epiklorohidrin ve etilen glikol diglisidil eter kullanmışlardır. Aşılamada, amino, karboksil, alkil ve sülfür grupları incelenmiştir [25].

Rezakazemi ve Shirazian tarafından, adsorpsiyon işleminin modellenmesi için çeşitli yaklaşımların kapsamlı bir karşılaştırmalı analizi, adsorpsiyon izoterm kinetiğinin anlaşılması için çalışmalar yapılmıştır. Değerlendirilen izotermodeller Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Flory – Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Han, Radke-Prausnitz, Brunauer-Emmett-Teller, Frenkel-Halsey-Hill, MacMillan - Teller, Harkins – Jura, Halsey, Henderson, Fritz-Schluender, Vieth-Sladek, Valenzuela-Myers, Jovanovic, Baudu ve Elovich. Değerlendirilen kinetik modeller, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Avrami, adsorpsiyon kinetiği ve Bangham'ı içermektedir. Detaylı bir karşılaştırma için, bir lignin ve kitosan karışımı üzerinde Metilen Mavisinin su çıkışından elde edilen deneysel olarak ölçülen adsorpsiyon verileri kullanılmıştır. Mevcut kinetik modellerin ve izotermlerin, önceki deneysel veriler olmadan işe yaramaz olan adsorpsiyon verisine bazı korelasyon yöntemleri ve görünüm sağladığı gösterilmiştir. Langmuir-1 form izotermi için en iyi sonuçların, en kötü Harkins-Jura izotermi için elde edildiği ortaya çıktı. Kinetik açısından, yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş Form 2'nin, deneysel kinetik verilere daha iyi uyum sağladığını göstermiştir [29].

Wang ve ark., tarafından yürütülen bir çalışmada, katyonik bir boya olan Metilen Mavisi için karboksimetilasyon uygulanan kitosan üzerindeki adsorpsiyonu araştırılmıştır. N,O-karboksimetil-kitosan adsorbanının substitüsyon derecesi, boyar maddenin başlangıç pH değerleri ve adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiş, substitüsyon derecesi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin maksimum düzeye ulaştığı tespit edilmiştir [39].

Cestari ve ark., silika içeren kitosan sentezleyerek iki farklı anyonik boya üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sadece kitosan kullanıldığında karşılaşılan asidik sularda çözünme, mekanik dayanıksızlık, kuruma sonrasında deformasyon ve aşırı büzülme gibi sorunları aşabilmek için kitosana katı gözenekli yapıdaki silika jelin emdirilerek kaplanmasını içeren metodu uygulamışlardır. Adsorbana boya geçişinin sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığını deneyimlemişlerdir [36] Soltani ve arkadaşları benzer bir konuda araştırma yaparak, nano boyutundaki biyo-silika kullanarak çözelti içersindeki Acid Red 88 boyasının giderimini sağlamışlardır. 25,84 $mg.g^{-1}$ olarak bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesinin artan tepkime süresi ve boya derişimine bağlı olarak arttığını gözlemlemişlerdir [41].

Kitosanın önemli bir avantajı olan modifiye edilebilme özelliği sayesinde kitosan yapısındaki ana zincire farklı fonksiyonel grupların aşılanması (graft) gerçekleştirilerek çevresel koşullar

karşısındaki hassaslığının azaltılması ve kitosanın boyar madde üzerindeki seçiciliğinin ve giderim kapasitesinin artışı sağlanabilmektedir [42]. Disülfonat veya N-benzil-mono esaslı maddeler eklenerek sentezlenen kitosanın hidrofobik yapısı geliştirildiğinden düşük oranda birleşme eğilimi gösterdiği katyonik boyaların gideriminde de kullanılabileceği deneyimlenmiştir [43, 44].

Sun ve ark., karboksimetil kitosana APS başlatıcısı yardımıyla metakrilik asit (MAA) monomerini aşıladıkları çalışmalarında, aşılama yüzdesi ve verimini, sıcaklığa ve polimerleşme süresine bağlı olarak incelemişlerdir. Monomer derişimi ve başlatıcının da graft kopolimerizasyonu için önemli unsurlar olduğunu tespit etmişlerdir [45].

Li ve ark., çapraz bağlama ajanı olarak epiklorohidrin (ECH) kullandıkları çalışmalarında boyar madde adsorpsiyonunu çapraz bağlı kitosan boncuk üzerinde incelemişlerdir. Boncuk yapısındaki adsorbanın partikül büyüklüğü azalmış, etkin yüzey alanı artmış dolayısıyla boyar madde alma kapasitesi artmıştır [46].

Yan, adsorban olarak boncuk yapıda kitosan kullandığı çalışmasında üç farklı anyonik türdeki boyar madde (Acid Blue 92, Direct Red 81 ve Reactive Yellow 85) üzerinde adsorpsiyon çalışması yapmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine %94,24 oranında Direct Red 81 boyar maddesi kullanıldığında ulaşılmıştır. pH 3 ve daha düşük değerlerinde çalışılan üç boyar madde için iyi bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir [35].

Kim ve ark., epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan boncuğun Reactive Black 5 boyar maddesi üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışma süresince sıcaklık ve pH etkisini araştırmış ve adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını tespit etmişlerdir [47].

Kamari ve ark., iki farklı kitosan boncuğu glutarraldehit ve sülfirik asiti çapraz bağlayıcı olarak kullanarak sentezlemişlerdir. Bu iki farklı adsorban ile Acid Red 37 ve Acid Blue 25 boyaları üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada sıcaklık, pH, boyar madde derişimi ve karışma hızının adsorpsiyon üzerindeki etkilerini gözlemlemişlerdir. Glutaraldehit ve sülfirik asit ile sentezlenen adsorbanların BET analizi ile karakterizasyonu yapılmış ve yüzey alanları sırasıyla 4,64 ve 1,98 m^2g^{-1}; ortalama gözenek çapları ise 7,21 ve 6,64 nm olarak bulunmuştur. Çapraz bağlı olmayan ile çapraz bağlı iki farklı boncuk yapıdaki adsorban karşılaştırıldığında (yüzey

alanı 0,36 $m^2.g^{-1}$, gözenek çapı 4,13) yapıdaki değişim ve yüzey alanı artışı adsorpsiyon kapasitesini yükseltecek niteliktedir [48].

Çapraz bağlayıcı ajan olarak etilen glikol diglisidil eter (EGDE), ECH, ve GLA kullanılarak boncuk yapıda kitosan sentezleyen Chiou ve Li, çalışmalarında Reactive Red 189 boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Epiklorohidrin ile muamaele edilen adsorbanın diğerlerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve adsorpsiyon prosesinin karakteristiğini belirlemek için kullanılan izotermlerden Langmuir izotermiyle uyum sağlandığını belirlemişlerdir. Kinetik deneylerde ise ikinci dereceden kinetik modelin uyumluluğunun diğer kinetik modellerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [49].

Filipkowska ve ark., glutaraldehit ile çapraz bağlı boncuk yapıdaki kitosanı Reactive Black 5 ve Basic Green 4 boyalarının gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Anyonik ve katyonik karakterli iki farklı boyanın davranışları gözlemlenmiş aynı zamanda üç farklı pH değerinde (3, 5 ve 9) çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan kitosanın karşılaştırmalı çalışmaları yapılmıştır. Düşük pH değerlerinde anyonik boyanın adsorpsiyon kapasitesi artmış, katyonik boyanın ise azalmıştır. Bu çalışmada glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosanın anyonik boya adsorpsiyonunda kullanımının olumlu sonuçlar doğurduğu gözlemlenmiştir [50].

Morais ve ark., metil oranj giderimi için boncuk yapıda glutaraldehitle çapraz bağlı modifiye kitosan kullanmıştır. Adsorpsiyon denge ve kinetik model çalışmaları yapılmış, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin prosese uygunluğu belirlenmiştir [51].

Liu ve ark., tarafından, ɤ-ışınlama depolimerizasyonu ve başka bir deasetilleştirilmiş kitosan serisi ile elde edilen farklı moleküler ağırlıklara sahip bir seri kitosan sentezi yapılmıştır. Birkaç N, O-karboksimetil kitosan ve O-karboksimetil kitosan da üretilmiş ve antibakteriyal etkileri incelenmiştir. Çalışma suda çözünür kitosanın E.coli'ye karşı iyi bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu gösterdi. Bir kitosan çözeltisindeki deasetilasyon derecesi veya konsantrasyon arttığında, kitosanın antibakteriyel aktiviteleri de artmıştır. Antibakteriyel aktivitelerin N, O-CM-kitosan, kitosan ve O-CM-kitosan düzeninde arttığı bulundu [52].

Choy ve ark., yaptığı çalışmada, üç asidik boya olan Acid Blue 80 (AB80), Acid Red 114 (AR114) ve Acid Yellow 117'nin (AY117) aktif karbon, Filtrasorb 400 üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Üç tek bileşenli ve üç ikili, AB80 + AR114, AB80 + AY117 ve AR114 + AY117 izotermleri belirlenmiştir. Çok bileşenli denge sorpsiyon izotermlerini tahmin etmek için dört

model, ikili adsorpsiyon verilerini tahmin etmek veya ilişkilendirmek için en uygun modelin hangisi olduğunu belirlemek için karşılaştırılmıştır. Çok bileşenli sistem performansını tahmin etmek için tek bileşenli verilere dayanan "en uygun" bir model belirlemek için Langmuir izoterm denklemine dayanan çeşitli yöntemler kullanılmıştır. P faktörünün ve etkileşim faktörünün deneysel verileri tahmin etmek ve ilişkilendirmek için daha iyi yöntemler olduğu bulunmuştur [53].

Kyzasve ark., kitosanın en büyük avantajı olan kimyasal yapısında değiştirilebilir pozisyonların olmasından yola çıkarak kitosan türevlerinin adsorpsiyonla boya giderme işlemine önemli katkılarını özetlemiş ve birçok izoterm modelini incelemişlerdir. Kitosan molekülünün (i) aşılanması (fonksiyonel gruplar eklenmesi) veya (ii) çapraz bağlanma reaksiyonları (makromoleküler zincirleri birbiriyle birleştirmesi) veya (ii) çapraz bağlanma reaksiyonları ile modifiye edilmesi, üstün özelliklerde kitosan türevlerinin oluşmasına neden olur (sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması ve aşırı ortamda direnç sırasıyla). Bundan yola çıkarak bu yöntemlerle sentezlenen modifiye kitosanlar adsorban olarak kullanılmış ve izotermleri incelenmiştir. Kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğunu açıkça gösteren ve boya molekülüne bağlı olarak 1300 $mg.g^{-1}$ 'e adsorpsiyon kapasitesine kadar ulaşan önemli veriler elde edilmiştir [54].

Kumar, metilen mavisinin aktif karbonun üzerine emilmesi için kinetik deneyleri yapmıştır. Deneysel kinetiği, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetiğe doğrusal ve doğrusal olmayan bir yöntemle yerleştirmiştir. Beş farklı Ho yalancı ikinci mertebe model türü tartışılmıştır. Doğrusal en küçük kareler yöntemi ile sahte ikinci dereceli kinetik parametrelerin tahmin edilmesinde bir deneme yanılma ve doğrusal olmayan yöntemin karşılaştırılması incelenmiştir. Sorpsiyon işleminin hem yalancı hem de birinci dereceden kinetik modeli ve yalancı ikinci dereceli kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur. Mevcut araştırma, Ho ve Blanachard ve arkadaşları tarafından önerilen kinetik hız sabitlerini ve çalışılan sistem için ilk sorpsiyon oranını tahmin etmek için sırasıyla bir tip 1 ve tip 2 yalancı ikinci dereceden modelin kullanılmasının uygun olmadığını göstermiştir. Çalışılan sistem için ilk sorpsiyon oranını ve kinetik hız sabitlerini daha iyi tahmin edebilmek için üç doğru olası alternatif doğrusal ifade (tip 2 - tip 4) (metilen mavisi / aktif karbon) önerilmiştir. Kinetik modeli doğrulamak yerine sadece hipotezi kontrol etmek için doğrusal yöntem bulunmuştur. Doğrusal olmayan regresyon

yönteminin hız kinetik parametrelerini belirlemek için daha uygun yöntem olduğu bulunmuştur [55].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. DENEYDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Denemelerde, adsorban olarak kullanılacak olan biyopolimerin sentezlenebilmesi için doğal bir biyopolimer olan kitosan, karboksimetil modifiye kitosan eldesi için n-propanol, monokloroasetik asit ve sodyum hidroksit ve çapraz bağlı yapının oluşturulmasında ise glutaraldehit kullanılmıştır.

Çapraz bağlı karboksimetil kitosan adsorbanın sentezlenmesinde kullanılan n-propanol, monokloroasetik asit, sodyum hidroksit, etanol, glutaraldehit ile pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon denemelerinde kullanılan sodyum hidroksit, hidroklorik asit ve boya adsorpsiyon denemelerinde kullanılan Safranin T ve Metilen Mavisi maddeleri "pure" veya "extra pure" saflığındadır. Tüm denemelerde destile su kullanılmıştır.

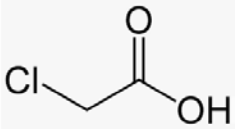
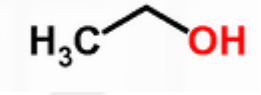
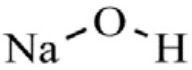
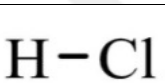
Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Kimyasal Madde	**Kısaltma**	**Saflık**	**Mol Kütlesi (g/mol)**	**Üretici**
n-propanol	n-PrOH	%99,7	60,10	Sigma-Aldrich
Monokloroasetik Asit	MCA	%80	94,50	Baker & Adamson
Glutaraldehit	GA	%25	100,11	Sigma-Aldrich
Etanol	EtOH	%99,5	46,07	Tekkim
Sodyum Hidroksit	NaOH	%98	39,99	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	%37	36,46	Merck

Ayrıca denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve kimyasal formülleri de Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

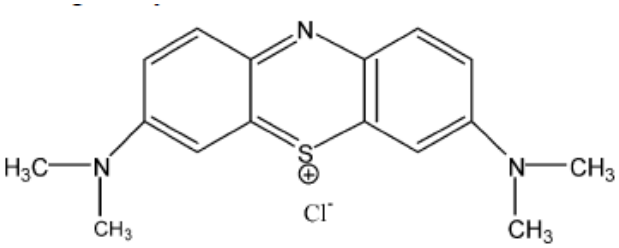
Tablo 3.2: Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin formülleri.

Kimyasal Madde	**Kimyasal Formül**	**Yapısal Formül**
n-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	
Monokloroasetik Asit	$ClCH_2CO_2H$	
Glutaraldehit	$C_5H_8O_2$	
Etanol	C_2H_5OH	
Sodyum Hidroksit	NaOH	
Hidroklorik Asit	HCl	

3.1.1. Denemelerde Kullanılan Boyar Maddelerin Özellikleri

Kullanılan boyar maddeler olan Metilen Mavisi (MM) May&Baker ve Safranin T (ST) ise Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

MM ($C_{16}H_{18}N_3SCI$)'nin kimyasal formülü Şekil 3.1'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

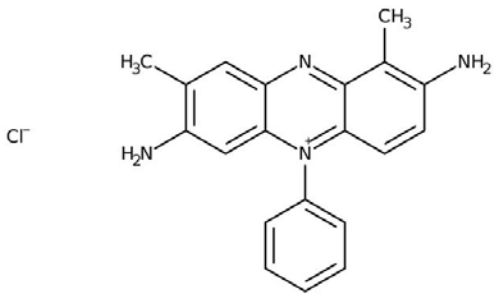


Şekil 3.1: Metilen Mavisinin moleküler yapısı [55].

Tablo 3.3: Metilen Mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [56].

Eşanlamlıları	Tetramethylthionine chloride3,7-bis (Dimethylamino) phenazathionium Chloride Basic Blue 9
CAS Numarası	122965-43-9
EC Numarası	200-515-2
Formül	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Molar Kütle	319,85 g/mol
Suda çözünürlük	%3,55
Fiziksel Hali	Toz
Renk	Mavi
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Bazik
Adsorpsiyon maksimum λmax (su)	664 nm

ST ($C_{20}H_{19}N_4CI$)'nin kimyasal formülü Şekil 3.2'de ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Safranin T'nin moleküler yapısı [57].

Tablo 3.4: Safranin T'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [58].

Kimyasal adı	3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium chloride; (Basic Red 2)
CAS Numarası	477-73-6
EC Numarası	207-518-8
Formül	$C_{20}H_{19}ClN_4$
Molar Kütle	350,84 g/mol
Suda çözünürlük	%5,45
Fiziksel Hali	Toz
Renk	Koyu Kırmızı
İyonizasyon	Bazik
Adsorpsiyon maksimum λmax (su)	525 - 535 nm

3.2. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. Hassas Terazi

Maddelerin hassas bir şekilde tartılması için Radwag marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.2.2. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı ve Termometre

Adsorbanın belli sıcaklık ve sabit karıştırma hızında hazırlanması için IKA C-MAG HS 7 ve IKA ETS D 5 markalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.3. Mekanik Karıştırıcı

Adsorbanın homojen olarak karışması amacıyla IKA RW 20 Dijital markalı mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.4. Vakum Etüvü

Adsorbanın içerisindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla M 5040 p Elektro-mag marka vakum etüvü kullanılmıştır.

3.2.5. Görünür Bölge Spektrofotometresi

Boyar madde adsorplama deneylerinde, maksimum dalga boyunda sulu çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarını tayin etmek için PG Instruments Ltd. marka T80 model UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.2.6. pH Metre

Boya çözeltilerinin pH değerlerinin ayarlanmasında ±0,01 hassasiyetle ölçüm yapabilen Hanna marka pH metre kullanılmıştır.

3.2.7. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Adsorbanın karakterizasyon analizi için Bruker Alpha-P marka ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. FT-IR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3. YÖNTEM VE METOT

3.3.1. Adsorban Sentezi

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılmak üzere glutaraldehit ile çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan sentezlenmiştir.

Adsorbanın sentez aşamaları aşağıda verilmiştir:

3.3.1.1. Karboksimetil Modifiye Kitosan Sentezi

3 boyunlu reaktörde, 50 ml n-propanol-su (8:2 (h/h)) karışımı içerisine 6,75 g 1 M NaOH ilave edilmiştir. Karışımın üzerine 5 g kitosan eklenerek inert atmosfer şartlarında 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ayrı bir kapta, 10 ml n-propanol içerisine 7,5 g monokloroasetik asidin eklenmesiyle hazırlanan çözelti eşit porsiyonlar halinde ve 5 dakika aralıklarla 30 dakika içerisinde reaktöre ilave edilmiştir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyona, oda sıcaklığında ve 300 rpm karıştırma hızında 4 saat boyunca devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen karboksimetil modifiye kitosan ürünü 150 ml %70'lik etanol çözeltisi ile yıkanmış ve bu şekilde filtrelenen ürün 1 gece liyofilizatörde kurumaya

bırakılmıştır. Elde edilen karboksimetil modifiye kitosan ürünü “KMK” olarak adlandırılmış ve denemelerde kullanılmak üzere depolanmıştır.

3.3.1.2. Glutaraldehit ile Çapraz Bağlama

Bölüm 3.3.1.1’de hazırlanmış olan KMK ürününden 4 g tartılarak 100 ml suda çözülmüş ve üzerine 2,66 ml glutaraldehit ilave edilmiştir. Homojen bir karışım sağlanabilmesi için, reaksiyona bir gece boyunca oda sıcaklığında ve 300 rpm hızda karıştırılarak devam edilmiştir. Homojen bir jel haline gelen adsorban saf su ile iyice yıkanmış ve liyofilizatörde bir gece kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan ürünü “ÇKMK” olarak adlandırılmış ve adsorpsiyon denemelerinde adsorban olarak kullanılmak üzere depolanmıştır.

3.3.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

MM ve ST boyar maddelerinin 250 ppm konsantrasyonundaki stok çözeltilerinin hazırlanması için, 1000 ml hacimli balon jojelere her bir boyar maddeden 0,25 g hassas bir şekilde tartılmış ve saf su ilavesiyle 1000 ml hacmine tamamlanmıştır. MM ve ST boyar maddelerinin karışımından oluşan 250 ppm konsantrasyonundaki stok çözeltinin hazırlanması için ise 1000 ml hacimli balon jojeye 0,125 g MM ve 0,125 g ST boyar maddelerinden hassas bir şekilde tartılmış ve saf su ilavesiyle 1000 ml hacmine tamamlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyondaki boyar madde çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltmeler yapmak suretiyle hazırlanmıştır. Boyar madde çözeltilerinin pH ayarlamaları ise 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

3.3.3. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Adsorpsiyon denemeleri için adsorban olarak Bölüm 3.3.1.1 ve Bölüm 3.3.1.2’de sentez yönteminin detayları yer alan ÇKMK ürünü ve adsorbat olarak da 250 ppm derişimindeki MM, ST ve bu iki boyar maddeyi eşit miktarda içeren (MM + ST)’nin stok kullanılmıştır.

Öncelikle her bir boyar madde için 1 ppm ile 10 ppm konsantrasyon aralığında 10 adet boyar madde çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Uygun adsorbent miktarını belirlemek için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve bu çalışma için 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g ve 0,05 g adsorbent ile 20 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan optimizasyon çözeltileri 48 saat bekletildikten sonra adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Optimizasyon denemeleri sonucunda yaklaşık 0,0175 g adsorban miktarının uygun olacağı belirlenmiştir. Uygun doz belirlendikten sonra MM, ST ve (MM + ST) boyar maddeleri için adsorpsiyon denemeleri başlatılmıştır. Boyar madde çözeltileri bu maddelerin destile suda çözülmesi ile istenen konsantrasyonlarda hazırlanmış ve denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Denemeler adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları olarak iki grup altında yürütülmüştür.

3.3.3.1. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetik denemelerinde; her üç boyar maddenin kinetik çalışmalarını gerçekleştirmek için ~ 0,0875 g adsorban hassas bir şekilde tartılarak her üç boyar madde çözeltisinin 100 ml'si içerisine koyulmuş ve burada 100 rpm hızla karıştırılmıştır. 10 dakikadan 3120 dakikaya kadar belirli zaman aralıklarında çözeltiden örnekler alınarak görünür alan spektrofotometresi yardımı ile sulu çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları MM için 660 nm, ST için 520 nm ve (MM + ST) boyar madde çözeltisi için ise 300-700 nm dalga boyu aralığında tespit edilmiştir. Her üç boyar madde için elde edilen sonuçlar (3.1) eşitliğine göre 1 g örneğin adsorpladığı mg boyar madde olarak verilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)/V}{W_k} \qquad (3.1)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g adsorban)

C_i : Başlangıç boyar madde konsantarasyonu (mg/L)

C_t : Çözelti içerisinde tutulmadan kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

$W_{k.}$: Kuru adsorban tartımı (g)

Bu şekilde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen değerler Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci derece ve Ho ve McKay tarafından geliştirilen yalancı ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri için kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uygun olduğu belirlenmiştir.

3.3.3.2. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izoterm denemeleri için, adsorban olarak ÇKMK ürünü, adsorbat olarak ise 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan MM, ST ve (MM + ST)

çözeltileri kullanılmıştır. Her boyar maddenin izoterm denemeleri için ~ 0,0175 g adsorban hassas bir şekilde tartılarak 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında hazırlanmış her üç boyar maddenin çözeltilerinin 20 ml'si içerisine koyulmuş ve 72 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan boyar madde miktarları görünür alan spektrofotometresiyle MM için 660 nm, ST için 520 nm ve (MM + ST) boyar madde çözeltisi için ise 300-700 nm dalga boyu aralığında tespit edilmiştir.

Aynı oranda seyreltilmiş standart çözeltilerin adsorpsiyonu da aynı şekilde spektrometrede okunmuş ve her iki değerin arasındaki farktan adsorplanan boyar madde miktarı aşağıdaki (3.2) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, boyar madde çözeltisinin denge konsantrasyonu ile tutulan boyar madde miktarı arasındaki ilişkiyi veren Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde kullanılarak adsorbanların bu modellere uygunlukları belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W_k} \tag{3.2}$$

q_e : Denge halinde birim adsorban tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g adsorban)

V : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)

C_0 : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge halinde adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

W_k : Kuru adsorban tartımı (g)

3.3.4. pH Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon üzerinde pH etkisinin incelenmesi için, öncelikle 250 ppm konsantrasyonundaki MM, ST ve (MM + ST) boyar maddelerinin stok çözeltilerinin pH değerleri okunmuş ve bu değerler sırasıyla yaklaşık 4, 6 ve 5 olarak kaydedilmiştir. Ardından her üç boyar maddenin 3-8 aralığında altı farklı pH değerinde çözeltilerinin hazırlanması için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak pH ayarlamaları yapılmıştır. Adsorbandan ~ 0,0131 g hassas bir şekilde tartılarak 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 pH değerlerinde hazırlanan boyar madde çözeltilerinin 15 ml'si içerisine ilave edilmiş ve 72 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan boyar madde miktarları görünür alan spektrofotometresiyle

MM için 660 nm, ST için 520 nm ve (MM + ST) boyar madde çözeltisi için ise 300-700 nm dalga boyu aralığında tespit edilmiştir. Okunan absorbans ve konsantrasyon değerleri ile adsorplanan boyar madde miktarı yukarıdaki (3.2) eşitliğine göre hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. ADSORBAN ANALİZİ

4.1.1. FTIR Analizi

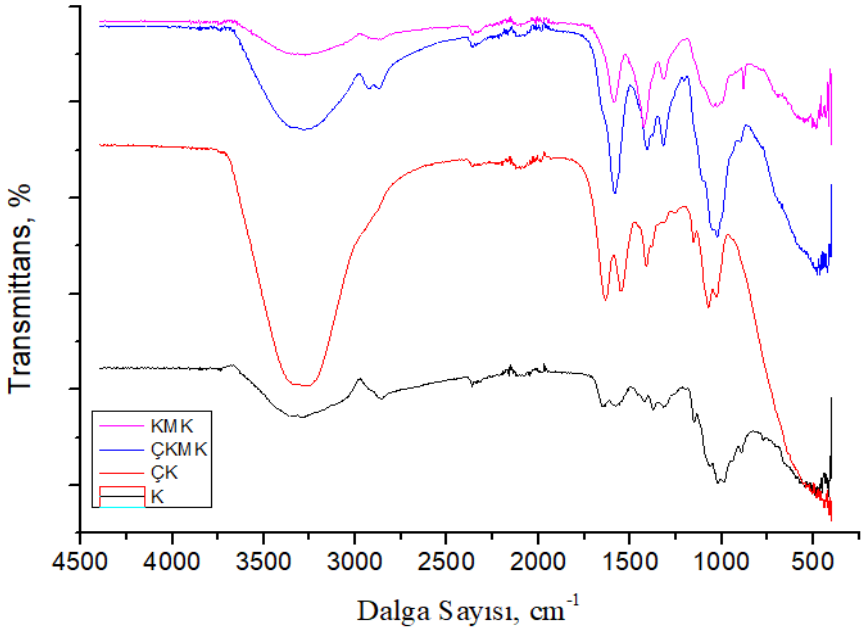
Şekil 4.1'de bu tez çalışmasında adsorban olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş olan çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın yapısının aydınlatılması amacıyla FTIR analizi yapılmış ve sonuçlar saf kitosan, çapraz bağlı kitosan ve karboksimetil modifiye kitosanın FTIR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde, saf kitosanın FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik tepelerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu tepeler sırasıyla; (O-H ve N-H) gerilmesi 3354 cm^{-1} ve 3282 cm^{-1}, (C-H) gerilmesi 2865 cm^{-1}, (N-H) bandı 1582 cm^{-1}, (C-N) gerilme titreşimi 1419 cm^{-1}, (CH_3) gerilme titreşimi 1366 cm^{-1}, (C-O-C) gerilmesi 1152 cm^{-1}, (C-O) gerilmesi 1066 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik tepelerdir [52].

Çapraz bağlı kitosanın spektrumu incelendiğinde, kitosanda 1366 cm^{-1}'de gözlenen CH_3 gerilme titreşiminin çapraz bağlanma sonucu kaybolduğu ve 1548 cm^{-1}'de ise amid II grubuna işaret eden keskin bir tepenin oluştuğu görülmektedir. Bunun dışında 1633 cm^{-1}'de gözlenen keskin tepe de glutaraldehitle kitosan arasındaki çapraz bağlanmanın gerçekleştiğine işaret etmektedir [59, 60, 61, 62, 63].

Karboksimetil modifiye kitosanın spektrumunda ise saf kitosan spektrumundan farklı olarak 1591 cm^{-1} ve 1425 cm^{-1}'de sırasıyla karboksi ve -CH_2COOH gruplarına atfedilen keskin tepeler gözlenmiştir. Ayrıca 1066 cm^{-1}'de gözlenen C-O gerilmesi ise artış göstermiştir. Bu tepeler modifiye kitosanda karboksimetil grubunun sübstitüsyonunun kitosanın hidroksil grubunda meydana geldiğine işaret etmektedir [52, 64].

Çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın FTIR spektrumu incelendiğinde, 1595 cm^{-1}'de imin grubu oluşumu nedeniyle var olan keskin tepe glutaraldehitin karbonil grupları ile kitosanın amin grupları arasındaki tepkimenin bir sonucu olarak Schiff bazının oluşumuna işaret eder. Bu sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [65, 66, 67]. Ayrıca 2931 cm^{-1}'de glutaraldehidin –CH_2 grubu nedeniyle yeni bir tepe gözlenmektedir [68].



Şekil 4.1: KMK, ÇKMK, ÇK ve K ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

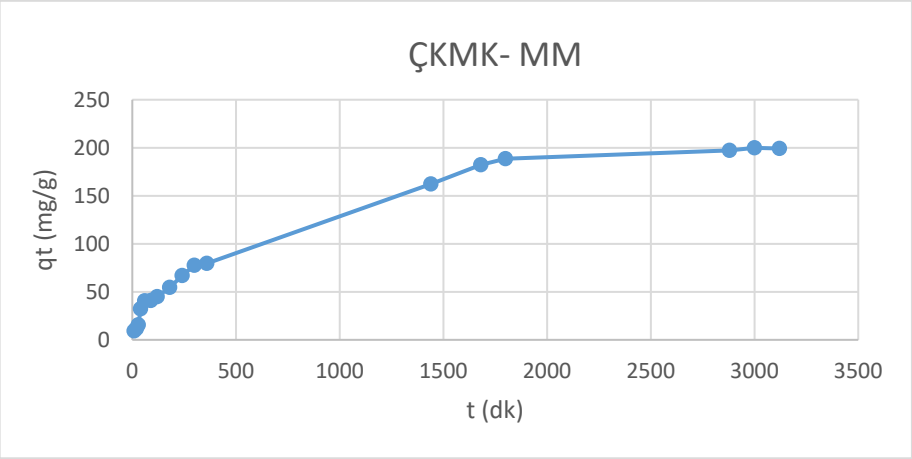
4.2. ADSORPSİYON ÜZERİNE ZAMANIN ETKİSİ

Tez çalışmasında boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş olan çapraz bağlı kitosan ile üç farklı boyar madde arasındaki adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri çeşitli zaman aralıklarında (10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 1440, 1680, 1800, 2880, 3000 ve 3120 dak) başlangıç boyar madde derişimi, pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 250 ppm konsantrasyonunda hazırlanan boyar madde çözeltileri içerisinde (karışık boyar madde çözeltisi durumunda ise 250 ppm ST + 250 ppm MM; toplam 500 ppm boyar madde konsantrasyonu) 25°C'de ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Absorbans okumaları sonuncunda elde edilen verilerden hazırlanan grafikler Şekil 4.2-4'de verilmiştir.

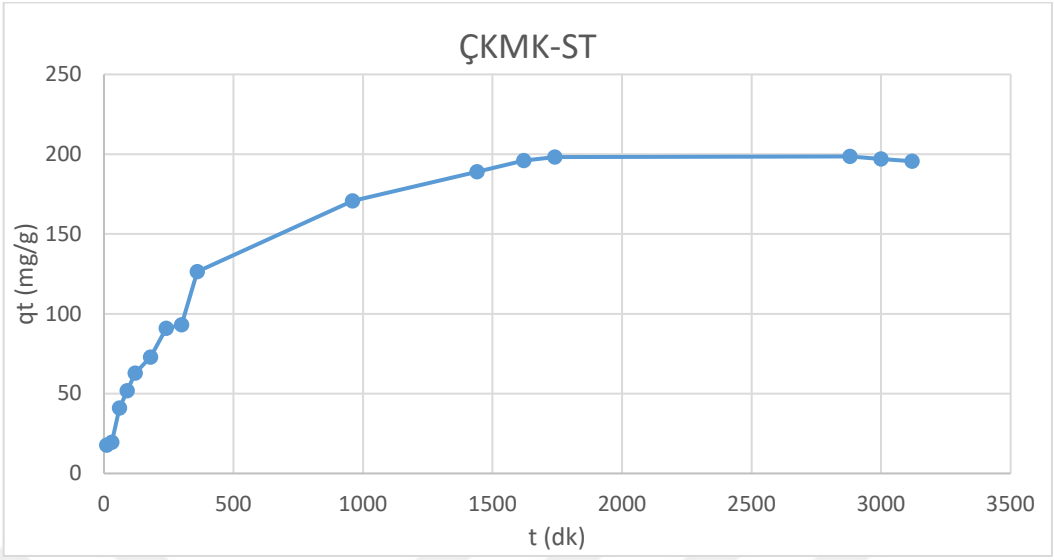
Şekil 4.2-4 incelendiğinde, tüm boyar maddeler için adsorpsiyonun başlangıcından itibaren adsorpsiyon kapasitesinde düzenli bir artış olduğu ve ilk 6 saatte oldukça hızlı bir adsorpsiyonun meydana geldiği görülmektedir. İlk 6 saat için ÇKMK ürününün MM adsorpsiyon kapasitesi 79,58 mg/g, ST adsorpsiyon kapasitesi 126,33 mg/g ve (MM + ST) adsorpsiyon kapasitesi MM için 134,709 ve ST için 124,55 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyonun dengeye geliş süresi ortalama 30 saat olarak belirlenmiştir. 250 ppm başlangıç konsantrasyonu için 1800 dakika sonunda ÇKMK ürününün MM, ST ve (MM + ST) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 188,558 mg/g, 198,196 mg/g ve 400,318 mg/g olarak hesaplanmıştır. Grafikler incelendiğinde ST adsorpsiyonunun 1800 dakikada tam olarak dengeye geldiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 198,196 mg/g olduğu, MM adsorpsiyonunda ise adsorbanın 3000 dakikaya kadar yavaş yavaş adsorplamaya devam ederek 3000 dakika sonunda 199,89 mg/g değerine ulaştığı görülmektedir.

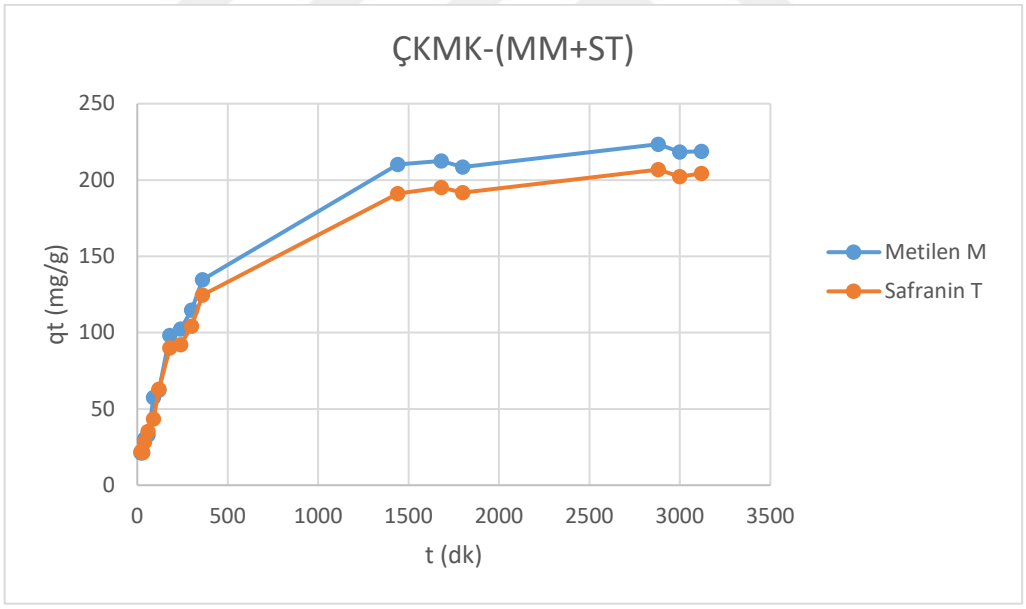
(MM+ST) adsorpsiyonu incelendiğinde ise ÇKMK ürününün MM boyar maddesini 3000 dakika sonunda ST boyar maddesine göre biraz daha fazla adsorpladığı ve adsorpsiyon kapasitelerinin MM için 218,43 mg/g ve ST için ise 202,23 mg/g olduğu görülmektedir. ÇKMK ürünü ile MM ve ST boyar maddeleri arasındaki adsorpsiyonun, adsorbanın COO^- grupları ile MM ve ST'nin N^+ grupları arasındaki elektrostatik etkileşimle meydana geldiği düşünülmektedir. Her iki boyar maddenin bir arada olduğu durumda (MM+ST) MM'nin biraz daha fazla adsorplanmasının nedeni, ST'deki N^+ grubunun aromatik gruplar vasıtasıyla daha fazla izole edilmiş olması olarak düşünülebilir [69]. Diğer yandan 500 ppm tek bir çeşit boyar madde içeren çözeltilerde gerçekleştirilen izoterm çalışmlarında adsorplanan boyar madde mikatrının her iki boyar madde için de 500 mg/g civarında olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak karışık boyar madde adsorpsiyon çalışmasında dengede adsorplanan toplam boyar madde mikatarının 400 mg/g olarak gerçekleşmesi iki boyar maddenin düşük oranda yarıştığı ve denge adsorpsiyon değerini fazla etkilemediği belirlenmiştir.



Şekil 4.2: ÇKMK ürününün zamana bağlı MM tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=4, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL).



Şekil 4.3: ÇKMK ürününün zamana bağlı ST tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=6, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL).



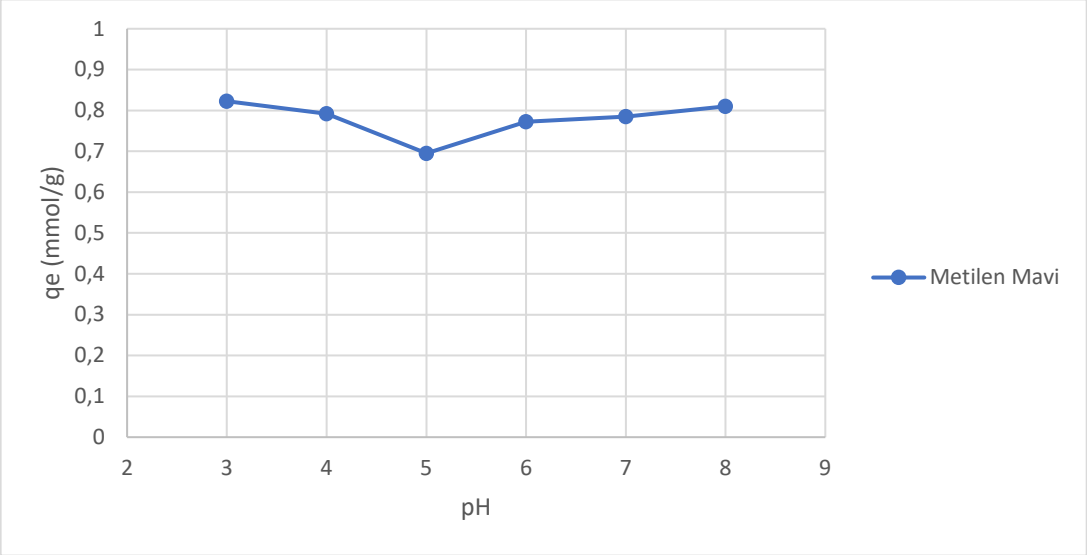
Şekil 4.4: ÇKMK ürününün zamana bağlı (MM+ST) tutma kapasitesi (Deney koşulları: sıcaklık: 25°C, pH=5, karıştırma hızı:150 rpm, adsorban miktarı: 0,0875 g, çözelti hacmi: 100 mL).

4.3. ADSORPSİYON ÜZERİNE pH ETKİSİ

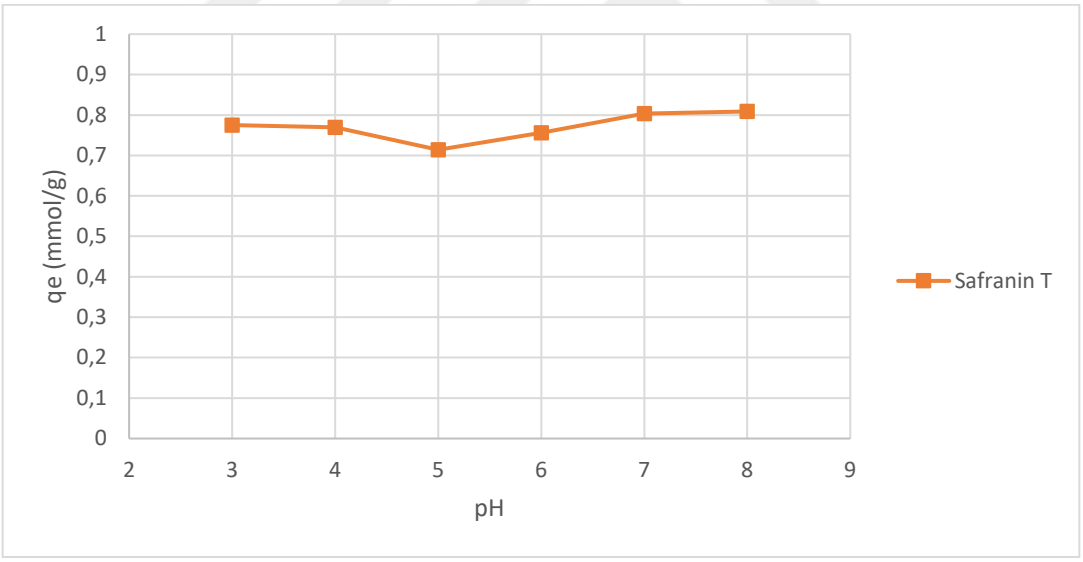
ÇKMK kullanılarak MM, ST ve (MM + ST) olarak adlandırdığımız Metilen Mavisi-Safranin T karışımından oluşan boyar maddelerin adsorpsiyonunda pH etkisi 250 ppm başlangıç konsantrasyonlu çözelti kullanılarak 25°C sıcaklıkta incelenmiştir. pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle pH 3 – 8 aralığında olacak şekilde ayarlanarak hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden 15 mL alınarak üzerlerine ÇKMK ürününden yaklaşık olarak 0,0131 g ilave edilmiştir. pH etkisinin incelenmesi için çözeltiler 72 saat süre ile 25^{o}C'da bekletilmiş ve bu süre sonunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler Şekil 4.5-7'de verilmiştir.

Bilindiği gibi yüksek pH değerlerinde polimer yapısında bulunan karboksil grupları, iyonize olur ve komşu iyonize gruplar arasında elektrostatik itme kuvvetlerini üreten COO^- grupları oluşturmak üzere ayrışır. Bu durum da polimer ağını genişleterek adsorpsiyonda artışa neden olur. Daha yüksek pH'larda ise adsorbanın negatif yüklü yüzeyi ile pozitif yüklü boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim artar ve bu da adsorpsiyonun daha yüksek olmasını sağlar [70].

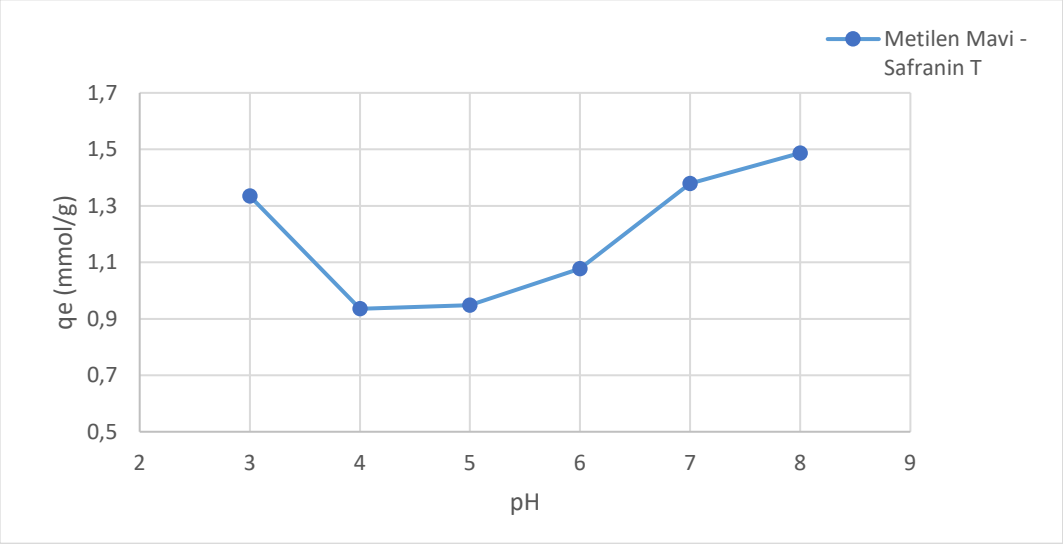
Şekil 4.5 incelendiğinde için pH 3 değerinde MM adsorpsiyonu 0,822 mmol/g iken pH 8'de bu değer 0,809 mmol/g olmuştur. MM adsorpsiyonu için pH'ın çalışılan sıcaklıkta çok etkin olmadığı görülmektedir. Şekil 4.6 ve 4.7 incelendiğinde ise ST adsorpsiyonu pH 3'de 0,775 mmol/g iken pH 8'de bu değer 0,8087 olmuş, (MM+ST) durumu için ise bu değerler sırasıyla 1,334 ve 1,487 mmol/g değerlerine ulaşmıştır. MM boyar maddesi dışındaki boyar maddeler için pH yükselmesi ile adsorpsiyonda yaklaşık %1'lik bir artış gözlenmiş, ancak bu durum çalışılan sıcaklık için çok belirgin bir fark yaratmamıştır.



Şekil 4.5: MM - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL.



Şekil 4.6: ST - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL.



Şekil 4.7: (MM+ST) - pH Değerlerinin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi. Deney koşulları: Sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 0,013125 g, çözelti hacmi: 15 mL.

4.4. ADSORSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, sentezlenmiş olan çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın adsorpsiyon karakterine dair bilgi edinebilmek için elde edilen verilerin kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla karboksimetil ile modifiye edilmiş ve ardından glutaraldehit ile çapraz bağlanmış ÇKMK adsorbanından 100 ml'lik üç ayrı beherin her birine yaklaşık 0,0875 g hassas bir şekilde tartılarak alınmış ve üzerlerine 250 ppm derişimindeki MM, ST ve (MM+ST) stok çözeltileri ilave edilmiştir. 52 saat boyunca belirli aralıklarla absorbans ölçümleri alınarak; sentezlenen adsorbanın üzerine her üç boyar maddenin adsorpsiyonunun; yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich, partikül içi ve film difüzyon modellerine göre adsorpsiyon karakteristikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak çizilen grafikler Şekil 4.8-19 ve hız modellerinden elde edilen katsayılar, hız sabitleri ve regresyon değerleri de Tablo 4.1'de verilmiştir.

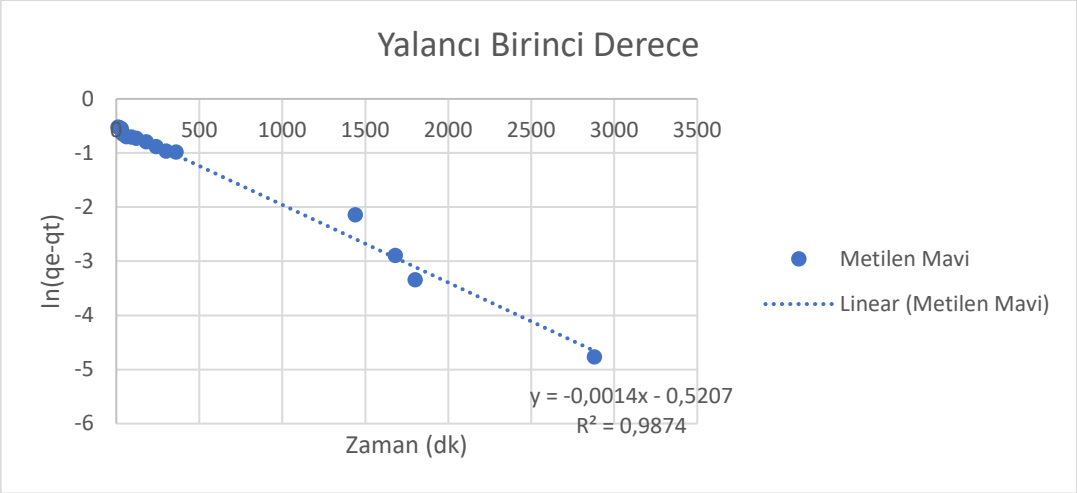
Tablo 4.1: ÇKMK ürünü için boyar maddelerin adsorpsiyon kinetik parametreleri.

		Pseudo 1. mertebe			Pseudo 2. mertebe				Elvoich		
	$qe_{deneysel}$	k_1	qe_{teorik}	R^2	k_2	qe_{teorik}	R^2	h_0	a	β	R^2
	(mmol/g)	(dk^{-1})	(mmol/g)		(g/mmol.dk)x10^{-3}	(mmol/g)		(mmol/g.dk)x10^{-3}	(mg.dk/g)	(g/mg)	
MM	0,625	0,0014	0,594	0,9874	3,35	0,699	0,9789	1,642	1,785	0,0263	0,9326
ST	0,566	0,0028	0,595	0,926	6,67	0,613	0,9931	2,506	2,32	0,025	0,9383
MM+ST	1,266	0,0018	1,0898	0,9795	9,29	1,402	0,9985	4,728	4,292	0,0114	0,9802

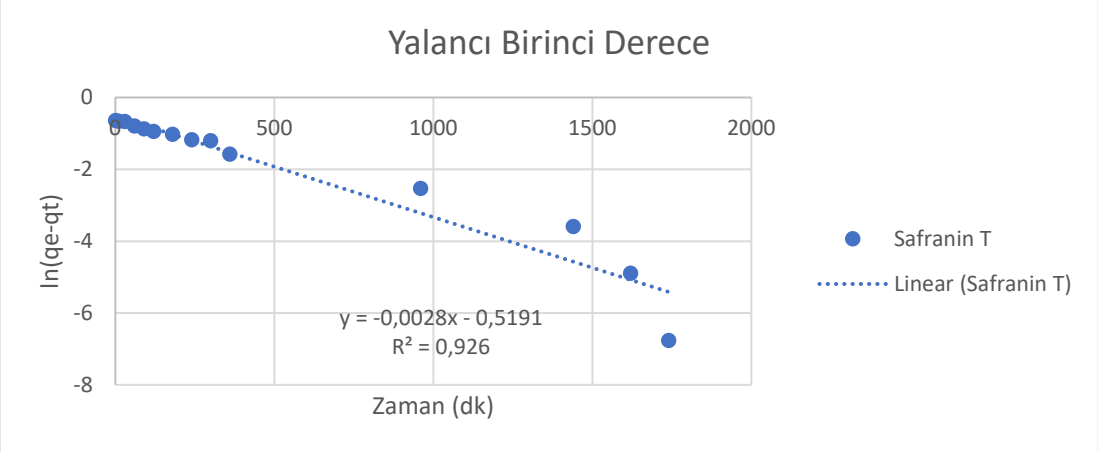
4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon prosesini kontrol eden mekanizmayı belirlemek için elde edilen kinetik veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, sorpsiyon oranının, adsorbanların adsorpsiyon aktif bölgelerinin sayısına orantılı olarak bağlı olduğunu göstermektedir.

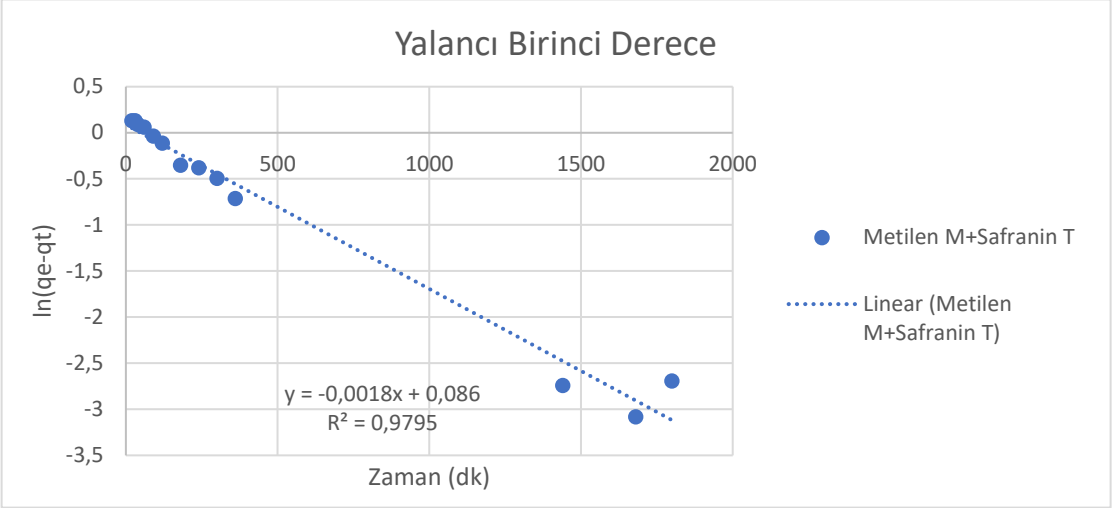
Deneysel veriler kullanılarak üç farklı boyar madde için zamana bağlı olarak çizilen, lineer formdaki ln(qe-qt) – t grafikleri Şekil 4.8-10'da verilmiştir.



Şekil 4.8: Yalancı birinci derece modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.9: Yalancı birinci derece modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği.

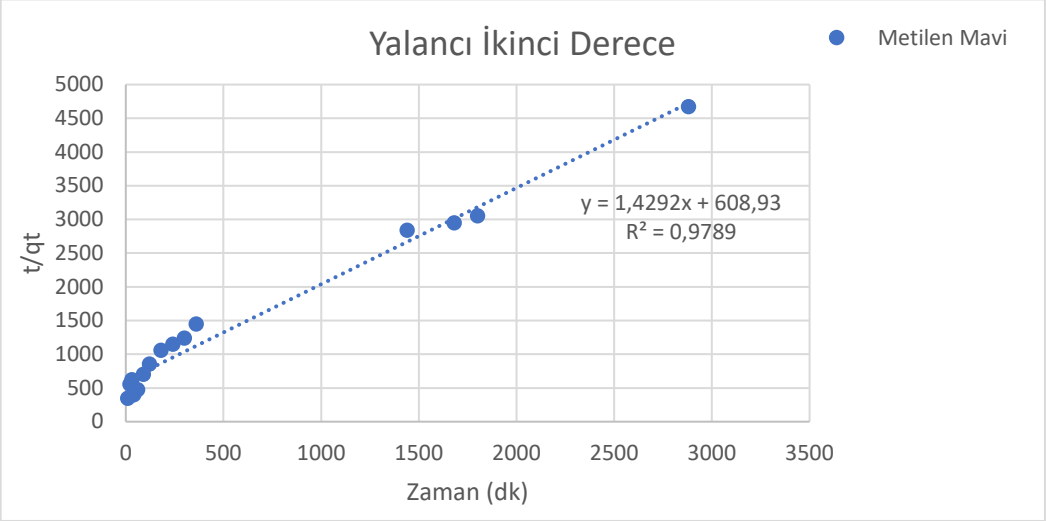


Şekil 4.10: Yalancı birinci derece modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği.

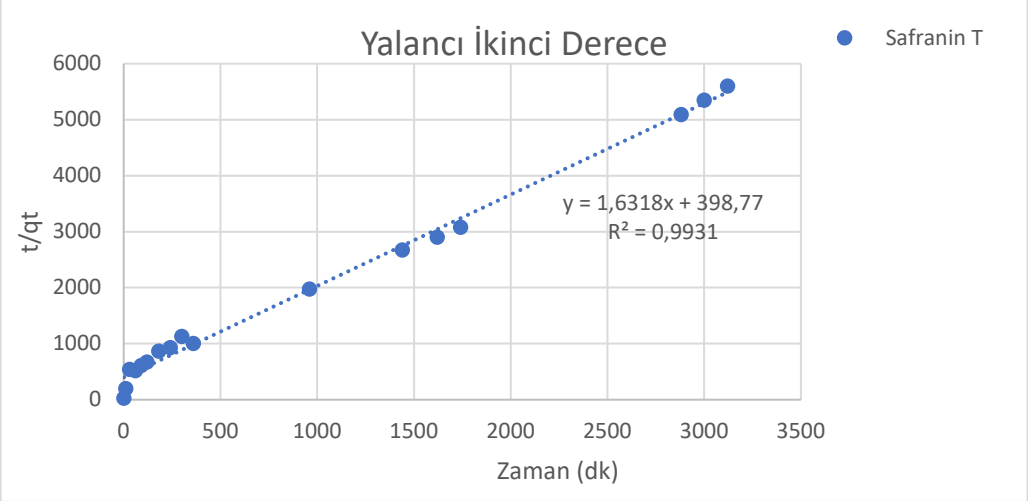
Şekil 4.8-10 incelendiğinde yalancı birinci derece hız denklemine ait R^2 değerlerinin düşük olduğu ve bu hız denklemi kullanılarak hesaplanan teorik adsorpsiyon denge miktarları ile deneysel çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon denge miktarlarının uyuşmadığı gözlenmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak tez çalışmasında sentezlenmiş adsorbana ait adsorpsiyon kinetiğinin bu hız denklemi ile açıklanamayacağı sonucuna varılmıştır.

4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

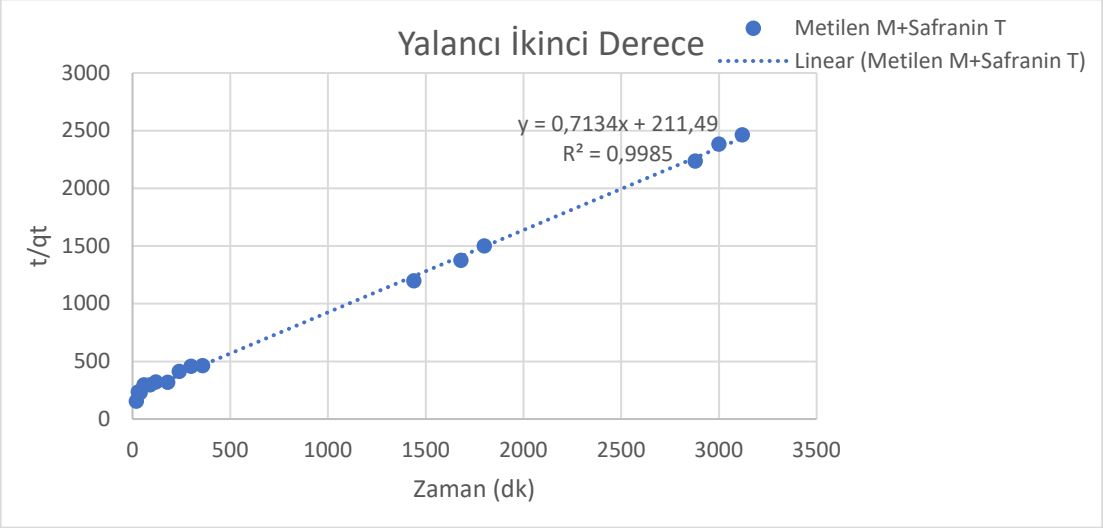
Yalancı ikinci derece hız modeline ait lineer formdaki t/q_t-t grafikleri Şekil 4.11-13 ve Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Bu veriler incelendiğinde R^2 değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve teorik adsorpsiyon denge miktarlarının deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmaya ait adsorpsiyon kinetiğinin bu hız denklemi ile açıklanabilirliği daha uygun görünmektedir. Literatürdeki benzer çalışmalar da adsorpsiyon kinetiğinin genellikle bu hız denklemi ile açıklanmış olduğunu desteklemektedir. Bu kinetik modelden elde edilen k_2 ve q_{max} değerleri $h_o=k_2.q_{max}^2$ eşitliğinde yer alan adsorpsiyon başlangıç hızının hesaplanmasında kullanılarak adsorpsiyon başlangıç hızı (h_0) hesaplanmıştır. Ürünlere ait h_0 değerleri ST>MM sırasını takip etmektedir.



Şekil 4.11: Yalancı ikinci derece modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.12: Yalancı ikinci derece modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği.

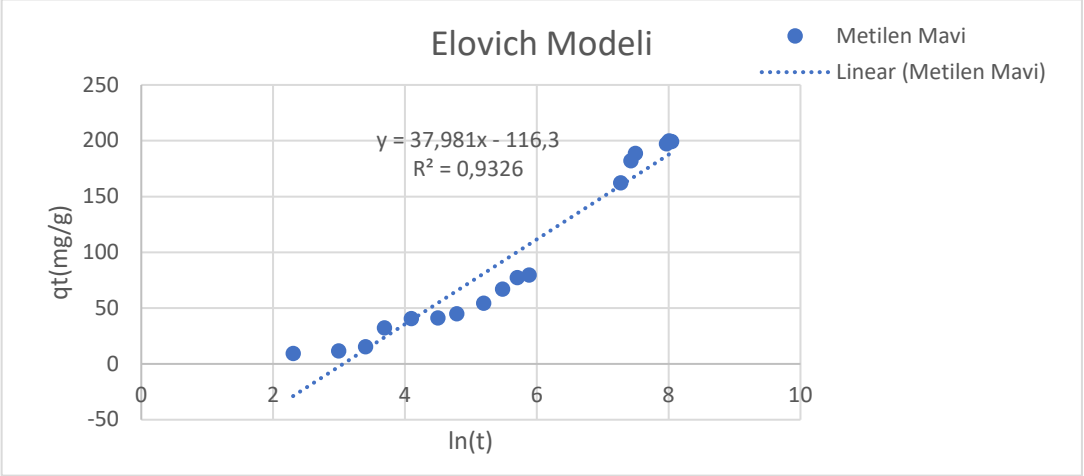


Şekil 4.13: Yalancı ikinci derece modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği.

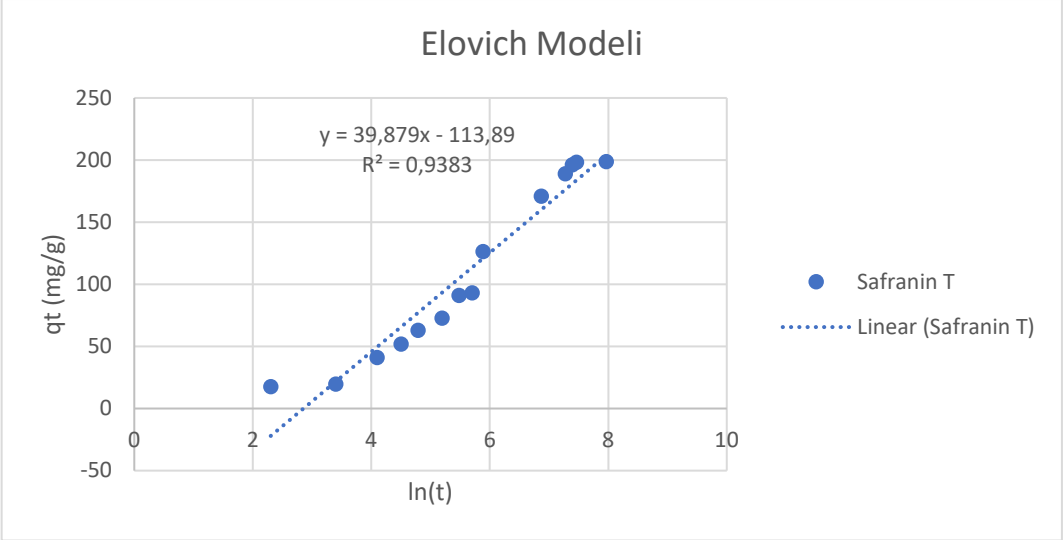
4.4.3. Elovich Hız Modeli

Deneysel adsorpsiyon kinetik verilerinin Elovich modeline uyarlanması ile elde edilen veriler Şekil 4.14-16'de ve Tablo 4.1'de görülmektedir. Bu model heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamada kullanışlıdır. Elovich modeline ait grafikler incelendiğinde R^2 değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Tablo 4.2'den görüleceği gibi MM en düşük başlangıç sorpsiyon hızına (1,785 mmol/g) ve en yüksek desorpsiyon hızına (0,0263 mmol/g) sahip boyar maddedir.

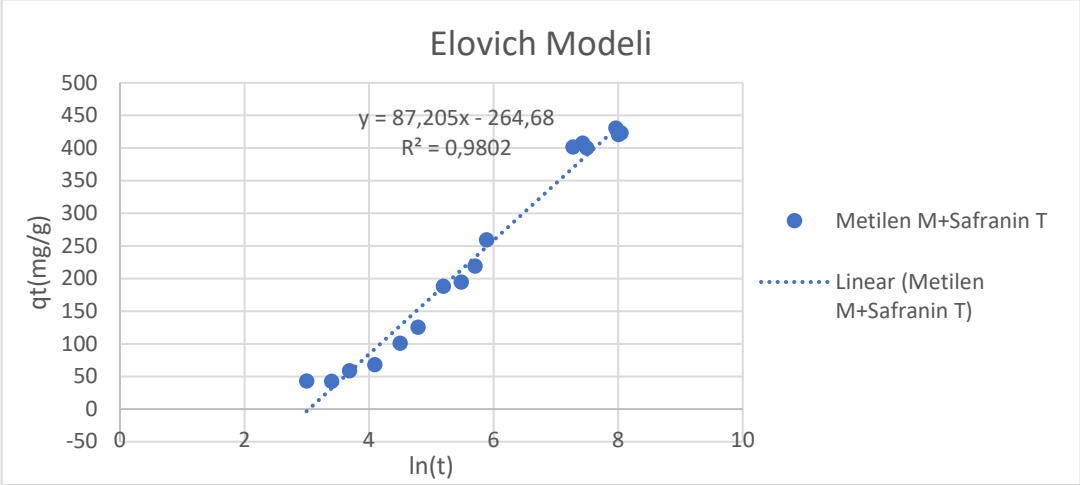
Kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak ise Elovich modeli ile hesaplanan β değerleri nispeten yüksek olmaktadır [27, 31, 71, 72]. Ancak Tablo 4.1 incelenecek olursa hesaplanan β değerlerinin oldukça düşük olduğu görülür. Bu durumda kimyasal adsorpsiyonun tüm proses boyunca oldukça yüksek hızda olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.14: Elovich modeline göre MM adsorpsiyon kinetiği.



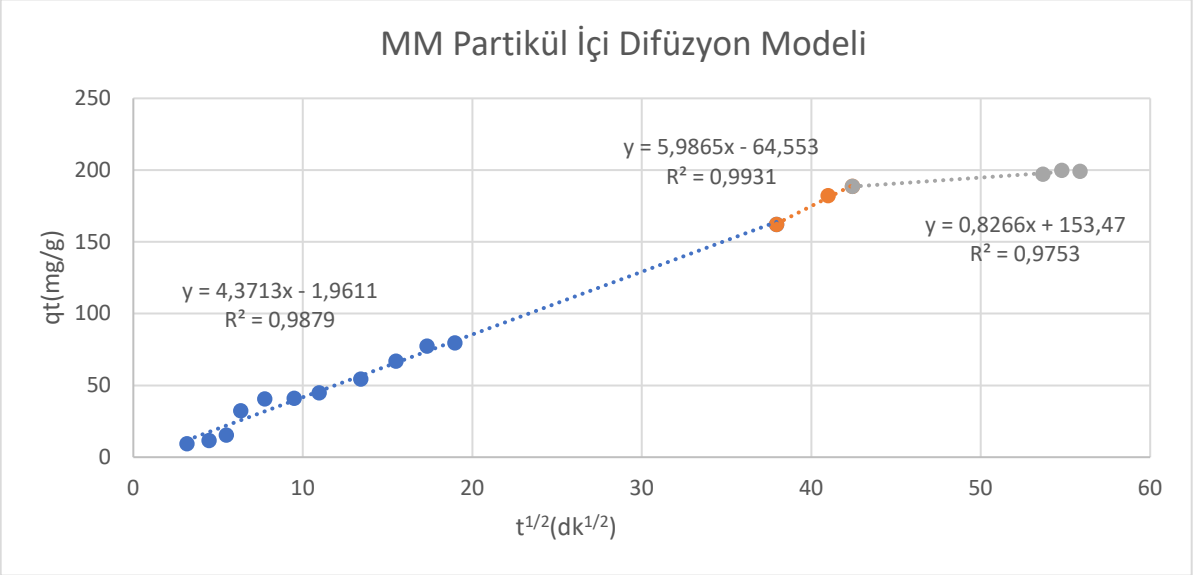
Şekil 4.15: Elovich modeline göre ST adsorpsiyon kinetiği.



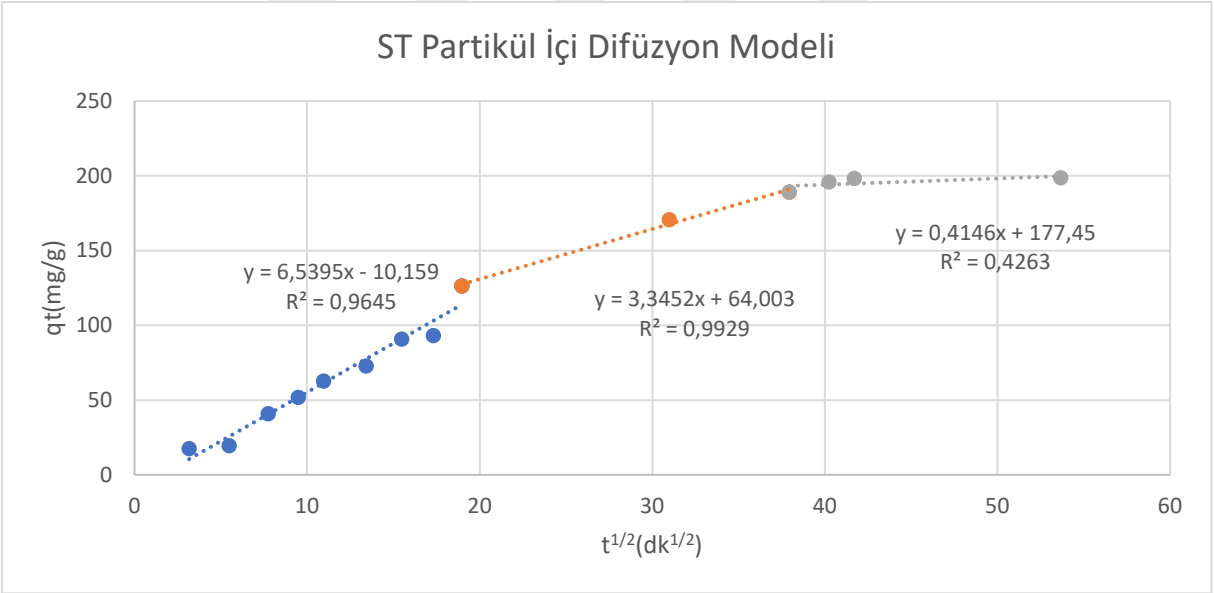
Şekil 4.16: Elovich modeline göre (MM+ST) adsorpsiyon kinetiği.

4.4.4. Partikül İçi Difüzyon Modeli

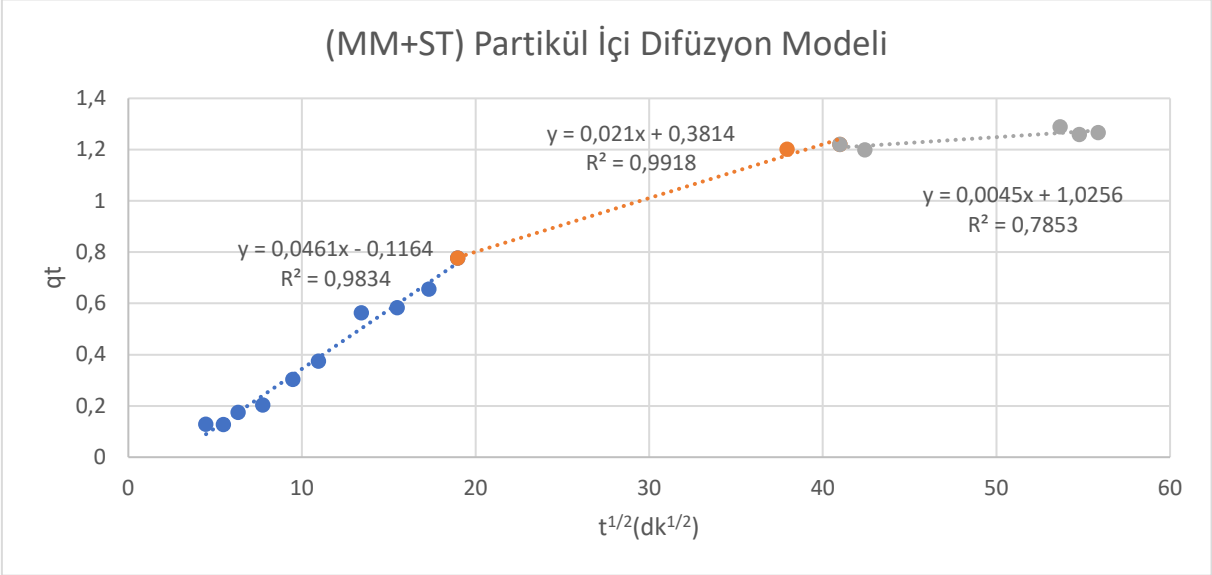
Adsorpsiyon kinetiğine ait deneysel olarak elde edilen veriler partikül içi difüzyon modeline uyarlanmış olup bu grafikler Şekil 4.17-22'de gösterilmiştir. Bu modelin tanımlanmasında üç ana mekanizma öngörüldüğü bilinmektedir. Bunlar; sınır tabakası difüzyonunun kontrolünde ilerleyen dış yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon hızı kontrolünde ilerleyen aşamalı adsorpsiyon ve denge aşaması olarak sıralanabilir. Bu üç aşamalı mekanizma göz önünde bulundurularak oluşturulan grafiklerde üç adet doğrusal eğri elde edilmektedir. Bu doğruların eğiminden ise partikül içi difüzyon hızı sabiti değeri olan k_{int} elde edilmektedir. Şekil 4.17-19 incelendiğinde ST için regresyon değerlerinin oldukça düşük olduğu, MM ve (MM+ST) için ise nispeten düşük değerler olduğu gözlenmiştir. Bu bağlamda partikül içi difüzyonun tüm süreç boyunca etkin olmadığı anlaşılmaktadır.



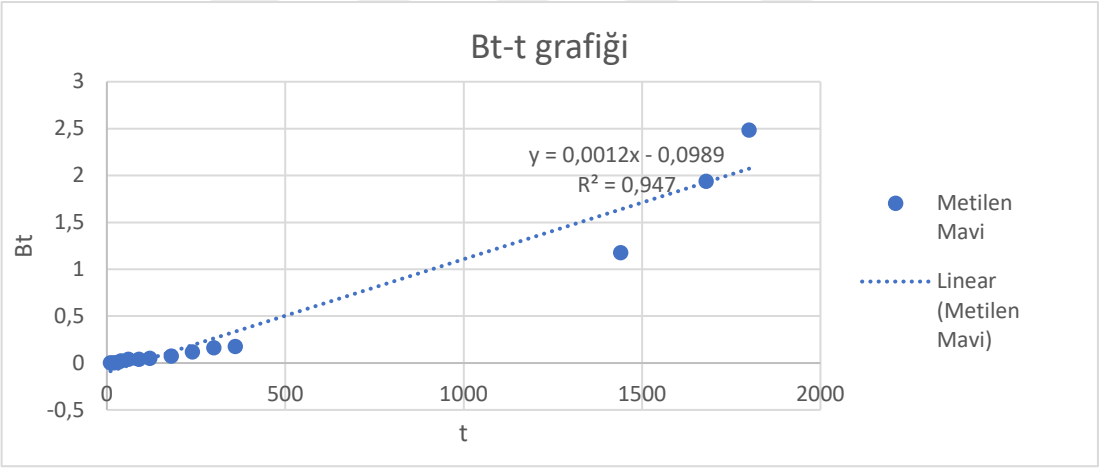
Şekil 4.17: Partikül içi difüzyon modelinin MM adsorpsiyon prosesine uygulanışı.



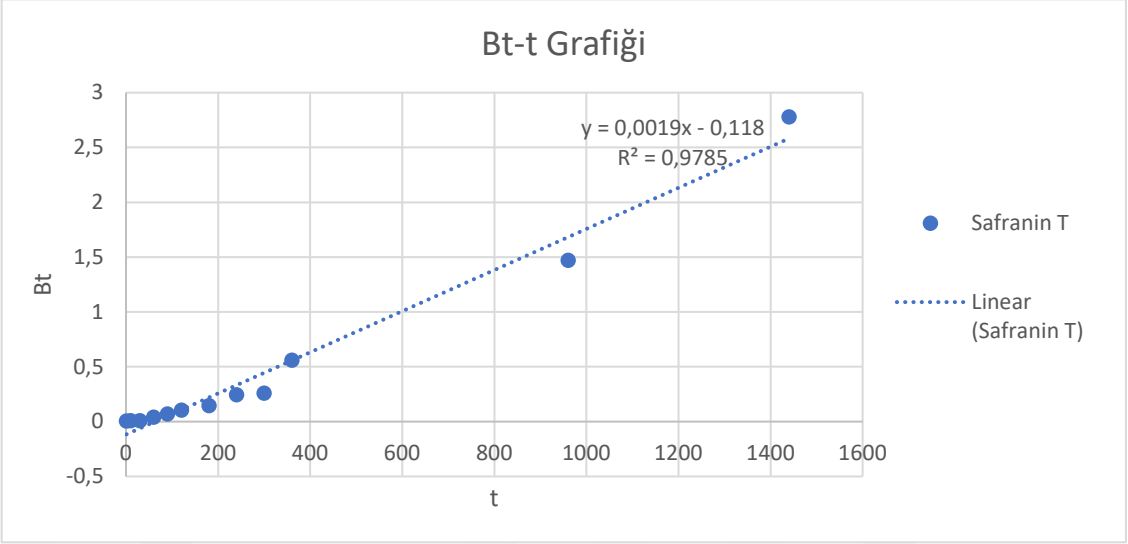
Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon modelinin ST adsorpsiyon prosesine uygulanışı.



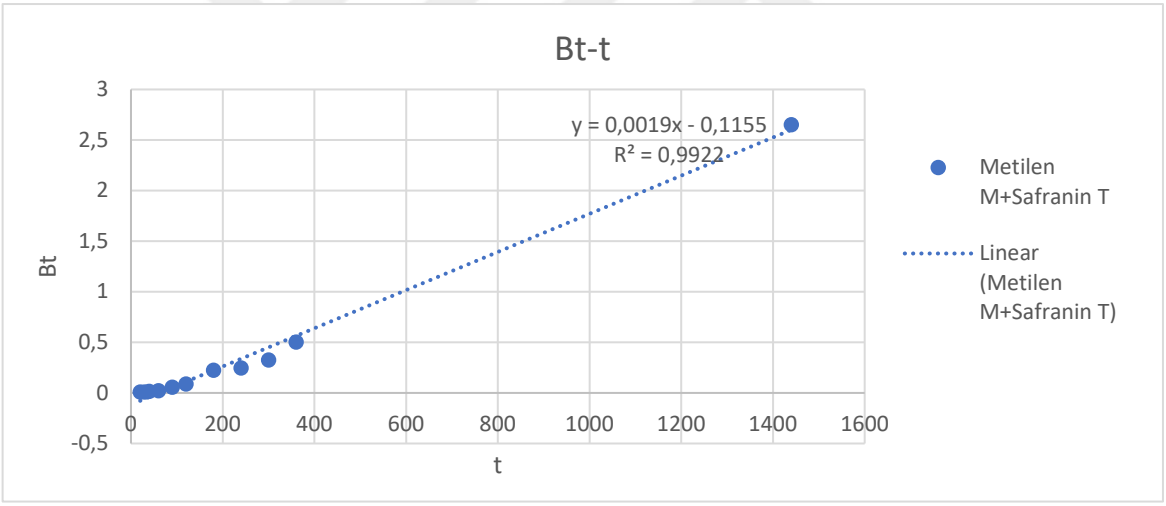
Şekil 4.19: Partikül içi difüzyon modelinin (MM+ST) adsorpsiyon prosesine uygulanışı.



Şekil 4.20: MM adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği.



Şekil 4.21: ST adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği.



Şekil 4.22: (MM+ST) adsorpsiyon dinamikleri için Bt-t grafiği.

Adsorpsiyon sürecine film difüzyonu ve/veya partikül içi difüzyon mekanizmalarından hangisinin hakim olduğunu belirlemek için F değerlerine karşılık gelen Bt değerleri hesaplanarak, elde edilen Bt değerlerinin zamana karşı grafiği çizilir. Çizilen grafiğin eğimi orijinden geçiyorsa partikül içi difüzyon mekanizması aksi durumda film difüzyon mekanizması etkin bir rol oynar. Şekil 4.20-22'deki grafikler incelendiğinde tüm boyar maddeler için regresyon değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca yine tüm boyar maddeler için eğriler y eksenini orijine çok yakın değerlerde kesmiştir. Bu noktadan

hareketle adsorpsiyon hızına film difüzyonu ile birlikte partikül içi difüzyonun birlikte etki ettiği söylenebilir [31]. Ayrıca bu durum sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi veren ve partikül içi difüzyon modeline ait grafiklerden elde edilen C değerleri ile de uyumludur. Grafiklerden görüleceği gibi C değerleri sıfırdan büyüktür ve bu durum da hem partikül içi hem de film difüzyonunun bu adsorpsiyon prosesi için etkin olduğunu destekler niteliktedir.
Bu verilere göre adsorpsiyon önce hızlı başlamış ve çözeltideki boyar madde molekülleri adsorbanın dış yüzeyine doğru film difüzyonu ile hareket etmiştir. Adsorpsiyon dengeye gelene kadarki tüm süreç boyunca, film difüzyonuna, partikül içi difüzyon mekanizması eşlik etmiştir. Konsantrasyonun azalması ile adsorpsiyon hızı da oldukça azalmış ve denge anına erişilmiştir.

Lineer ve Non-lineer Analiz Yöntemleri ile Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kinetik parametrelerini belirlemek için lineer yöntemlerin yanı sıra non-lineer yöntemler kullanılarak karşılaştırmalı analiz yapılmıştır [73].

Şekil 4.23-25 MM, ST ve (MM+ST) boyar maddelerinin çapraz bağlı karboksi metil modifiye kitosan adsorbanına sırasıyla; genel, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Avrami fraksiyoner ve Elovich kemisorpsiyon modellerinin uygulanmasıyla elde edilen non-lineer kinetik eğrileri göstermektedir. En uygun model standart sapmanın R^2_{adj} (düzeltilmiş belirleme katsayısı) değerinin bire yakın olduğu modeldir. İlgili denklemler 4.1- 4.4'de gösterilmiştir [73].

$$\text{Reduced Chi} - \text{squared} = \sum_i^n \frac{\left(q_{i,exp} - q_{i,model}\right)^2}{n_p - p} \tag{4.1}$$

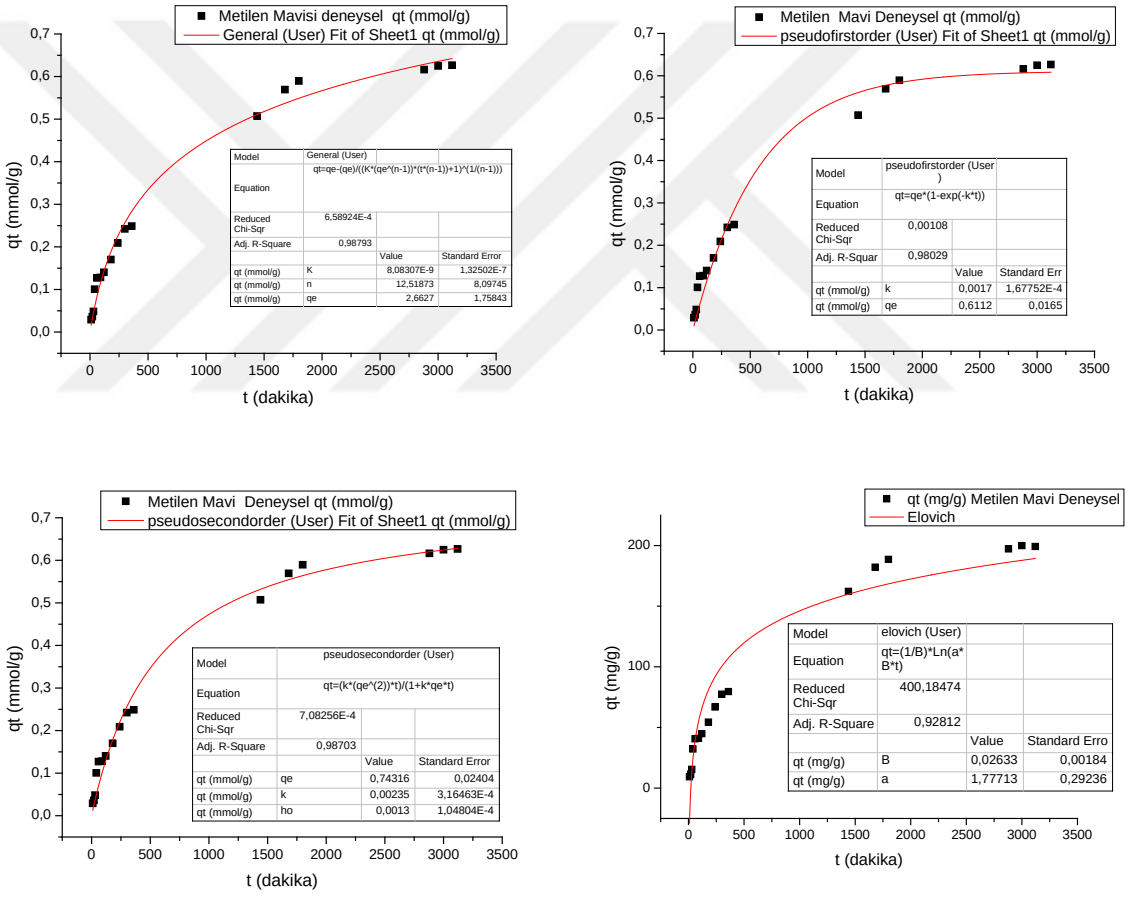
$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n_p - p}\right) . \sum_i^n \frac{\left(q_{i,exp} - q_{i,model}\right)^2}{n_p - p}} \tag{4.2}$$

$$R^2 = \left[\frac{\sum_i^{np} (q_{i,exp} - q_{exp})^2 - \sum_i^{np} (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - q_{exp})^2}\right] \tag{4.3}$$

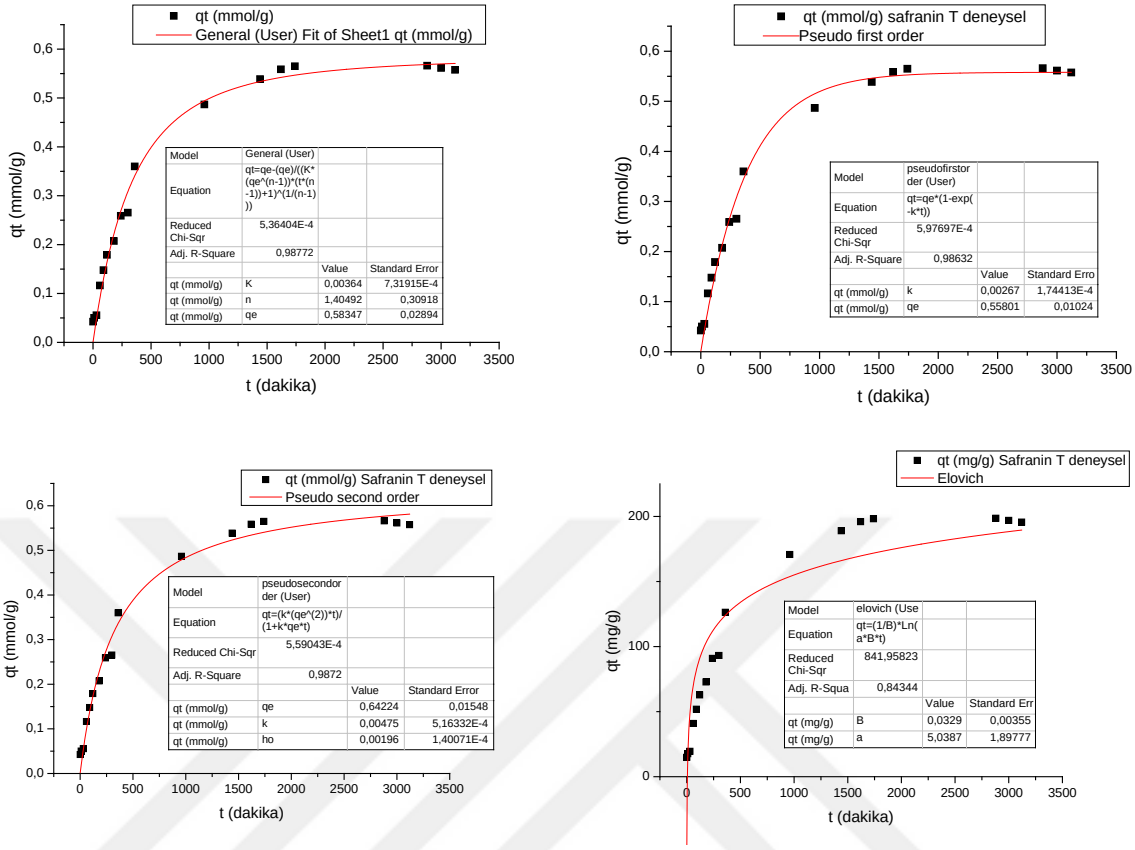
$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) . \left(\frac{n_p - 1}{n_p - p - 1}\right) \tag{4.4}$$

Burada; $q_{i,model}$ uygun model tarafından öngörülen her bir q değeri, $q_{i,exp}$ deneysel olarak ölçülen her bir q değeri, q_{exp} deneysel olarak ölçülen q'nun ortalaması, n_p gerçekleştirilen deneylerin sayısı ve p uygun modelin parametre sayısıdır [73].

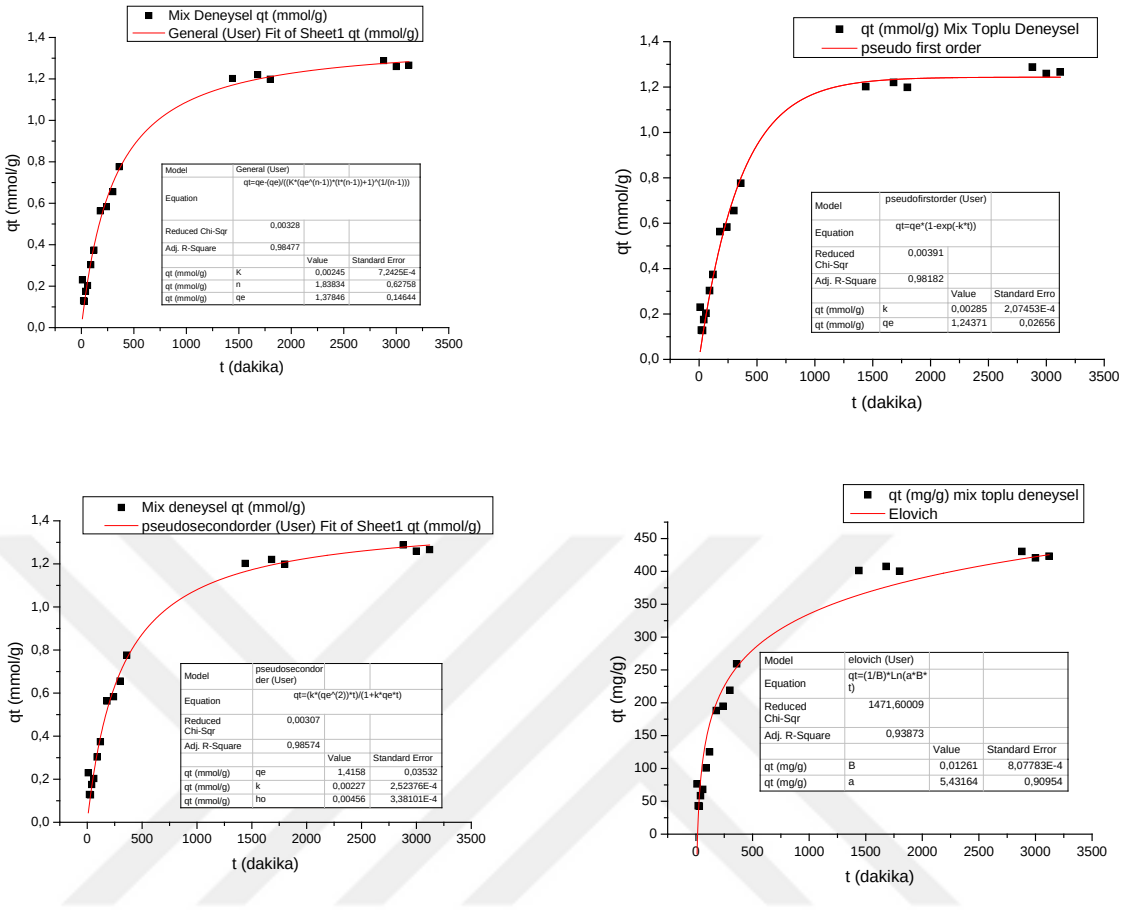
Şekil 4.23-25'da verilen non-lineer eğriler incelendiğinde; çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın sulu çözeltilerden MM, ST ve (MM+ST) boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımında denge verilerini en iyi belirleyen kinetik modelin tüm boyar maddeler için yüksek regresyon değerleri ($R^2 \geq 0,98$) veren pseudo ikinci derece kinetik model olduğu görülmektedir. Bu veriler lineer eğrilerden elde edilen verileri destekler niteliktedir.



Şekil 4.23: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri.



Şekil 4.24: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri.



Şekil 4.25: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait genel, Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece ve Elovich modellerinin nonlineer eğrileri.

4.5. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Denge verilerinin matematiksel ifadeleri olan adsorpsiyon izotermlerini belirtmek, bir adsorpsiyon sistemini modellemek için temel şarttır. Bu tez çalışmasında MM, ST ve (MM+ST) boyar maddelerinin çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan adsorban üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu amaçla 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan boyar madde çözeltilerinden 20 ml alınarak üzerlerine yaklaşık 0,0175 g adsorban ilave edilmiştir. Hazırlanan izoterm numuneleri 72 saat boyunca bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları belirlenmiştir. Böylece sulu çözeltilerden bu üç boyar maddenin uzaklaştırılmasında tez kapsamında sentezlenen biyopolimerik ürünün adsorsiyon davranışını ifade eden en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır. İzoterm hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$q_e = [(C_o - C_e).V]/m \quad (4.5)$$

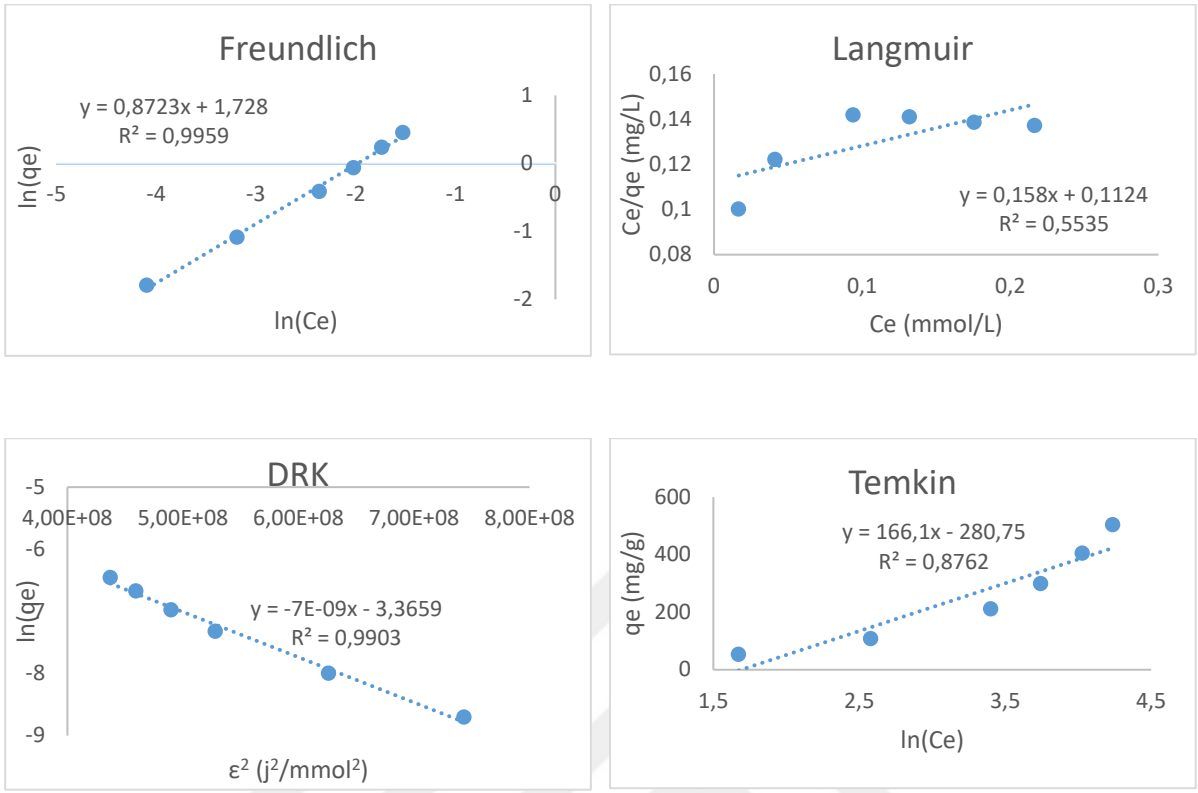
Bu eşitlikte; q_e: adsorban tarafından denge anında adsorplanan boyar madde miktarını (mg/g), C_o: Başlangıç boyar madde derişimini (mg/L) C_e: Denge anında çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V: Kullanılan boyar madde hacmini (L), m: Kullanılan adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

4.5.1. Adsorpsiyon İzotermleri

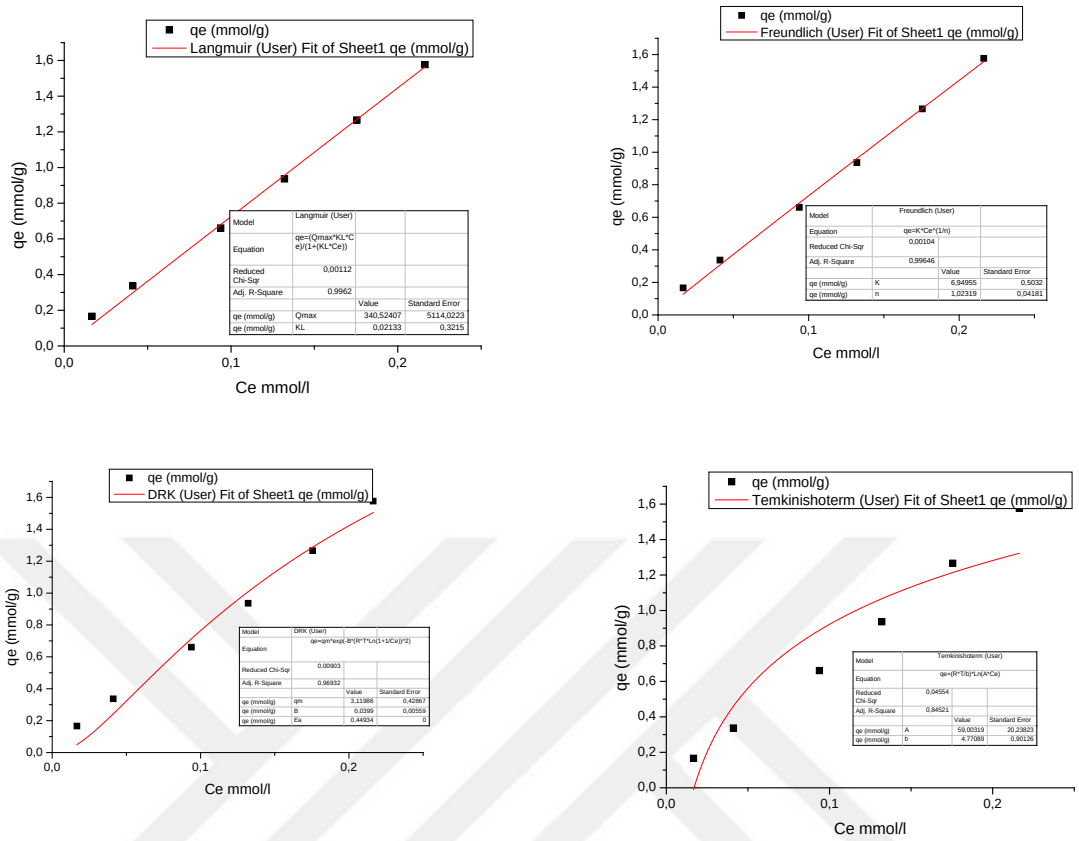
Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) izoterm modellerine uyarlanması ile elde edilen lineer grafikler Şekil 4.26-31'de ve ilgili katsayı ve sabitler Tablo 4.2'de verilmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin, DRK non-lineer eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.27, 4.29 ve 4.31'de ve bu dört izoterm modelinin yanısıra Tothi, Sipsi, Liu ve Hill izotermleri non-lineer eğrileri de karşılaştırmalı olarak EK 3-6'de verilmiştir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyumlu olabilmektedir. Temkin izoterm modeli genellikle kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları için, DRK izotermi ise mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon mekanizmaları için uygulanmaktadır. Tez çalışmasında bu 4 farklı izoterm modelinin sentezlenen adsorbanın MM, ST ve (MM+ST) boyar maddelerinin adsorpsiyon sonuçlarına uyarlanmasıyla ÇKMK ürününün adsorpsiyon karakteristiği belirlenmeye çalışılmıştır [27].

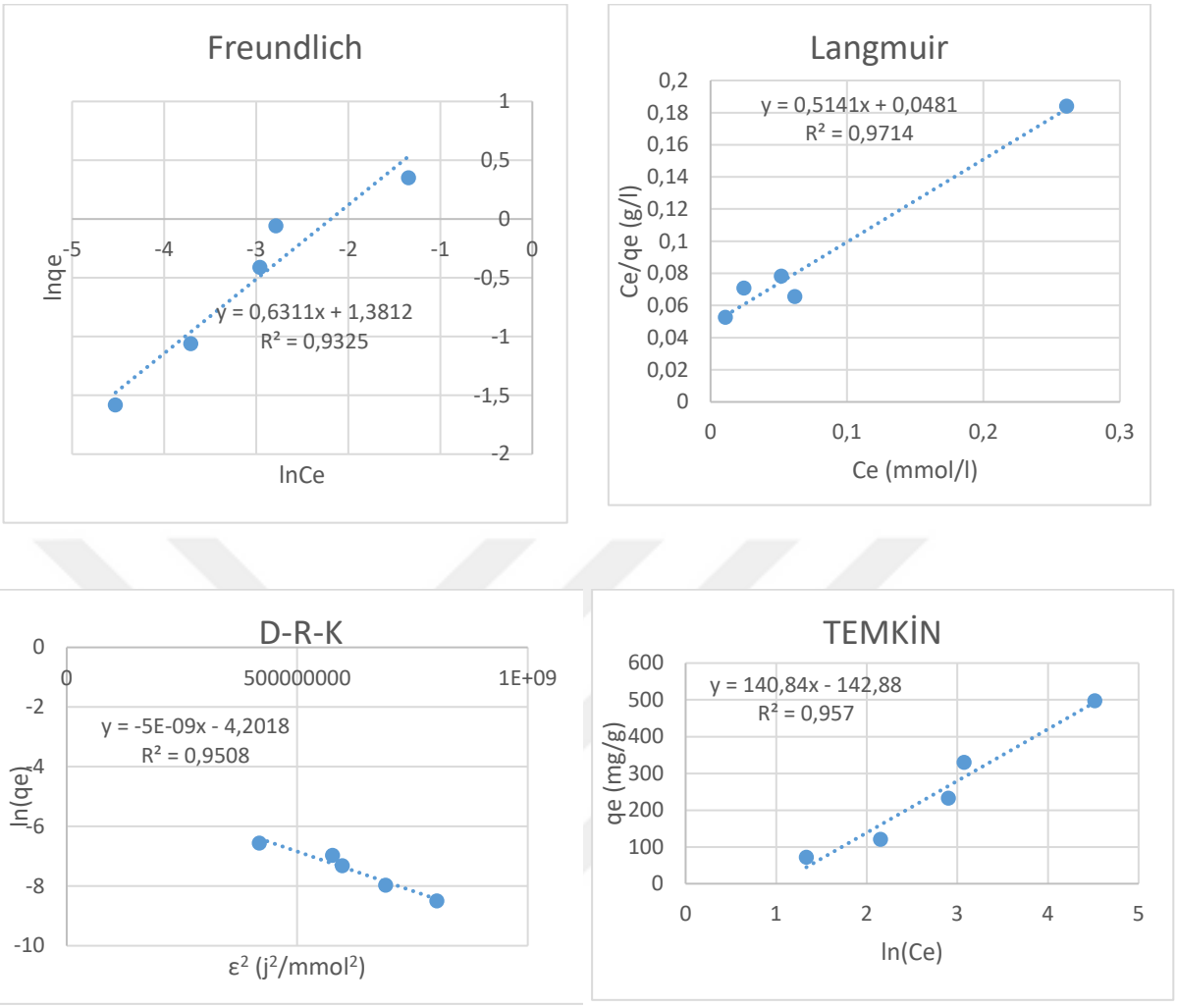
Şekil 4.26-31 ve Tablo 4.2 incelendiğinde MM için en uygun izoterm eğrilerinin yüksek regresyon ($R^2 \geq 0,99$) değerlerine sahip Freundlich ve DRK modelleri olduğu görülmektedir. ST ve (MM+ST) için ise Langmuir ($R^2 \geq 0,97$) ve DRK ($R^2 \geq 0,94$) izoterm eğrileri yüksek regresyon değerlerine sahiptir. Temkin izoterm eğrilerinde ise korelasyon katsayı 0,89 ile 0,97 aralığındadır. Her bir izoterm verisinin tek tek ve karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi ile ulaşılan sonuç ve değerlendirmeler aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak verilmiştir.



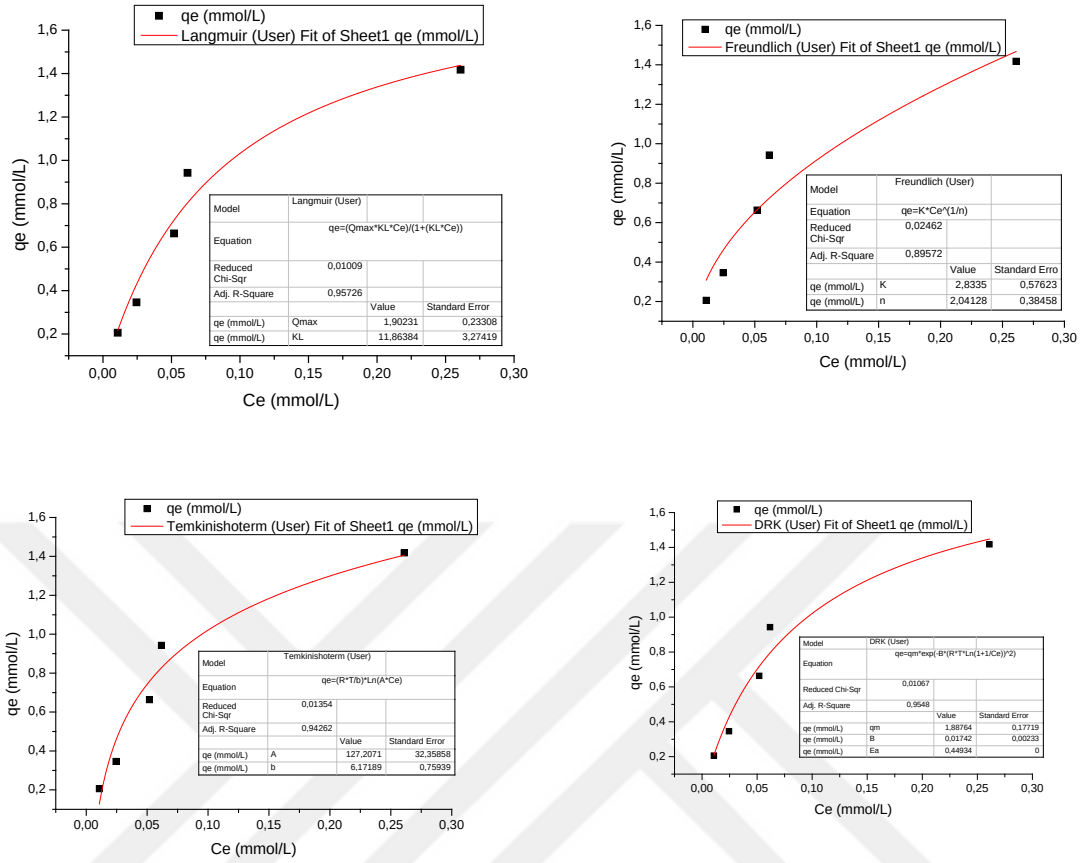
Şekil 4.26: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25°C, Dozlama:0,0175g/20ml, t:72s.



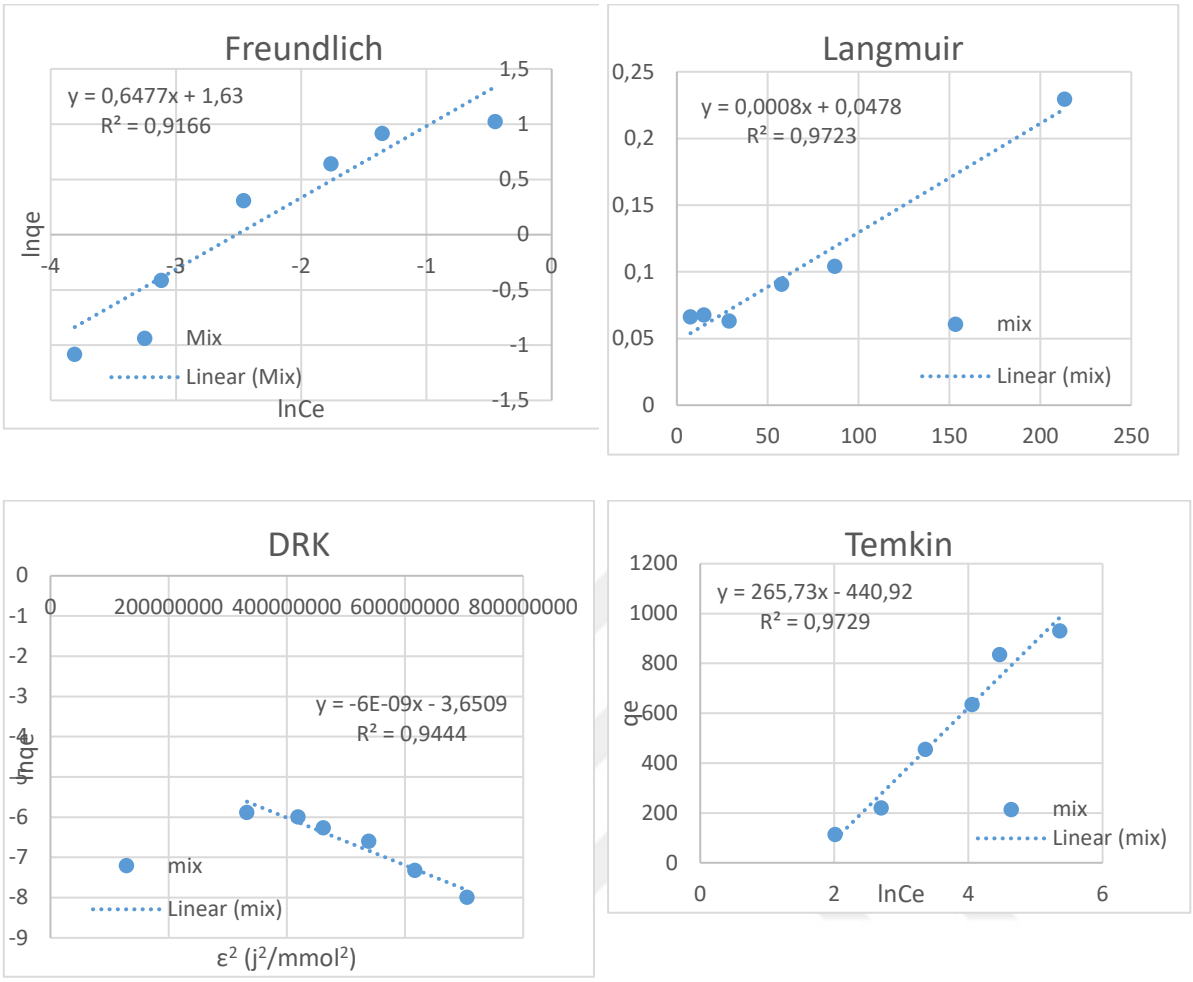
Şekil 4.27: ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175g/20ml, t: 72 s.



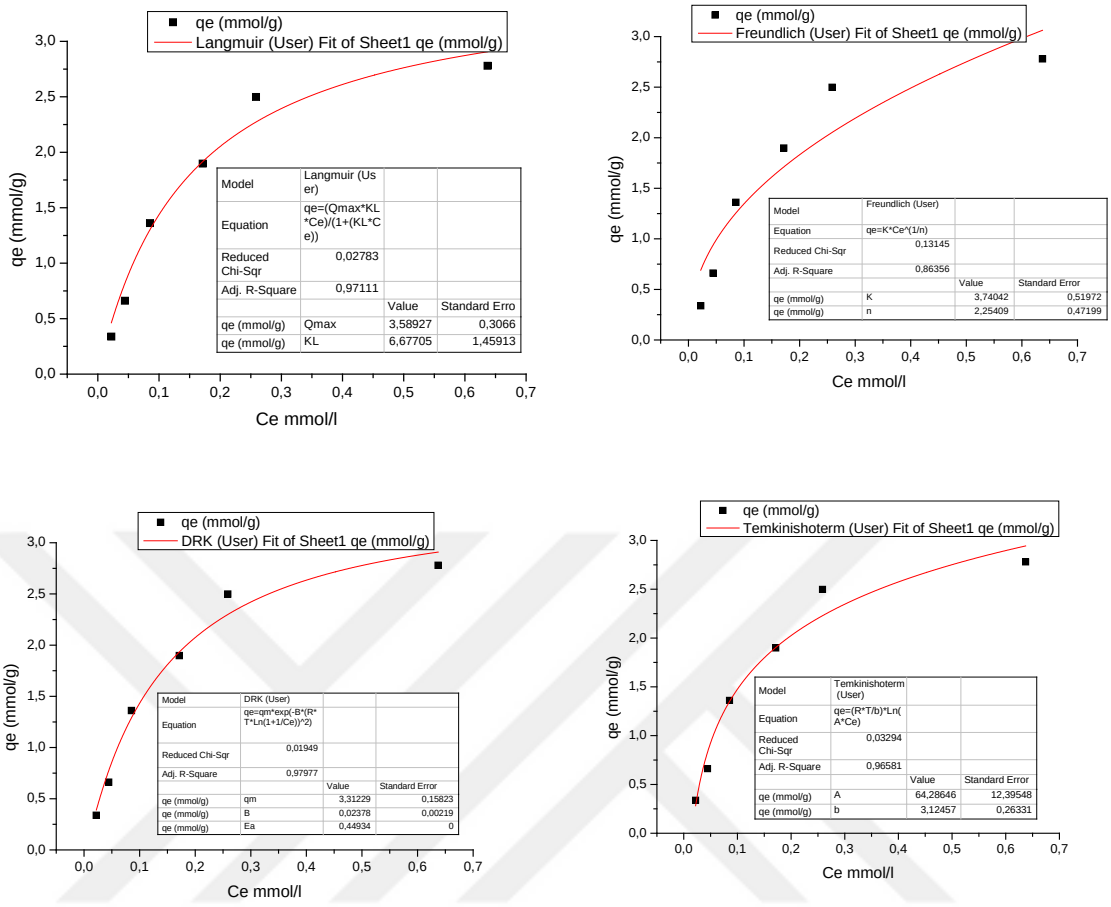
Şekil 4.28: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s.



Şekil 4.29: ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK, ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s.



Şekil 4.30: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm lineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175 g/20ml, t: 72 s.



Şekil 4.31: ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri. T=25ºC, Dozlama: 0,0175g/20ml, t: 72 s.

Tablo 4.2: Sentezlenen ürünün Langmuir, Freundlich, DRK ve Temkin izoterm sabitleri.

	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi					DRK İzotermi						Temkin izotermi			
	1/(qo. b)	b	1/q_o	q_o	R^2	n	ln K_f	K_f	1/n	R^2	β	E_a	E_a	ln q_m	q_m	R^2	B	b	K_T	R^2
		$L.mmol^{-1}$		$mmol\ g^{-1}$			$mmol^{1-n}.L^n.g^{-1}$				$mol^2.j^{-2}$	$jmol^{-1}$	$kjmol^{-1}$		$mol\ g^{-1}$				Lmg-1	
Metilen Mavi (2)	0,1124	1,4057	0,158	6,329114	0,5535	1,146395	1,728	5,629384	0,8723	0,9959	7,00E-09	8,45E+03	8,45E+06	-3,3713	0,034345	0,9924	169,63	14,60574	0,191652	0,8982
Safranin T	0,0481	10,6881	0,5141	1,945147	0,9714	1,584535	1,3812	3,979674	0,6311	0,9325	5,00E-09	1,00E+04	1,00E+07	-4,2018	0,014969	0,9508	140,84	17,59139	0,3626	0,957
Mix Safranin T	0,0583	9,3739	0,5465	1,829826	0,9559	1,456028	3,2198	25,02312	0,6868	0,9218	6,00E-09	9,13E+03	9,13E+06	-4,0337	0,017709	0,9452	136,79	18,11223	0,313626	0,9785
Mix Metilen Mavi	0,0388	14,0129	0,5437	1,83925	0,9825	1,633186	3,6262	37,56978	0,6123	0,9116	5,00E-09	1,00E+04	1,00E+07	-4,2028	0,014954	0,9401	128,22	19,32282	0,475564	0,9656
Toplu	0,0478	0,0167	0,0008	1250	0,9723	1,539883	3,6672	39,14215	0,6494	0,9168	6,00E-09	9,13E+03	9,13E+06	-3,6509	0,025968	0,9444	265,73	9,323644	0,190286	0,9729

4.5.1.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline göre; adsorplama kapasitesi açısından adsorplayıcı yüzeyi homojendir. Her bir adsorpsiyon alanında maksimum bir molekül adsorplandığından Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu ifade etmektedir [74].

Tablo 4.2'deki sonuçlara göre Langmuir izotermi için 0,5535 -0,9825 aralığında regresyon değerleri elde edilmiştir. MM için lineer eğrilerde Langmuir izotermi için düşük regresyon değeri elde edilmiş ve adsorpsiyonun Freundlich ve DRK izotermlerine uygunluk gösterdiği görülmüştür ($R^2 \geq 0,99$). Ancak non-lineer eğrilere bakıldığında ÇKMK ürününün MM adsorpsiyonu için yüksek regresyon değerleri veren Langmuir ve Toth izotermlerinin de uygun olduğu görülmektedir. Non-lineer Langmuir izotermi sonuçları incelendiğinde adsorban üzerindeki tüm aktif sitelerin tek tabaka ile kaplanması durumunda elde edilebilecek en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri olan q_o değerinin MM için 340,524 mmol/g olduğu görülür. C_e=1 için Freundlich izoterminde, K_f sabiti adsorbanın adsorplayabileceği en yüksek madde miktarına eşit olmaktadır. Bu durum göz önüne alınırsa MM durumunda Freundlich izotermi için lineer formda ve non-lineer formda hazırlanan eğriler için elde edilen K_f değerleri birbiriyle de uyumludur.

ST için hesaplanan yüksek regresyon değeri ($R^2 \geq 0,97$) ÇKMK ürününün bu boyar maddenin gideriminde adsorban olarak kullanılabilecek özellikte olduğunu göstermektedir. Ayrıca non-lineer eğriler de bunu destekler nitelikte olup Toth ve DRK izotermleri ile de uygunluk göstermektedir.

(MM+ST) için lineer eğrilerden hesaplanan sonuçlara bakıldığında Langmuir izotermi için yüksek regresyon değeri verdiği görülmektedir. Non-lineer formda hazırlanan eğrilerden elde edilen sonuçlar ise ÇKMK ürününün Sips, Liu, Hill, Toth, Temkin, DRK ve Khan izotermleriyle de uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Her üç boyar madde için başlangıç derişimi için boyutsuz bir sayı olan ayırma faktörleri R_L de hesaplanmıştır. Tüm boyar maddelere ait R_L değerleri 0-1 arasındadır ve C_0 değeri arttıkça, bu değer azalmaktadır. Üç boyar madde için de hesaplanan R_L değerleri aşağıdaki Tablo 4.4'de R_L- C_0 grafikleri ise EK 7 bölümünde verilmiştir.

Tablo 4.3: Langmuir izoterm model sonuçları (R_L- C_0)

C_0 (ppm)	R_L				
	MM	ST	(MM+ST) - MM	(MM+ST) - ST	(MM+ST)
50	0,0024	0,0018	0,0014	0,0058	0,5449
100	0,0012	0,0009	0,0007	0,0029	0,3745
200	0,0006	0,0004	0,0003	0,0014	0,2304
300	0,0004	0,0003	0,0002	0,0009	0,1663
400	0,0003	0,0002	0,0001	0,0007	0,1302
500	0,0002	0,0001	0,0001	0,0005	0,1069

4.5.1.2. Freundlich İzotermi

Tek tabaka kaplanması ile sınırlı olmayan Freundlich izoterm modeli, adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi açısından heterojendir. Freundlich izotermi adsorpsiyonu tümüyle ampirik olarak verir ve adsorplanan miktar ile denge konsantrasyonu arasında üstel bir bağıntı vardır [74].

Freundlich izoterm sonuçları incelendiğinde tüm boyar maddeler için yüksek regresyon değerleri ($R^2 \geq 0,9$) elde edilmiştir. Adsorbanın adsorplanan maddeye olan afinetisini sayısal olarak ifade eden K_f değerinin (MM+ST)>MM>ST sıralamasını izlediği Tablo 4.3'de görülmektedir. Tablo 4.3'den görüldüğü gibi ST için adsorpsiyon kapasitesi hem MM ve hem de (MM+ST) için olan değerlerden daha düşüktür. Bunun nedeni ST'deki N^+ grubunun aromatik gruplar vasıtasıyla daha fazla izole edilmiş olması ve adsorbandaki karboksil gruplarıyla yeterince etkileşime girememiş olması olarak düşünülebilir.

Adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu gösteren diğer Freundlich sabiti olan n ise tüm boyar maddeler için $1<n<10$ aralığındadır. Başka bir ifadeyle, yüksek korelasyon değerleri de göz önünde bulundurulduğunda tüm boyar maddeler için sentezlenen ürün incelenen derişim aralıklarında adsorban olarak kullanılabilecek özelliktedir.

4.5.1.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon ısısı ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki bağlantı ile ilgili bilgi veren ve daha çok kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile uyum sağlayan Temkin izotermi sonuçları incelendiğinde lineer formda hazırlanan eğriler için yapılan hesaplarda kullanılan üç boyar madde için 0,89-0,97 aralığında regresyon değerleri elde edilmiştir. Ancak non-lineer formda hazırlanan eğriler için yapılan hesaplarda regresyon değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir ki bu durum söz konusu adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon şeklinde ilerlediği varsayımı ile daha uyumludur.

4.5.1.4. Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi

Tez çalışmasında sentezlenen ÇKMK adsorbanının adsorpsiyon davranışları Freundlich ve Langmuir izotermleri ile uyumluluk göstermektedir. Ancak DRK izotermi eğrileri de üç boyar maddenin gideriminde yüksek korelasyon değerlerine ($R^2 \geq 0,94$) sahiptir. Bu sonuca istinaden ÇKMK ürününün adsorpsiyon karakteristiği DRK izotermi ile de tanımlanmaya çalışılmıştır. DRK izotermi eğrilerinden elde edilen β değerinden adsorpsiyon prosesinin ortalama enerji değeri E_a hesaplanabilmektedir. E_a değerinin 1-8 kJ/mol aralığında olması fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret ederken, 8-16 kJ/mol aralığındaki E_a değeri adsorpsiyonun iyon değişimi sistemi ile devam ettiğini gösterir. Ortalama enerjinin 16 kJ/mol değerinden büyük olması ise kimyasal adsorpsiyon etkindir. Tablo 4.2'de E_a değerleri incelendiğinde 1-8 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. Bu durum tüm boyar maddeler için fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini işaret etmektedir. Bu sonuç da ÇKMK adsorbanının tüm boyar maddeler için olan adsorpsiyon karakteristiğinin Temkin izotermi ile uyumlu olmadığını destekler niteliktedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında, adsorban olarak kullanılmak üzere, öncelikle kitosandan karboksimetil modifiye kitosan hazırlanmış ve daha sonra elde edilen bu karboksimetil modifiye ürün glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Bu şekilde sentezlenen biyopolimerik adsorban FTIR ile karakterize edilmiş ve daha sonra bu adsorban ile sulu çözeltilerden katyonik boyar maddeler olan Safranin T ve Metilen Mavisi'nin önce ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerinden giderimi ve daha sonra da (Metilen Mavisi + Safranin T)'nin birlikte giderimi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla adsorbanın, zamana bağlı boyar madde tutma kapasiteleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde tutma kapasiteleri, pH'a bağlı boyar madde tutma kapasiteleri, adsorpsiyon izotermleri ve adsorpsiyon kinetikleri yarışmalı ve yarışmasız olarak incelenmiştir.

Tez çalışması aşağıda belirtildiği gibi gruplandırılarak incelenebilir;

1. Sentez ve Karakterizasyon

Karboksimetil kitosan, alkali kitosanın monokloroasetik asitle eterifikasyonu yoluyla sentezlenmiştir.

Tez çalışmasında sentezlenen ve adsorban olarak kullanılacak bu ürün FTIR analizi yapılarak karakterize edilmiştir. FTIR analizlerine göre karakteristik piklerde meydana gelen kaymalar, oluşan girişimler ve gözlenen yeni tepeler, çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan için çapraz bağlanmanın glutaraldehitin karbonil grupları ile kitosanın amin grupları arasındaki tepkime ile meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir.

2. Adsorpsiyon Kinetiği

Tez çalışmasında boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş olan çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan ile MM, ST ve (MM+ST) boyar maddeleri arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri çeşitli zaman aralıklarında 52 saat boyunca başlangıç boyar madde derişimi, pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 250 ppm konsantrasyonunda hazırlanan boyar madde çözeltileri içerisinde 25°C'de ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, sentezlenmiş olan çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın adsorpsiyon karakterine dair bilgi edinebilmek için elde edilen verilerin kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla Pseudo birinci derece, Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri Partikül içi difüzyon modeli ve Elovich modelleri kullanılarak bu modellerin sentezlenen adsorban için uygulanabilirliği incelenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmalarının verileri değerlendirildiğinde, regresyon değerlerinin yüksek ($R^2 \geq 0,97$) olması ve aynı zamanda teorik ve deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon denge miktarlarınn birbirleriyle daha uyumlu olması nedenleriyle adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız denklemi ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Diğer kinetik çalışmaları göz önüne alındığında ise adsorpsiyonun hızı için film difüzyonu ve bununla birlikte ilerleyen partikül içi difüzyondan oluşan karma bir difüzyon şeklinden söz edilebileceği ve adsorpsiyonun 3 aşamada gerçekleştiği görülmüştür ve kademeli adsorpsiyon olarak isimlendirilen 2. aşamada adsorpsiyon hızını kontrol eden basamağın regresyon değerlerinin çok yüksek ($R^2 \geq 0,99$) olduğu gözlenmiştir.

3. Adsorpsiyon İzotermleri

Bilindiği gibi denge verilerinin matematiksel ifadeleri olan adsorpsiyon izotermlerini belirtmek, bir adsorpsiyon sistemini modellemek için temel şarttır. Bu amaçla tez çalışmasında öncelikle adsorbanın denge davranışı belirlenmiştir. Bunun için 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan boyar madde çözeltilerinin içerisine belirli tartımda adsorban ilave edilerek 72 saat boyunca bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları belirlenmiştir. Elde edilen veriler MM, ST ve (MM+ST) boyar maddelerinin çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosan adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu amaçla sulu çözeltilerden söz konusu boyar maddelerin uzaklaştırılmasında tez kapsamında sentezlenen biyopolimerik ürünün adsorsiyon davraşını ifade eden en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Tüm boyar maddeler için adsorpsiyonun başlangıcından itibaren adsorpsiyon kapasitesinde düzenli bir artış olduğu ve ilk 6 saatte oldukça hızlı bir adsorpsiyonun meydana geldiği

görülmüştür. Adsorpsiyonun dengeye geliş süresi ortalama 30 saat olarak belirlenmiştir. 250 ppm başlangıç konsantrasyonu için 1800 dakika sonunda ÇKMK ürününün MM, ST ve (MM + ST) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 188,558 mg/g, 198,196 mg/g ve 400,318 mg/g olarak hesaplanmıştır. Grafikler incelendiğinde ST adsorpsiyonunun 1800 dakikada tam olarak dengeye geldiği, MM adsorpsiyonunda ise adsorbanın 3000 dakikaya kadar yavaş yavaş adsorplamaya devam ederek 3000 dakika sonunda 199,89 mg/g değerine ulaştığı görülmektedir.

(MM+ST) adsorpsiyonu incelendiğinde ise ÇKMK ürününün MM boyar maddesini 3000 dakika sonunda ST boyar maddesine göre biraz daha fazla adsorpladığı görülmektedir. ÇKMK ürünü ile MM ve ST boyar maddeleri arasındaki adsorpsiyonun, adsorbanın COO^- grupları ile MM ve ST'nin N^+ grupları arasındaki elektrostatik etkileşimle meydana geldiği düşünülmektedir. Her iki boyar maddenin bir arada (MM+ST) olduğu durumda MM'nin biraz daha fazla adsorplanmasının nedeni olarak ST'deki N^+ grubunun aromatik gruplar nedeniyle daha fazla izole olması olarak düşünülmüştür. Ayrıca karışık boyar madde adsorpsiyon çalışmlarında toplam adsorplanan madde miktarının tek boyar madde ile çalışılan eşdeğer çalışmlara göre fazla etkilenmediği ve toplam adsorpsiyon denge değerinin tekli v ekarışık sistemlerde benzer olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorbanın tek bir boyar maddeye seçimliliği olmadığı ve karışık boyar madde çözeltilerinde etkili bir şekilde kullınabileceğini işaret etmektedir.

Adsorbanın adsorpsiyon denge verilerinin incelenmesi amacıyla elde edilen deneysel verilere Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. MM için en uygun izoterm eğrilerinin yüksek regresyon ($R^2 \geq 0,99$) değerlerine sahip Freundlich ve DRK modelleri olduğu görülmüştür. ST ve (MM+ST) için ise Langmuir ($R^2 \geq 0,97$) ve DRK ($R^2 \geq 0,94$) izoterm eğrileri yüksek regresyon değerleri vermiştir. Temkin izoterm eğrilerinde ise korelasyon katsayı 0,89 ile 0,97 aralığındadır.

Tez çalışması ile elde edilen sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde, sentezlenmiş olan biyopolimerik yapıdaki çapraz bağlı karboksimetil modifiye kitosanın alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bu çalışmanın gelecekte yapılacak olan akademik çalışmalar için öncü nitelikte olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

[1]. Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., & Huang, R. (2015). Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International journal of biological macromolecules*, *72*, 1129-1135.

[2]. Zheng, X., Li, X., Li, J., Wang, L., Jin, W., Pei, Y., & Tang, K. (2018). Efficient removal of anionic dye (Congo red) by dialdehyde microfibrillated cellulose/chitosan composite film with significantly improved stability in dye solution. *International journal of biological macromolecules*, *107*, 283-289.

[3]. Canbaz, E.G., 2008, *Biyopolimerik Nanokompoziterin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[4]. Dağlı, H.S., 2010, *Çapraz Bağlı Kitosan Yüzeyinde Akrilik Asit İplikçiklerinin Oluşturulması: Sitokrom C Adsorpsiyonunda Kullanılması Termodinamik ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

[5]. Akkaya, M.Ç., 2009, *Çapraz Bağlı Akrilik Asit/2-Alrilamido 2-Metilpropan Sülfonik Asit Hidrojellerinin Sentezi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[6]. Hazer, B., 1993, *Polimer Teknolojisi*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 169-46.

[7]. Pişkin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, 978751056691.

[8]. Saçak, M., 2004, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-8640-27-5.

[9]. Baysal, B., 1981, *Polimer Kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara.

[10]. Balta, N., 2015, *Akrilik Esaslı İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimerlerin (IPN) Sentezi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[11]. Saçak, M., 1998, *Polimer Kimyasına Giriş,* A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:50, Ankara.

[12]. Stevens, M.P., 1999, *Polymer Chemistry and Introduction (Third Edition)*, Oxforrd University Press, New York, 12, 173, 175, 288-290.

[13]. Baysal, B., 1981, *Polimer Kimyası (Birinci Baskı),* Çağlayan Basımevi, İstanbul, 44-347.

[14]. Gürel, S., 2017, *Optimum Koşullarda Stiren/Metilen Metakrilat Kopolimeri ile Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

[15]. Dursun, Ç., 2013, *Farklı Tip Biyopolimerlerin Çimento Harcı Mekanik ve Durabilite Özelliklerine Etkisi,* Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi.

[16]. Etemadi, O., Petrisor, I. G., Kim, D., Wan, M. W., & Yen, T. F. (2003). Stabilization of metals in subsurface by biopolymers: laboratory drainage flow studies. *Soil and Sediment Contamination*, *12*(5), 647-661.

[17]. Seviour, R. J., & Kristiansen, B. (1983). Effect of ammonium ion concentration on polysaccharide production by Aureobasidium pullulans in batch culture. *European journal of applied microbiology and biotechnology*, *17*(3), 178-181.

[18]. Münzberg, J., Rau, U., & Wagner, F. (1995). Investigations on the regioselective hydrolysis of a branched β-1, 3-glucan. *Carbohydrate Polymers*, *27*(4), 271-276.

[19]. Elieh-Ali-Komi, D., & Hamblin, M. R. (2016). Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. *International journal of advanced research*, *4*(3), 411.

[20]. Şahan, G., 2014, *Farklı Formlardaki Kitosan Byopolimerlerinin Yün Liflerine Uygulanma Olanaklarının Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.

[21]. Olteanu, C. E. (2007). Applications of functionalized chitosan. *Sci. Study Res. VIII*, *3*.

[22]. Dönmez, A.T., 2017, *Nanokompozit Yapısındaki Biyopolimerlerin Sentezi ve Uygulamaları,* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[23]. Singla, A. K., & Chawla, M. (2001). Chitosan: Some pharmaceutical and biological aspects-an update. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *53*(8), 1047-1067.

[24]. KUZGUN, N. K., & İNANLI, A. G. (2013). Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 16-21.

[25]. Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., ... & Amouzgar, P. (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate polymers*, *113*, 115-130.

[26]. Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, *34*(7), 641-678.

[27]. Bulut, B.M., 2012, *Akrilik Esaslı Girişimli Şebekeler ve Polimer Harmanların Üretimleri ve Uygulamaları,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[28]. Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*.

[29]. Rezakazemi, M., & Shirazian, S. (2019). Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: Adsorption modeling. *Journal of Molecular Liquids*, *274*, 778-791.

[30]. Dağdelen, S., 2012, *Remazol Brillant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Mayıs Üniversitesi.

[31]. Chen, H., & Wang, A. (2009). Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto poly (acrylamide)/attapulgite composite. *Journal of Hazardous Materials*, *165*(1-3), 223-231.

[32]. Başbuğ, M., 2008, *Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltiden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun incelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[33]. Badawi, M. A., Negm, N. A., Kana, M. A., Hefni, H. H., & Moneem, M. A. (2017). Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. *International journal of biological macromolecules*, *99*, 465-476.

[34]. Öztekin, M., 2017, *Kitosan Nanopartiküllerine ve Kitosan-Halloysit Nanıkompozitlerine Metronidazole Yüklenmesi, Salınımı ve Adsorpsiyonunun İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

[35]. Çulcu, L., 2015, *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyar Maddesinin Çapraz Bağlı Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[36]. Onyango, M. S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. C., & Matsuda, H. (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, *279*(2), 341-350.

[37]. Helfferich, F. G. (1995). *Ion exchange*. Courier Corporation.

[38]. Annadurai, G. (2000). Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan. *Bioprocess engineering*, *23*(5), 451-455.

[39]. Wang, L., Li, Q., & Wang, A. (2010). Adsorption of cationic dye on N, O-carboxymethyl-chitosan from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, and adsorption mechanism. *Polymer bulletin*, *65*(9), 961-975.

[40]. Cestari, A. R., Vieira, E. F., Pinto, A. A., & Lopes, E. C. (2005). Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid-and solid-phase models. *Journal of colloid and interface science*, *292*(2), 363-372.

[41]. Soltani, R. D. C., Khataee, A. R., Safari, M., & Joo, S. W. (2013). Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *85*, 383-391.

[42]. Kyzas, G., Fu, J., & Matis, K. (2013). The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, *6*(11), 5131-5158.

[43]. Crini, G., Martel, B., & Torri, G. (2008). Adsorption of CI Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *International Journal of Environment and Pollution*, *34*(1-4), 451-465.

[44]. Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., ... & Badot, P. M. (2008). The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(1-2), 96-106.

[45]. Sun, T., Xu, P., Liu, Q., Xue, J., & Xie, W. (2003). Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *European Polymer Journal*, *39*(1), 189-192.

[46]. Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of hazardous materials*, *93*(2), 233-248.

[47]. Kim, T. Y., Park, S. S., & Cho, S. Y. (2012). Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*(4), 1458-1464.

[48]. Kamari, A., Ngah, W. W., Chong, M. Y., & Cheah, M. L. (2009). Sorption of acid dyes onto GLA and H2SO4 cross-linked chitosan beads. *Desalination*, *249*(3), 1180-1189.

[49]. Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, *50*(8), 1095-1105.

[50]. Jóźwiak, T., Filipkowska, U., Rodziewicz, J., & Nowosad, E. (2013). Effect of cross-linking with glutaraldehyde on adsorption capacity of chitosan beads. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, *18*(18), 35-47.

[51]. Morais, W. A., de Almeida, A. L. P., Pereira, M. R., & Fonseca, J. L. C. (2008). Equilibrium and kinetic analysis of methyl orange sorption on chitosan spheres. *Carbohydrate research*, *343*(14), 2489-2493.

[52]. Fei Liu, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., Li, Z., & De Yao, K. (2001). Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *Journal of applied polymer science*, *79*(7), 1324-1335.

[53]. Choy, K. K., Porter, J. F., & McKay, G. (2000). Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *45*(4), 575-584.

[54]. Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2017). Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polymer International*, *66*(12), 1800-1811.

[55]. Kumar, K. V. (2006). Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, *137*(3), 1538-1544.

[56]. Sigma-Aldrich resmi websitesi, *Safe Data Sheet*, https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=TR&language=tr&productNumber=M9140&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D122965-43-9%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Den%26region%3DTR%26focus%3Dproduct, [Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2019].

[57]. Fischer Scientific resmi websitesi, https://www.fishersci.co.uk/shop/products/safranin-t-honeywell-fluka/15613170, [Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2019].

[58]. Sigma-Aldrich resmi websitesi, *Catalog Product*, https://www.fishersci.co.uk/shop/products/safranin-t-honeywell-fluka/15613170, [Ziyaret Tarihi: 20 Ocak 2019].

[59]. Li, B., Shan, C. L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y. L., Xu, F., ... & Sun, G. C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine drugs*, *11*(5), 1534-1552.

[60]. Tripathi, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2009). Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *45*(4), 372-376.

[61]. Monteiro Jr, O. A., & Airoldi, C. (1999). Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *International Journal of Biological Macromolecules*, *26*(2-3), 119-128.

[62]. Gupta, K. C., & Jabrail, F. H. (2006). Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. *Carbohydrate research*, *341*(6), 744-756.

[63]. Knaul, J. Z., Hudson, S. M., & Creber, K. A. (1999). Crosslinking of chitosan fibers with dialdehydes: Proposal of a new reaction mechanism. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *37*(11), 1079-1094.

[64]. Gupta, D., & Haile, A. (2007). Multifunctional properties of cotton fabric treated with chitosan and carboxymethyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, *69*(1), 164-171.

[65]. Gökçe, Y., 2008, *Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi,* Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

[66]. Banerjee, T., Mitra, S., Singh, A. K., Sharma, R. K., & Maitra, A. (2002). Preparation, characterization and biodistribution of ultrafine chitosan nanoparticles. *International journal of pharmaceutics*, *243*(1-2), 93-105.

[67]. Liu, G., Shao, L., Ge, F., & Chen, J. (2007). Preparation of ultrafine chitosan particles by reverse microemulsion. *China Particuology*, *5*(6), 384-390.

[68]. Liu, Y. F., Huang, K. L., Peng, D. M., Ding, P., & Li, G. Y. (2007). Preparation and characterization of glutaraldehyde cross-linked O-carboxymethylchitosan microspheres for controlled delivery of pazufloxacin mesilate. *International journal of biological macromolecules*, *41*(1), 87-93.

[69]. Akkaya, M. Ç., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T. B., & Özgümüş, S. (2009). Removal of basic dyes from aqueous solutions by crosslinked-acrylic acid/acrylamidopropane sulfonic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, *114*(2), 1150-1159.

[70]. Yavuz, E., Bayramoğlu, G., Arica, M. Y., & Senkal, B. F. (2011). Preparation of poly (acrylic acid) containing core-shell type resin for removal of basic dyes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *86*(5), 699-705.

[71]. Thinakaran, N., Panneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., & Sivanesan, S. (2008). Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of hazardous materials*, *158*(1), 142-150.

[72]. Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, *115*(3), 234-246.

[73]. Lima, É. C., Adebayo, M. A., & Machado, F. M. (2015). Kinetic and equilibrium models of adsorption. In *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications* (pp. 33-69). Springer, Cham.

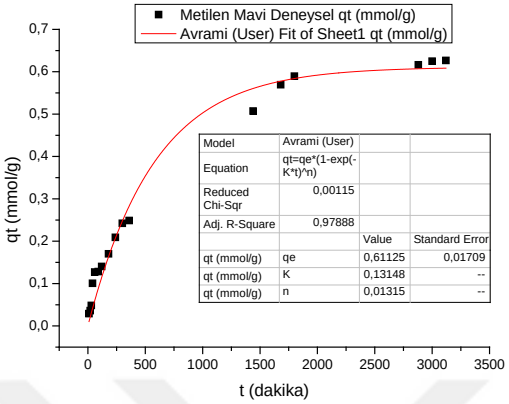
[74]. Seyitoğlu, M.S., 2011, *Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklaştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi.

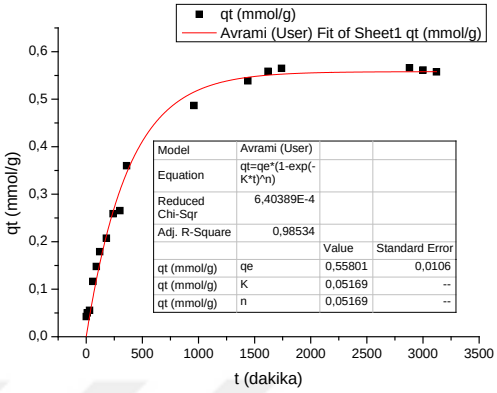
EKLER

EK 1. Nonlineer kinetik modellerinin eşitlikleri.

Kinetik Model	**Nonlineer form**	
Yalancı Birinci Dereceden	$q_t = q_e\left(1 - e^{(-k_1 t)}\right)$	q_e: Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1: Hız sabiti (dak^{-1}) t: Temas süresi (dak)
Yalancı İkinci Dereceden	$q_t = \frac{q_e^2 . k_2 . t}{1 + q_e . k_2 . t}$	k_2: Hız sabiti (dak^{-1})
Partikül İçi Difüzyon	$q_t = k_{int} . t^{0,5} + C$	k_{int}: Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dak^2$) C: Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabit
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} x ln(\alpha\beta t)$	α: ilk sorpsiyon hız sabiti β : kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit
Avrami	$q_t = q_e\left(1 - e^{(-k_{av} t^{n_{av}})}\right)$	k_{av}: Avrami kinetik sabiti (dak^{-1}) n_{av}: Kesirli adsorpsiyon üssü

EK 2. ÇKMK ürünü ve MM ve ST boyar maddelerine ait Avrami modelinin nonlineer eğrileri.



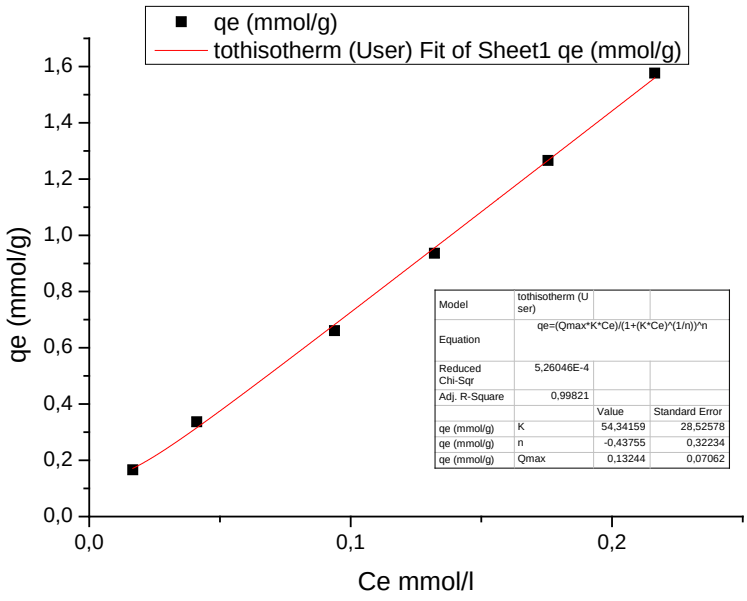


EK 3. Nonlineer izoterm modellerinin eşitlikleri.

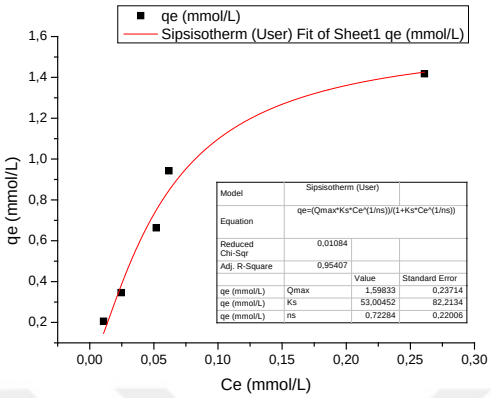
İzoterm	**Nonlineer form**	
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max}.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e}$	q_e: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g) C_e: Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti derişimi (mg/L) K_L: Langmuir denge sabiti (L/mg) Q_{max}: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{(\frac{1}{n_f})}$	K_f: Freundlich denge sabiti (mg.g^{-1} (mg.L^{-1})$^{-1/n}$) n_f: Freundlich üssü
DRK	$q_e = Q_{max}(\exp(-B(RT\ln(1 + \frac{1}{C_e})^2$	B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit R: Gaz sabiti (J.mol^{-1}K^{-1}) T: Kelvin cinsinden sıcaklık
Temkin	$q_e = B\ln(A.C_e)$	A: Temkin izotermi adsorban-adsorbat ilişkisini inceleyen sabit (L.g^{-1})

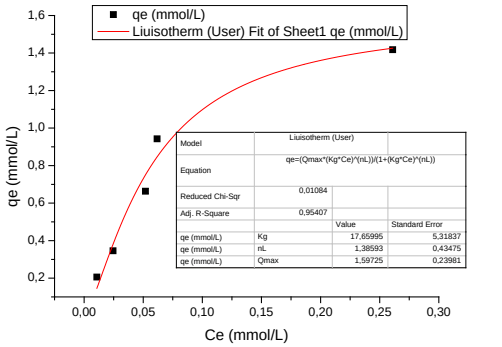
		B: Temkin izotermi adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit ($J.mol^{-1}$)
Sips	$q_e = \frac{Q_{max}.K_S.C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_S.C_e^{\frac{1}{n_s}}}$	K_s: Sips denge sabiti $((mg.L^{-1})^{-1/n})$ n_s: Sips üssü $(0 < 1/n_s \leq 1)$
Liu	$q_e = \frac{Q_{max}.(K_g.C_e)^{n_L}}{1 + (K_g.C_e)^{n_L}}$	K_g: Liu denge sabiti $(L.mg^{-1})$ n_L: Liu üssü
Hill	$q_e = \frac{Q_{max}.C_e^{n_H}}{K_H + C_e^{n_H}}$	K_H: Hill denge sabiti $((mg.L^{-1})^{n_H})$ n_H: Hill üssü
Toth	$q_e = \frac{Q_{max}.K_T.C_e}{[1 + K_T.C_e^{\frac{1}{n_T}}]^{n_T}}$	K_T: Toth denge sabiti $(L.mg^{-1})$ n_T: Toth üssü
Khan	$q_e = \frac{Q_{max}.K_K.C_e}{1 + (K_K.C_e)^{n_K}}$	K_K: Khan denge sabiti $((mg.L^{-1})^{nK})$ n_K: Khan üssü

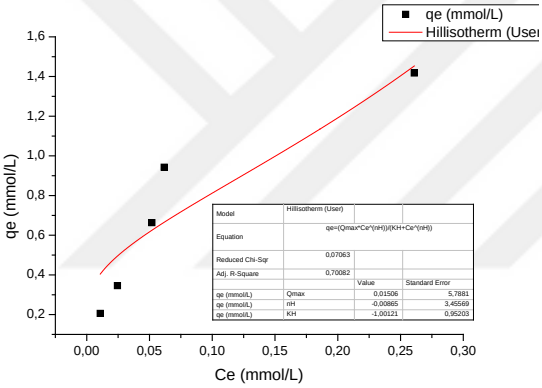
EK 4. ÇKMK ürünü ve MM boyar maddesine ait Toth İzoterm nonlineer eğrileri.

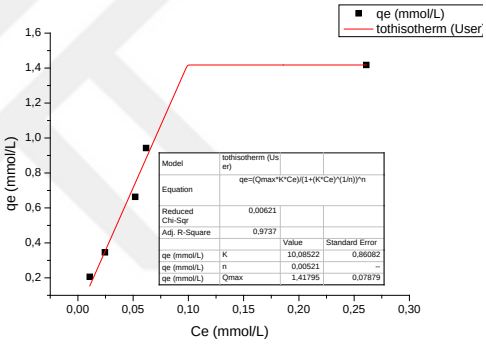


EK 5. ÇKMK ürünü ve ST boyar maddesine ait Toth, Sips, Liu ve Hill İzoterm nonlineer eğrileri.

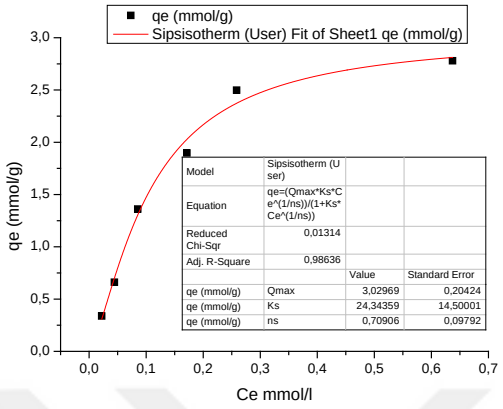


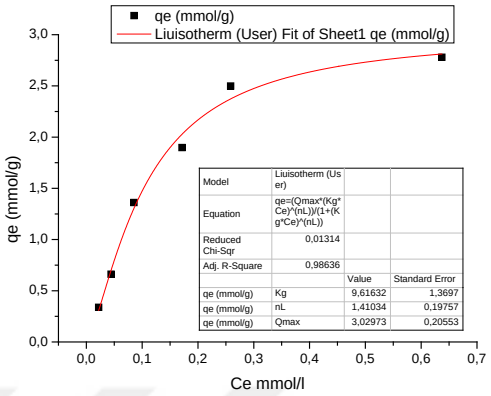


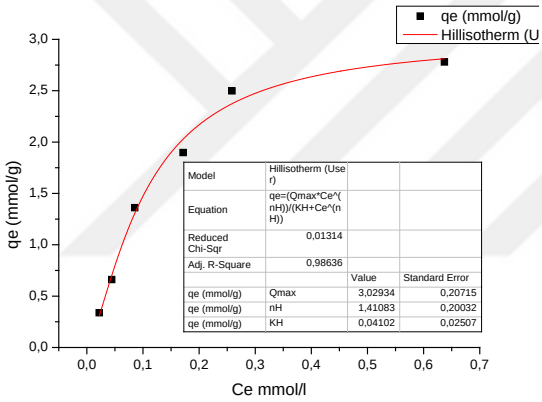


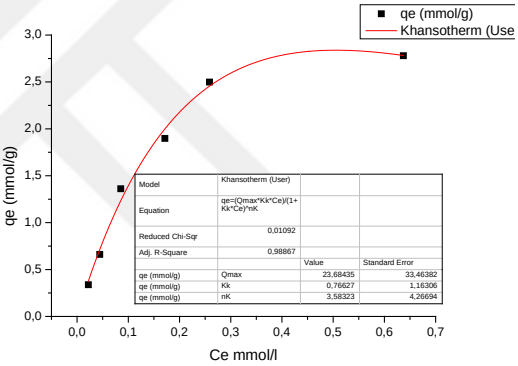


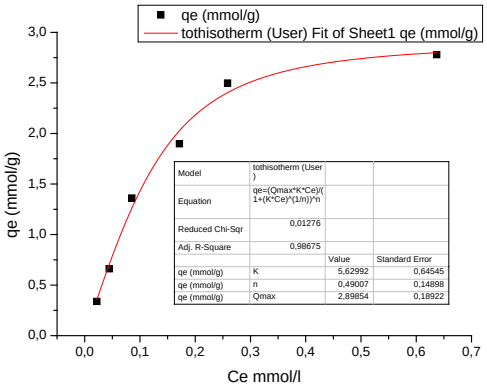
EK 6. ÇKMK ürünü ve (MM+ST) boyar maddesine ait Toth, Sips, Liu, Hill, Khan ve Temkin İzoterm nonlineer eğrileri.



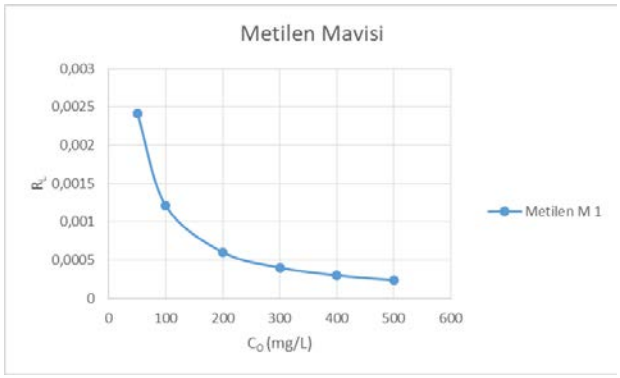


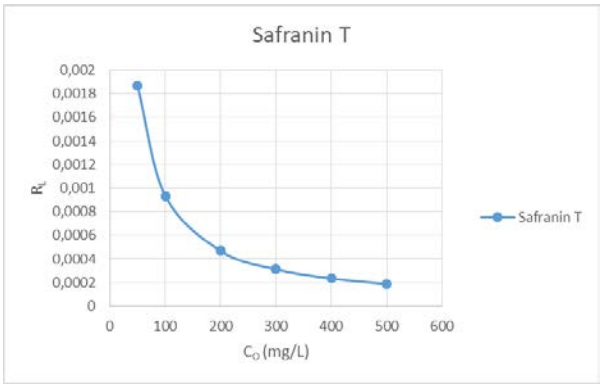


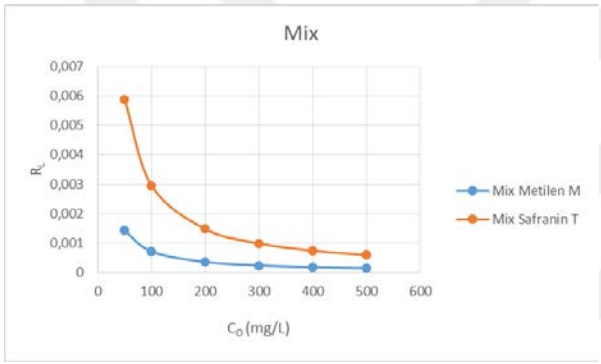


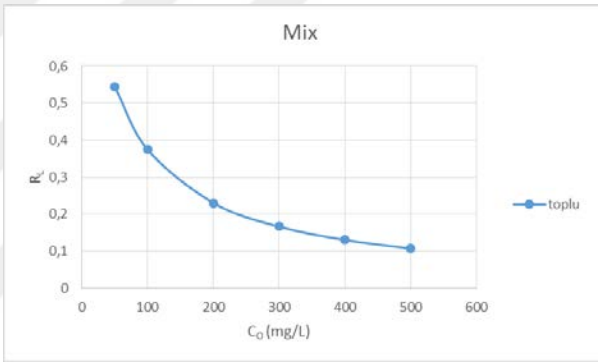


EK 7. RL-Co grafikleri









ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Nuren Öztürk
Doğum Yeri	Kırcali-Bulgaristan
Doğum Tarihi	13.11.1988
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05542796036
E-Posta Adresi	nurenozturk@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	25.06.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı