T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANO-BİOSORBENT İLE TEKLİ VE İKİLİ REAKTİF BOYAR MADDELERİN KARŞILAŞTIRMALI ADSORBSİYONU

Kenan BOĞA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Eylül-2017

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Kenan BOĞA tarafından yapılan "Manyetik Biyo-Sorbent ile Tekli ve İkili Reaktif Boyar Maddelerin Karşılaştırmalı Adsorbsiyonu" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

	Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan:	Prof. Dr.	Giray TOPAL
Üye :	Prof.Dr.	Bilsen TURAL
Üye :	Yrd.Doç.Dr.	Tuba TARHAN



Tez Savunma Sınavı Tarihi: 15/09/2017

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../2017

Doç. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Programında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam sırasında fikirleriyle yol gösteren, yardımlarını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen, sıcak ve sevecen tavırlarıyla çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bilsen TURAL'a, çalışmalarım süresince, bilgi, deneyim ve değerlendirmelerini benimle paylaşan değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Sevet TURAL'a ve çalışma boyunca emeğini ve özverisini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba TARHAN'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım aşamasında teknik bilgilerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Erdal ERTAŞ ve Sayın Metin ATLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini gördüğüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmalarımın desteklemesinden dolayı (Proje no: ZGEF. 17.008) Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR…….....		I
İÇİNDEKİLER…….....		II
ÖZET…….....		VI
ABSTRACT…….....		VII
ÇİZELGE LİSTESİ…….....		VIII
ŞEKİL LİSTESİ…….....		IX
KISALTMA VE SİMGELER……		XI
1.	**GİRİŞ**…….....	1
1.1.	Nanoteknoloji…. …….....	3
1.1.1.	Nanoteknolojinin Önemi ……...	5
1.1.2.	Nanomateryal…….....	7
1.1.3.	Nanoparçacıklar ……..……...	7
1.1.4	Nanoparçacıkların Önemi…….....	8
1.1.5.	Manyetik Nanoparçacıkların Önemi…….	8
1.1.6.	Nanoparçacıkların Üretim Yöntemleri …….....	9
1.1.6.1.	Ortak Çöktürme Yöntemi…….....	9
1.1.6.2.	Mikroemülsiyon…….	9
1.1.6.3.	Hidrotermal Sentez……	10
1.1.6.4.	Termal Parçalanma……	10
1.2.	Boyarmaddeler……..	10
1.2.1.	Tekstilde Kullanılan Boyarmaddeler ……	11
1.2.2.	Tekstilde Kullanılan Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması……...	11
1.2.2.1.	Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	12
	- Azo Boyarmaddeler:…….....	12
	- Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeler…….	12
	- Arilmetin Boyarmaddeler……	12
	- Aminoketon ve Hidroksiketon Boyarmaddeler…….……..	13
	- Ksanten Boyarmaddeler …….	13
1.2.2.2.	Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması…….	13
	- Suda Çözünen Boyarmaddeler…….	13
	- Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler……..……...	13
1.2.2.3.	Uygulama Metoduna Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması ……...	13
	- Anyonik Boyarmaddeler…….…….....	13

	- Katyonik Boyarmaddeler……..……..	14
1.2.2.4.	Uygulama Öncesi Kimyasal Reaksiyon Gerektiren Boyarmaddeler.....	14
1.2.2.5.	Özel Renklendirici Sınıflar……	14
1.2.3.	Reaktif Boyarmaddeler…….....	15
1.2.4.	Reactive Siyah 5 (RB5)…….	16
1.2.5.	Metanil Sarısı (MY)…..……	17
1.2.6.	Boyarmadde Giderim yöntemleri …….....	18
1.3.	Adsorpsiyon …….....	18
1.3.1.	Adsorpsiyon Türleri……..……	20
1.3.1.1.	Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)…….....	20
1.3.1.2.	Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)……	21
1.3.1.3.	İyonik (Değişim) Adsorpsiyon…….……....	22
1.3.2.	Adsorpsiyonun Kullanıldığı Yerler……..…….	22
1.3.3.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler ……..….....	23
1.3.3.1.	Adsorbanın Yüzey Alanı ……..…….	23
1.3.3.2.	Adsorbanın Gözenek Yapısı ……..……..……	23
1.3.3.3.	Adsorbatın Çözünürlüğü……	24
1.3.3.4.	Adsorbatın Molekül Büyüklüğü ……	24
1.3.3.5.	Adsorbatın İyon Yükü ……..	24
1.3.3.6.	Çözeltinin pH Değeri …….....	24
1.3.3.7.	Sıcaklık ……..…….....	24
1.3.3.8.	Basınç ……...……	24
1.3.4.	Adsorpsiyon İzotermleri……....	25
1.3.4.1.	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi ……....	25
1.3.4.2.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi …….	26
1.3.5.	Adsorpsiyon Kinetiği …….....	27
1.3.5.1.	Lagergren Kinetik Model ……....	27
1.3.5.2.	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model…….....	28
1.3.5.2.	Partikül İçi Difüzyon Modeli …….....	28
1.4.	Kitosan …….....	28
1.4.1.	Kitosanın Özellikleri…….....	30
1.4.1.1.	Kitosanın Deasetillenme Derecesi ……. …….	30
1.4.1.2.	Kitosanın Molekül Ağırlığı……	31
1.4.1.3.	Kitosanın Viskozitesi……..…….....	31
1.4.1.4.	Kitosanın Çözünürlüğü…….....	31

2.	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**.....	33
3.	**MATERYAL VE METOT**.....	37
3.1.	Materyal.....	37
3.1.1.	Deneyde Kullanılan Kimyasallar	37
3.1.2.	Cihazlar ve Gereçler	38
3.2.	Metot.....	38
3.2.1	Fe_3O_4 Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	39
3.2.2	Kitosan Jel Hazırlanması.....	40
3.2.3	Fe_3O_4 Nanopartiküllerin Kitosan ve Gluteraldehit ile Kaplanması.....	40
3.2.4	Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 Çözeltilerinin Hazırlanması	40
3.2.4.1.	Metanil Sarısı Çözeltisinin Hazırlanması.....	40
3.2.4.2.	Reaktif Siyah 5 Çözeltisinin Hazırlanması	41
3.2.5.	Analiz Yöntemleri.....	41
3.2.6	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	41
3.2.6.1	pH Etkisi.....	41
3.2.6.2	Başlangıç Derişim Etkisi.....	42
3.2.6.3.	Temas Süresi Etkisi.....	42
3.2.7.	GMCNs ve Fe_3O_4 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	42
3.2.7.1.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	42
3.2.7.2.	Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)	42
3.2.7.3.	Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM).....	42
3.2.7.4.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	43
3.2.7.5.	Dinamik Işık Saçılımı (DLS)	43
4.	**BULGULAR ve TARTIŞMA**.....	45
4.1.	Fe_3O_4 ve GMCNs Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	45
4.1.1.	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	45
4.1.2.	Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM).....	46
4.1.3.	Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM).....	47
4.1.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	47
4.1.5.	Dinamik Işık Saçılımı (DLS).....	48
4.2.	Metanil Sarısı, Reaktif Siyah 5 Ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah 5 Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları.....	48
4.2.1.	Başlangıç Derişminin Adsorpsiyona Etkisi.....	48
4.2.2.	pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi.....	49
4.2.3.	Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	50

4.2.4. GMCNs miktarının Adsorpsiyona Etkisi…….. 55
4.3. Adsorpsiyon İzoterm İncelemeleri…… 56
4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi ……..... 56
4.5. GMCNs'nin Yeniden Kullanılabilirliğinin incelenmesi…….. 57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER……. 59
6. KAYNAKLAR…… 63
ÖZGEÇMİŞ……... 71

ÖZET

MANYETİK NANO-BİOSORBENT İLE TEKLİ VE İKİLİ REAKTİF BOYAR MADDELERİN KARŞILAŞTIRMALI ADSORBSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kenan BOĞA

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2017

Gluteraldehit çapraz bağlı manyetik kitosan nanopartiküller (GMCNs) ile Metanil Sarısı (MY) ve Reaktif Siyah 5'in (RB5) tekli ve yarışmalı adsorpsiyon kapasiteleri çalışıldı. Çalışmalar boyunca, adsorpsiyonu etkileyen boya çözeltisinin konsantrasyonu, boya çözeltisinin pH'ı, GMCNs miktarı ve temas süresi gibi çeşitli temel faktörler izlenmiştir. Denge pH 3'te tek boyalar için 17 saatte ve ikili karışım için 3 saatte sağlandı. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pH 3 ve 30 ° C'de tekli boyalar için adsorpsiyon izotermleri Langmuir denklemine uygulanarak MY için 620 mg/g ve RB5 için 2549 mg/g olarak hesaplandı. İkinci dereceden kinetik model, tek bir boya ve ikili karışımın dinamik adsorpsiyon davranışı ile uyuşmaktadır. Dahası, partikül içi difüzyon modelinin GMCNs'ler üzerindeki yarışmalı adsorpsiyon analizi sonrasında, karışım çözeltilerinde (karışım RB5 ve MY) adsorpsiyon olayında RB5 boyasını MY boyasından daha fazla tercih etmiştir. Boyaların tekrar adsorbe edilebilmesi için GMCNs nanopartiküller bazik çözeltiler ile etkileştirildi ve daha sonra boya giderimi için GMCNs nanopartiküller 10 kez yeniden kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği, biyosorbent, manyetik ayırma

ABSTRACT

COMPARATIVE ADSORBTION OF MAGNETIC NANO-BIOSORBENT WITH SINGLE AND BINARY REACTIVE DYES

MSc THESIS

Kenan BOĞA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2017

The single and competitive adsorption capacities of Metanil Yellow (MY) and Reactive Black 5 (RB5) by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles (GMCNs) were studied. During the studies, various essential factors influencing the adsorption, like adsorbate concentration, pH of the dye solution, and contact time have been monitored. The equilibrium was achieved within 17 h for single dyes and 3 h for binary mixture at pH 3. The maximum adsorption capacities calculated by applying the Langmuir equation to single dye adsorption isotherms were 620 mg/g for MY and 2549 mg/g for RB5 at pH 3, 30 °C. The second-order kinetic model fits well with the dynamical adsorption behavior of a single dye and binary mixture. Moreover, competition adsorption through analysis of the intraparticle diffusion model apparently favored the RB5 dye more than the MY dye on the GMCNs in mixture solutions (mixture RB5 and MY). The GMCNs nanoparticles for the adsorption of the dyes were regenerated efficiently through the alkaline solution and were then reused 10 times for dye removal.

Key Words: Adsorption, adsorption kinetics, biosorbent, magnetic separation.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Elyaf cinsine göre kullanılan boyarmadde çeşitleri	14
Çizelge 1.1.	Elyaf cinsine göre kullanılan boyarmadde çeşitleri (devamı)	15
Çizelge 1.2.	Reaktif Siyah 5'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	17
Çizelge 1.3.	Metanil sarısı'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri	17
Çizelge 1.4.	Boya sınıflarına göre renk giderme metotları	18
Çizelge 1.5.	Farklı ara yüzeyler arasında meydana gelen adsorpsiyon türleri	20
Çizelge 1.6.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	22
Çizelge 1.7.	Kitosanın bazı fiziksel özelikleri	30
Çizelge 1.8.	Farklı asitlerdeki kitosanın çözünme durumları	32
Çizelge 4.1.	Metanil sarısı ve Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	51
Çizelge 4.2.	Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	57
Çizelge 4.3.	GMCNs üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri	58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Reactive Siyah 5'nin kimyasal yapısı	16
Şekil 1.2.	Metanil Sarısı'nın kimyasal yapısı	17
Şekil 1.3.	Adsorpsiyonun temel terimleri	19
Şekil 1.4.	Temsili olarak kimyasal adsorpsiyonun gösterimi	21
Şekil 1.5.	Temsili olarak fiziksel adsorpsiyonunun gösterimi	21
Şekil 1.6.	Kitosanın Yapısı	29
Şekil 3.1.	Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez mekanizması	39
Şekil 3.2.	Mıknatıs yardımıyla GMCNs nanopartiküllerin ayrılması	39
Şekil 3.3.	Fe_3O_4 nanoparçacıkların kitosan ve gluteraldehit ile kaplanması	40
Şekil 4.1.	GMCNs, GMCNs-MY ve GMCNs-RB5'in FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.2.	VSM analizi a) Fe_3O_4 nanoaprtiküller b) GMCNs nanoaprtiküller	46
Şekil 4.3.	GMCNs nanopartiküllere ait TEM görüntüsü	47
Şekil 4.4.	GMCNs nanopartiküllere ait SEM görüntüsü	47
Şekil 4.5.	Tanecik büyüklük dağılım grafiği A) Fe3O4 nanopartikül B) GMCNs nanopartikül	48
Şekil 4.6.	Farklı başlangıç derişimlerde Metanil sarısı ve Reaktif Siyah 5'in GMCNs üzerindeki adsorpsiyon	49
Şekil 4.7.	Metanil sarısı ve Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen pH değerlerine karşı grafiği	50
Şekil 4.8.	RB5'in adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	51
Şekil 4.9.	MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	52
Şekil 4.10.	0,665 mM RB5 ve MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	52
Şekil 4.11.	1,33 mM RB5 ve MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	53
Şekil 4.12.	Eşit mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	53
Şekil 4.13.	MY'nin iki kat mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	54
Şekil 4.14.	RB5'nin iki kat mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	54
Şekil 4.15.	RB5 adsorpsiyonuna GMCNs miktarının etkisi	55

Şekil 4.16. MY adsorpsiyonuna GMCNs miktarının etkisi 55
Şekil 4.17. GMCNs'nin tekrar kullanilabilirliği 58

KISALTMA VE SİMGELER

Fe_3O_4	: Manyetit
α-Fe_2O_3	: Maghemit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
RB5	: Reaktif Siyah 5
MY	: Metanil sarısı
nm	: Nanometre
m	: Metre
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
g	: Gram
mg	: Miligram
L	: Litre
^oC	: Santigrat
cm	: Santimetre
kcal	: Kilokalori
cm^3	: Santimetreküp
mm	: Milimetre
Ppm	: Milyonda Kısım
m^3	: Metreküp
pKa	: Asitlik Sabiti
E.N	: Erime Noktası
K.N	: Kaynama Noktası
mL	: Mililitre
Ppb	: Milyarda Kısım
UV	: Ultraviyole
US	: Ultrasonografik
GAC	: Granüler Aktif Karbon
kDa	: Kilodalton
DD	: Deasetillenme Derecesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MW	: Moleküler Ağırlığı
kJ	: Kilojoule
TOK	: Toplam Organik Karbon
IUPAC	: Uluslararası Temel Ve Uygulamalı Kimya Birliği
q_m	: Adsorbanın Maksimum Adsorplama Kapasitesi
q_e	: Adsorbentin Birim Kütlesi Başına Adsorplanan Madde Miktarı
C_e	: Çözeltide Adsorplanmadan Kalan Maddenin Derişimi
K_L	: Langmuir Adsorpsiyon Sabiti
K_F	: Adsorpsiyon Kapasitesiyle İlgili Freundlich Sabiti
n	: Adsorpsiyon Şiddetini Gösteren Freundlich Sabiti
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometrisi

CMNP	: Kitosan Kaplı Manyetik Nanopartikül
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
AOT	: Sodyum Bis- (2-Etil Heksil) Sülfosüksinat
MPa	: Megapascal
mmol	: Milimol
LMW	: Düşük Molekül Ağırlıklı
cps	: Viskozite Birimi
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
rpm	: Dakikada Dönüş Sayısı

1.GİRİŞ

Son zamanlarda su kirliliği ile ilgili çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Boyar maddeler su kaynaklarına verilmekte ve organik yük olarak sözü edilen kirliliklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Ancak su ortamlarında bu gibi maddelerin çok küçük konsantrasyonlarda bulunması bile estetik açıdan istenmeyen durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle boyar madde içeren endüstri atık sularından renk gideren prosesler, ekonomik açıdan önem kazanmaktadır.

Günümüz şartlarında boyar maddelerin uzaklaştırılması önemli oranda fiziksel ve kimyasal metotlarla gerçekleşmektedir. Fakat bu metotların maliyeti epeyceyüksektir.Ayrıca, ortaya çıkan büyük miktardaki atık önemli problemler yaratmaktadır.

Endüstriyel atıkların manyetik ayırma işlemi ile giderimi için süperparamanyetik demir oksit nanopartiküller kullanılmaktadır (Diallo 2005). Çünkü bu partiküller dış manyetik alan uygulandığı zaman hemen mıknatıslanmakta ve dış manyetik alan kaldırılması ile tekrar dağılmaktadır. Suyu kirleten maddelerin nanopartiküllerin yüzeyine tutturarak ayırma işlemi oldukça önemli olmuştur. Manyetik özellikleri nedeni ile maghemit (α-Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) nano boyutlu malzemelerin hazırlanarak manyetik ayırma işlemlerinde kullanılması teknolojik açıdan önemlidir (Zhao 1990). Manyetit nanopartiküllerin sentezi farklı yöntemlerle çalışılmıştır (Zhu 1999). Süperparamanyetik nanopartiküllerin sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biri, baz yardımıyla demir tuzlarının çöktürülmesi işlemidir (Xu 2004).

Endüstriyel işlemler sonucu atıkolarak oluşan suları akarsu, göl, deniz ya da diğer alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce çeşitli metotlarla arıtılması gerekmektedir. Dahası atık su yönetmeliklerine göre toksik maddeler ve inhibitörlerin belli oranlarda atık sulardan giderilmesi gerekmektedir. Aksi halde atık sular deşarj edildikleri ortamlarda sudaki oksijeni tüketmekte ve içerdiği toksik maddeler nedeniyle ortamdaki canlıların yaşamını tehlikeye sokmaktadır (Scmit 1981). Bir organik madde olan boyar maddeler, endüstriyel atık sularda bulunmaktadır. Tekstil endüstrisi yüksek oranlarda boyar madde içeren sektörlerden birisidir. Bu sektörde yaklaşık olarak 10.000 farklı boya ve pigment kullanılmaktadır. Dünya genelinde yıllık $7x10^5$ tonun üzerinde boya üretimi yapılmaktadır. Bu boyalar renk, organik madde ve sağlık bakımından tehlikeli maddeler

içerdiğinden dolayı çevre açısından önemli problemlere neden olmaktadır (Çalışkan 2002, Poon 1999).

Boyar maddeler kompleks yapıda ve biyolojik olarak düşük çökelme etkisine sahip olan polimerik maddelerdir. Boya sanayisinin yarısından fazlasında en az bir azo reaktif grubu içeren azo yapıdaki bileşikleriyle bir ya da daha fazla sayıda alkil sülfonat reaktif grubuna sahip 3000 değişik boya kullanılmaktadır (İnce 1999). Tekstil atık sularının rengi, kullanılan boyanın türüne bağlı olarak, atık suların şiddeti ve koyuluğu çeşitlilik gösterebilir. Tekstil atık sularının rengi günden güne veya gün içinde bile birkaç defa farklılık gösterebilmektedir. Çünkü boyama işleminde kullanılan boyar madde, tüketici ihtiyacına bağlı olarak sık sık değiştirilmektedir. Boyar maddelerin, bu şekilde sık sık değiştirilmesinin sonucu olarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerlerinde de değişiklik olmaktadır (Lin 1994).

Boyar maddeler asidik, bazik ve dispers olarak sınıflandırılmaktadır (Fu 2001). Asidik boyar maddeler tekstil, kağıt, deri, kozmetik, plastik ve eczacılık gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Gupta2009).

Tekstil atık sularından boyar maddelerin giderilmesi için geniş bir şekilde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin (adsorpsiyon, koagulasyon, çöktürme, membran filtrasyonu, ozonizasyon gibi) birçoğu kullanılmaktadır (Szyguła 2008; Hameed 2007). Fakat bu yöntemlerden hiçbiri yalnız başına atık sulardan boyar maddelerin giderilmesi için yeterli etkiye sahip değildir. Kullanılan yöntemler ile karşılaştırma yapıldığında adsorpsiyon, basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir (Gök 2010). Bu yöntem için parametrelerin en önemlisi kullanılacak olan adsorbent seçimidir. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırma işlemlerinde zeolit, bentonit, aktif karbon, kitosan, alginat, selüloz ve alüminyum oksit gibi maddeler adsorbent olarak kullanılmaktadır (Cardoso 2011).

Kitosan, kitin maddesinin deasetillenmesi ile elde edilmekte ve doğada selülozdan sonra en fazla bulunan katyonik bir biyopolimerdir (Chen 2014). Kitosanın, biyobozunur, biyouyumlu, jel oluşturabilme yeteneği, toksik etki göstermemesi, anti-mikrobiyal olması, ağır metal iyonları ile şelat oluşturması ve kimyasal modifikasyonunun kolaylığı gibi önemli avantajları vardır (Kyzas 2015). Ayrıca kitosanın birincil, ikincil hidroksil grupları ve reaktif olan yüksek amin gruplarınnı

varlığı nedeniyle atık sulardan organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılması için uygun bir materyaldir (Crini 2006).

Bu çalışmanın amacı çevremizde yer alan sularda hoş görüntü oluşturmayan ve birçok canlı türü için toksik etkiye sahip ve dahası öldürücü etkisi olan organik boyar maddelerden Reaktif Siyah 5 (RB5)-Metanil sarısı (MY) karışımının sulardan uzaklaştırılması için manyetik ayırma tekniğini kullanarak tekli ve ikili reaktif boyarmaddelerin karşılaştırmalı adsorbsiyonudur. Bu amaç için suda kirliliğe neden olan atık boyar madde karışımlarının, yüzeyine çapraz olarak bağlanan manyetik biyosorbent ile giderilmesi ve çapraz bağlanan manyetik kitosan nanopartiküllerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu çalışılacaktır.

1.1. Nanoteknoloji

Yunanca "cüce" anlamında kullanılan nano kelimesi fiziksel olarak bir büyüklüğün milyarda birini belirtmek için kullanılan bir önektir. Genel olarak metre ile beraber kullanılmaktadır. Nanometre birimi, metrenin milyarda biri ölçüsündeki uzunluğu ifade etmek için kullanılmaktadır. Nanopartikül (nanoparçacık) genel olarak 1 nm ve 100 nm arasında yer alan büyüklükleri belirtmek içinkullanılır. Nanoyapıdaki maddelerin uzunlukları yaklaşık olarak 10 ile 100 atom arasındaki ölçme sistemine (10^{-9} m) karşılık gelmektedir. İnsanın saç teli çapı ortalama yüzbin nanometreolduğu düşünüldüğünde nano boyuttaki yapıların ölçek küçüklüğü hakkındaki bilgi rahatça anlaşılmaktadır.

Nanoteknoloji; farklı alanlarda (fizik, kimya, biyoloji, elektronik, malzeme, uzay, endüstri ve mekanikgibi) kullanılmakta olan bir bilimdir. Nanoparçacıkların teknolojide kullanımı ilgili ilk çalışmaların başlaması 19.yy'da olmuştur (Trindade 2001).Büyük yapıda yer alan parçacıklardan daha küçük yapıdaki nano boyutlara doğru inildikçe parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Daha küçük boyuttaki alan/hacim oranının düşük olmasının bir sonucu olarak, yeni fiziksel özellikler ortaya çıkmaktadır (Parham 2009). Bu ortaya çıkan yeni fiziksel özellik, optik, elektronik ve mekaniközelliklerin farklılaşması "boyut etkisi" olarak adlandırılmaktadır (Hosokawa 2007). Kimyasal, elektronik, manyetik gibi davranışlar kuantum olaraktanımlanmaktadır (Qian 2004). Normal şartlarda seramik malzemesi kırılgan bir özelliğe sahiptir. Fakat bu malzemenin tanecikbüyüklüğü nanometre

boyutuna geldiğinde kolay bir şekilde deforme olupşekil alabilmektedir. Bu küçük boyutlarda yer alan parçacıklar geniş yüzeyalanları nedeniyle bir araya gelerek kolay bir şekilde çökerler. Bu durum nanoparçacıklar için dezavantajlıdır.

Nanoteknolojinin günümüzdeki amaçları (Bozkaya 2006);

- Nanometre ölçekli boyutta yer alan yapıların analiz edilmesi ve imalatı,
- Nanometre ölçeğindeki yapıların fiziksel olarak özelliklerini belirleme,
- Cihazların nano ölçekli olarak geliştirilmesi,
- Üstün kaliteye sahip materyal ve sistemlerin geliştirilmesi,
- Dayanıklı, hafif ve hızlı yapıların elde edilmesi
- Küçük boyut sayesinde malzeme ve enerjinin daha az kullanımı.

Nano ölçekteki malzeme olarak adlandırılan yapılar nanoparçacık, nano kristal, nanotüp, nano tel, nano çubuk ya da nano ince filmler gibi farklısınıflara ayrılmaktadır. Maddelerin belli boyut aralığında yapıların hacimsel olarak farklı yapıda olağandışı özellik ve işlevsellik sergilemeleri nedeniyle bu konu üzerine ilginin yoğunlaşması artmıştır.Nano yapılar, boyutları 100 nm'nin altında olan partiküller olarak tanımlanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı nano teknolojinin temelini nano boyutlu yapılar oluşturmaktadır. Bu partiküller genel olarak ticari satılan malzemelerden farklı ve üstün özelliklergöstermektedir. Örnek olarak demir grubunda yer alan kobalt metali nanopartikül yapısında,manyetik özellik, sinterlenme reaktifliği ve sertlik davanışlarında yüksek değerlergöstermektedir. Bu malzemelerin farklı davranış özelliklerinden dolayı yeni uygulama alanlarıbulmuşlardır. Nano boyutlu nikel tozları ise, son yıllarda yüksek performans ve düşük maliyetinden nedeniyle hibrid devreleri,çok katmanlı seramik kapasitörler ve pillerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Demirnanopartiküller farklı manyetik özelliklerine ek olarak olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Nano malzemelerinyüksek yüzey alan–hacim oranından dolayı diğer sektörlerede olduğu gibi kimya sektöründe de önemi artmıştır. Kimya sektöründe nano malzemeler katalizör olarak kullanılabilmektedir. Nano malzemelerin kullanıldığı diğer önemli alanlar ise manyetik akışkanlar vebiyomedikal sektörüdür (Mansoori 2005).

1.1.1. Nanoteknolojinin Önemi

Nanoteknolojinin önemi, atomik ve moleküller seviyede (1 ile 100 nm ölçeğinde) gelişmiş ve tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojiközelliklere sahip yapıların elde edilmesine olanak sağlamasından kaynaklanmaktadır.Teknik olarak bu durumu açıklamak gerekirse malzemenin özelliği ve cihazların çalışmakuralları, genellikle 100 nm'den daha büyük boyuttaki model ve teorileredayanmaktadır. Uzunluk olarak 100 nm'den küçük boyutlara indiği zaman genel olarak var olan model veteoriler ortaya çıkan yeni özellikteki malzemeyi aydınlatmakta yetersiz kalmaktadır.Bu yetersiz kalınan durumda nanoteknoloji devreye girmektedir. Nanoteknoloji sayesinde birçok iş kolu daha sağlam, kaliteli, uzunömürlü, ucuz, hafif ve küçük cihazlar üretme ve geliştirme eğilimindedirler. Bu eğilim mühendislik çalışmalarının temelini oluşturmakta ve minyatürizasyon olarak tanımlanmaktadır. Minyaturizasyon ile yalnızca kullanılan parçaların az yer kaplaması değil çok daha önemli sayılabilecek getirileri vardır.Bu üretimde aşamasında daha az malzeme, enerji, daha ucuz ve kolay nakliye,daha çok fonksiyon ve kullanım kolaylığı kendini göstermektedir.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren üstün kalite anlayışı geliştirilmiş ve birçok sanayide kullanılan müsamaha sürekliiyileştirilmiştir. Mikro teknoloji ürünü olan üretim araçları otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın bir kullanıma sahiptir.

Günümüzde nanoteknolojinin hayatımıza girmesiyle daha küçük yapıda yer alan üretim araçlarının kullanımı yaygınlaşmaktadır.Nanoteknoloji sayesinde bildiğimiz malzemelerinyeni özellikleri ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu temel bilimler ve ilgili alanlarda yer alan teknolojilerinhızla gelişmesine neden olmaktadır.

Bir cihazda kullanılan malzeme parçasının boyutu küçüldüğünde cihazın çalışması hızlanmakta veo malzemeye ait parçanın yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Nano boyutlarda yer alan bir yapıya eklenen her yeni atom fiziksel özelliklerde değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişiklik atomun cinsine, nanoyapının türüne ve geometrisine göre farklılık göstermektedir. Örneğin, nano yapıda yer alan malzemeniniletkenliği, o malzemenin yapısına tek bir atomun eklenmesiyle değişebilmektedir. Dahası, nanoboyutlardaki atomların arasındaki bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmektedir. Bu malzeme mekanik olarakgüçlenirken ya da zayıflarken, elektronik açıdan iletkenlik özelliği tamamıyla değişebilmektedir. Örnek

olarak, yarıiletken olarak bildiğimiz ve çağımızda önemli birmalzeme olan silisyumdan yapılmış bir tel nanometre boyuta yaklaştığında tel iletkenbir özellik kazanmaya başlar. Farklı olan bir diğer malzeme de karbon elementidir. Karbon atomunun yapıtaşınıoluşturduğu elmas kristali, tanımlanan en sert ve yalıtkan malzemedir.Kurşun kalemlerde kullanılan, iki boyutlu yapıya sahip olan düzlemsel grafit tabakaları ise karbonatomunun iletken ve yumuşak malzemesidir. Karbon atomları tek boyutta, çelikten çok daha yüksek bir çekme direncine sahip olan ve normal şartlarda iyi biriletken olan düzenli atom zincirlerini oluşturmaktadırlar. Teknolojideki gelişmeler nedeniyle yenitaleplere bu olağanüstü özellikler cevap verebilir. Bu durum malzemenin nanometre ölçeklerinde sentezlenmesini gündeme getirmiştir. Son zamanlarda nanometre boyutlu yapıların olağandışı özellikleri keşfedilmesine rağmen bu boyuttaki yapılar çokönceleri tahmin edilmekteydi. 1960'lı yıllara gelindiğinde Feynman, nano yapıların buyönünü belirterek bilim ile uğraşan insanların algılarını nanometre ölçeğindeki boyutlara çekmek içinçaba sarf etmiştir. 1980'li yıllara gelindiğinde Nobel Fizik Ödüllerine konu olanbilimsel çalışmalar sayesinde hem nanometre boyutlarında gizli olan yeni davranışları ortayaçıkarmış, hem de atomu istediğimiz yere taşımaya imkan verecekyeni fikirlere ışık tutmuştur (Köse 2013).

Önce Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ve daha sonra Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)'nun keşfi, yapının yüzeyinde bulunan atomlar vemoleküllerin izlenmesine, atomik seviyede tepkimelerin gözlenmesine imkântanımaktadır. Eigler yapının yüzeyinde bulunan bir atomun taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ucuyla farklı bir yere nasıltaşınabileceğini, uç ile yüzey arasında yer alan atomu isteğe bağlı olarak hareketi sonucunda akımın şiddetini ne biçimdeayarlayan atom-anahtarı yapılabileceğini belirtmiştir. Böylelikle 20. yüzyılınson çeyreğine geldiğimizde, doğada var olmayan yeni nano boyutlu yapıların atomsal seviyede tasarlanması vesentezlenmesi dönemi başlamıştır. Son 60 yıl içinde insanlık metre-milimetre boyutlarında yer alan malzemeyi yüksek sıcaklıkta bulunan kalıplara döken, kesici takımlarla işleyen veyadöverek malzemeye şekil veren imalat teknolojisinden, atomsal seviyede malzeme tasarlayanyeni moleküllerin oluşturulmasına yönelik bir imalat metoduna geçerek nano teknolojiyletanışmıştır.

Nano boyutlarda malzeme tasarlayarak üretmeyi hedef alan nano teknoloji, yeni metotlarla malzemelerden makine veya araç üretmeyi amaçlamaktadır. Nano boyutlu yapı teknolojisinde kullanılan metotlar, mevcut olan metotlardan çok daha farklı olabilmektedir. Nanoteknoloji yardımıyla 1 ile 100 nm aralığında bilinmeyen özelliklere sahip olan fonksiyonel malzemelerin, devrelerin vesistemlerin oluşturulması yapılabilmektedir.Bu teknoloji ile üretilen ve yaygın olarak kullanılan malzemeler arasında nano kristaller, optikbariyerler, sert kaplamalar, yüksek opto-elektronik, reaktivite ve kimyasal özellik gösteren biyodedektörler, lazerler, ilaç salınım sistemleri, karbon nanotüpler, nano katalizörler, çipler, nano boyutlu güçlendirilmişmalzemeler, bilgi kayıt tabakaları, molekülerelekler ve yüksek sertliğe sahip olan keski aletleri örnek verilebilir (Uçan 2015).

1.1.2. Nanomateryal

Nanomateryal, 100 nm ölçeğinin altında bir boyut içeren materyallerdir.Boyutların önem derecesine göre, kendi kütle materyalleri ile karşılaştırıldığında bu boyuttaki yapılar eşsizfiziksel özellikler göstermektedirler. Optik deneme sırasında materyalin içerik değişimi, dayanıklılığı, rengi, termaltutumu, iletkenliği, katalitik aktivite ve çözünürlüğünde değişimlere neden olabilir(Alagarasi 2011) .

1.1.3. Nanoparçacıklar

Özel alanlar için uygun özelliklere sahip kimyasal malzeme üretimi, yeni teknolojilerin gelişimi için oldukça önemlidir. Bu yapıda yer alan malzemelerin üretimi sadece kullanılmamış bir madde üretmek değil aynı zamanda kullanılan maddenin modifiye edilmesi şeklinde yapılabilmektedir. Bu amaç doğrultusunda kimyacılar ve malzeme mühendisleri bilinen malzemeleri modifiye ederek veya yeni bir molekül sentezleyerek yaşadığımız çağa gelene kadar farklı yapıda plastik, patlayıcı, ilaç, yüzey aktif madde, metal, metal alaşımları ve seramik gibi hayatımızın vazgeçilmez malzemelerini üretmişlerdir. Özellikle iyi bilinen maddelerin son dönemlerde nano partikül haline indirgenmesi, istenilen özellikte kimyasal bileşimli malzeme üretimine olan ilgi giderek atmaktadır. Bu durumun temel nedeni belirli boyut

aralığında yer alan maddelerin hacimsel yapılardan farklı olarak sıradışı özellik ve işlevsellik göstermeleridir.

1.1.4. Nanoparçacıkların Önemi

Bir malzemenin yığın hali (yoğun katı hali), nano parçacık hali ise 1-100 nm aralığında bir boyutaindirgenmesi ile elde edilen halidir. Malzemenin yapısı yığın boyutlu halden nanoboyut haline geldiğinde; bu durumda meydana gelen değişimler üç ana başlıkta belirtilebilir.

(1). Malzemenin yüzey büyüklüğünün değişimi nedeniyle fiziksel ve kimyasal olarak yeni özellikler oluşmaktadır. Malzemenin boyutu ne kadar küçük ise yüzey etkileşmesi okadar artmakta ve partiküllerin yüzeyleri arasında yer alan molekül sayısı ve yüzey gerilimi artmaktadır.

(2). Malzemenin yapısı boyut olarak belirli büyüklüğe ulaştığı zaman, alışılmış durumundan farklı elektronik,manyetik özellik, partikül boyutuna bağlı renk ve hücre içine yeni bir bileşeneklenebilmesi gibi pek çok özellik ortaya çıkmaktadır.

(3). Yapının küçüklüğünden kaynaklı mesafeler az olacağından dolayı özel olarak tasarlanan sistemlerde meydana getirilen süreçlerin karmaşıklığı ve hızında,önemli ölçüde bir artış olacaktır (Uçan 2015).

1.1.5.Manyetik Nanoparçacıkların Önemi

Makro boyut olarak davranış gösteren malzemeler nano boyuta dönüşüp onungibi davranmaya başadığında; bu yapılar arasında dönüşümden kaynaklı değişimler üç ana başlıkta belirtilebilir.

1. Boyut büyüklüğündeki değişim ile malzemenin yapısında yeni özellikler oluşmaktadır. Malzemene kadar küçük boyutta olursa, etkileşim yüzeyi o kadar artış göstermekte ve partikül yüzeyleri arasında yer alan molekül sayısı, yüzey gerilimi ve elektromanyetik kuantum etkileşim artmaktadır. Malzeme yapısında yer alan elektronlar dalga özelliği göstermektedir. Ayrıcabunlar şekil ve hacim gibi değişimlerden etkilenmektedir. Bu durumun sonucu olarak, 50 nm altına inildikçe malzemenin

yapısında kuantlaşmış özellikler etkin hale gelmektedir. Eğer malzemenin boyut yapısı 10 nm altında ise bu özellikler oda sıcaklığında bile fark edilebilmektedir.

2. Malzeme yapısı belirli bir büyüklüğe ulaşırsa, alışılmış özelliklerin dışında elektronik ve manyetik özellikleri, partikül boyutuna bağlı renk, hücre içine yapay bileşen yerleştirebilme gibi yeni durum gerçekleşebilmektedir.

3. Özel sistemlerdeki işlemlerin hızı ve karmaşıklığında gözle görülür bir artış olmaktadır. Çünkü yapı küçüldüğü zaman mesafelerin azalmasına bağlı olarak işlemin yapılma zamanı değişecek ve kısa zaman ölçekleri sebebiyle etkilerin spektrumunda artış olacaktır (Arruebo 2007).

1.1.6. Nanoparçacıkların Üretim Yöntemleri

Manyetik partiküllerin sentezlenmesi için birçok yöntem geliştirilmiş ve bu yöntemler ihtiyaca göre seçilmektedir (Güven 2005). Nano boyutlu yapı toz, sıvı, ince film, salkım, makro molekül gibi fazlarda sentezlenebilir. Bunun yanında sentezlenmiş olan malzeme homojen boyutta, kararlı yapıda, sentezin süre ve boyutuna bağlı olan metotlar vardır. Bu metotlardan en çok kullanılanlar aşağıdaki gibidir:

- Ortak çöktürme
- Mikroemülsüyon
- Hidrotermal sentez
- Termal parçalanma

1.1.6.1. Ortak Çöktürme Yöntemi

Bazik ortamda Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları uygun oranlarda güçlü karıştırıcı altında karıştırılarak çöktürülür. Bu metotla elde edilen partiküllerin boyutları, Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı, ortamın pH'ı, iyonik şiddet, karıştırma hızı, sıcaklık, kullanılan baz maddesi ve ortamın niceliğinden etkilenmektedir. Bu yöntem ile partikül sentezi hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir.

1.1.6.2. Mikroemilsüyon

Mikroemülsiyon nanopartiküllerin oluşum formunda nanoreaktör olarak görev almaktadır. Misel oluşum ile sıvı iki fazın kararlılığı sağlanmış olunur. Yağın içinde su

mikroemülsiyon durumunda damlacıklar yüzey aktif madde tarafından sarılıp sıvı içine dağılmış olurlar. Partiküller misel içinde büyütülmekte ve aseton, etil alkol gibi çözücüler eklenerek çöktürülmektedir. Oluşturulan misellerin boyutları su ve yüzey aktif maddenin molar oranına bağlı olarak değişmektedir (Vidal-Vidal 2006).

1.1.6.3. Hidrotermal Sentez

Bu yöntem ile nanopartikül sentezinde $FeCl_3$, etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol iyice karıştırılıp basınçlı kaplara konulmakta ve sentez reaksiyonu 20 ºC'de 8-72 saat arasında gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem sonucunda 200-800 nm aralığında monodispers nanopartiküller elde edilmektedir. Bu sentez yönteminde etilen glikol yüksek kaynama noktasına sahip çözücü olarak kullanılmakta ve polietilen glikol de yüzey aktif madde olarak görev yapmaktadır. Sodyum asetat ise nanopartiküllerin çevresini yükle yüklemekte olup elektrostatik itme sağlamakta ve partiküllerin birleşmesini engelleyici olarak kullanılmaktadır.

1.1.6.4. Termal Parçalanma

Bu yöntem organik bazlıdır. Kısacası bu yöntemde demir-oleat kompleksleri kaynama noktası yüksek olan organik çözücülerde oleik asittin varlığında kaynatılarak karıştırılmaktadır. Termal yolla kompleks parçalanmaktadır. Bu sırada demir açığa çıkmakta ortamda yer alan oksijen varlığında manyetite dönüşmekte ve ortamdaki yüzey aktif madde sebebiyle çok fazla büyümeden kalmaktadır. Bu yöntem sonucunda oluşturulan nanopartiküller çok iyi monodisperstir. Oluşan nanopartiküller kloroform ve hekzan gibi organik çözücülerde çok iyi dağılmaktadırlar. Nanopartiküllerin boyutu sıcaklık ve kaynama süresine bağlı olarak 5-22 nm arasında değişmektedir (Tartaj 2005).

1.2. Boyarmaddeler

Bir cisme ilgisi olan ya da uygun tepkime maddeleri yardımıyla beraber işleme sokulduklarında cisimlere renk özelliği kazandıran kimyasal yapılara boyarmadde denir. Fakat renkli olan ya da her renk veren madde boyarmadde değildir. Genel olarak boyarmadde, kimyasal ya da fiziksel olarak cismin yüzeyi ile reaksiyon vermektedir. Cismin boyanan yüzeyi fiziksel işlemlerin uygulanmasıyla eski haline dönmemektedir (Çelikpaça 2003).

Bir bileşik için renklilik, molekülün yapısında bulundurmuş olduğu zayıf asidik ya da zayıf bazik durumdaki hidroksil (-OH), amino (-NH2) gibi gruplar ve doymamış durumda bulunan nitrozo (-N=O), nitro (-NO2), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi grupların varlığındanileri gelmektedir (Gupta 2009). Tek başlarına renksiz olan bu yapılar mor ışınların absorbe edilmesi sonucu aktifleşmektedirler. İnsan gözü tarafından bu yapıların fark edebilmesi için, elektromanyetik spektrumda mor ötesi ışın bölgesinde olan absorbsiyonun, spektrumda görünür bölgede yer alması için yapıya belirli grupların eklenmesi gerekmektedir. Doymamış karakterde yer alan bu belirli gruplara renk verici manasına gelen "kromofor" denilmektedir. Boyarmaddenin yapısında olan ve aromatik halkalı renk verici içeren bileşiklere ise "kromojen" denilmektedir (Salleh 2011). Genel olarak bu yapıda yer alan maddelerin renkleri soluk olduğundan elektron verici "oksokrom" olarak adlandırılan birinci dereceden hidroksil (-OH), amin (-NH), karboksil (-COOH), sülfo (-NHS) gibi bileşenler ve "antioksokrom" denilen ikinci dereceden karbonil (-C=O) ve nitrozo (-N=O) gibi bileşenlerin yapıya bağlanması sonucunda hem renkli bileşik afinite kazanmakta hem de renk koyulaşarak boyarmadde niteliği kazanmaktadır (Yakartepe 1998).

1.2.1. Tekstilde Kullanılan Boyarmaddeler

Tekstil sanayisinde kullanılan boyaların büyük bir kısmı karışık polimer yapısına sahip, toksik maddeler olup, biyolojik arıtmaya karşı dirençlidir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler doğal kumaşlar (pamuk, keten, yün, ipek gibi) ile rayon elyaf, viskon, poliamid, poliakrillerin renklendirilmesi için kullanılmaktadır. Bir elyafın renklendirilmesi için uygun olan boyarmaddenin seçimi için en önemli parametre uygun elyaf rengi için hangi boyarmaddenin uygunluğunun belirlenmesidir. Bu durum için ise boyarmaddelerin sınıflandırılması önemli olmaktadır (Demirtaş 2013).

1.2.2. Tekstilde Kullanılan Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çok farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeleri organik ve inorganik olarak sınıflandırma en temel ayrım yöntemidir. Dokuma tekstil, kağıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerde kullanılan bu boyarmaddelerin doğal ve sentetik faklı birçok çeşidi bulunmaktadır. Organik yapılı boyarmaddeler petrokimyasal ürünlerden elde edilmektedir. Hidrokarbonlar kömür ve

petrol ürünlerinden ve hidrokarbonlardan ise farklı ara maddelerle boyarmaddeler üretilmektedir. İnorganik yapılı boyarmaddeler ise pigmentlerden üretilmektedir (Eren, 2002). Günümüzde kullanılmakta olan boyarmaddelerin birçoğu, petrol ya da kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan elde edilmektedir. Boyarmadde sınıflandırılmasında boyarmaddenin kimyasal yapısı, çözünürlüğü, boyama özelliği ve kullanım alanı gibi birçok faktör göz önüne alınmaktadır.

1.2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması:

- Azo Boyarmaddeler:

Organik yapılı boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturmaktadırlar. Büyük bir kısmı suda çözünmekle birlikte kükürt ve küp boyarmadde ile yapılan boyamalar haricinde diğer bütün boyama metotlarında kullanılmaktadırlar. Bu boyarmadde grubun karakterize edilmesi yapısında kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu olmaktadır. Moleküldeki azo grubu yapıda farklı sayıda olabilmektedir. Poliazo boyarmaddesi yapıdaki azo grubun üç ya da daha fazla sayıda içermesi ile adlandırılmaktadır. Çoğu boyarmaddenin temelini oluşturmakta olan azo boyarmaddeler için bu oran var olan boyarmaddelerin %70-80'ini içerecek kadardır (Demirtaş 2013,Başer 1990).

-Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarında nitro ya da nitrozo grubu içeren bu sınıf boyarmaddeler ile birlikte elektrodonör grup (-OH-, -NR2-) içermektedir. Tek başlarına nitrozo bileşikleri boyarmadde özelliği taşımamaktadır. Yün, ipek ve kağıt boyanmasında uygun olan nitro ve nitrozo grubu bileşikleri boyarmadde özelliğini ağır metallerin tuzları ile kompleks meydana getirerek yerine getirmektedir (Demirtaş 2013,Başer 1990).

-Arilmetin Boyarmaddeler

Genel olarak formülleri Ar-X=Ar yapısı şeklindedir. X'in yapısı -CH= ya da –N= biçiminde olabilmektedir. Bu grupta yer alan boyarmaddelerin elektrofil özellikleri nedeniyle karakteristik tepkimeleri sayısızdır. Bu grupta yer alan boyarmaddeler akrilik elyafı boyamada kullanılmaktadır (Demirtaş 2013).

-Aminoketon ve Hidroksiketon Boyarmaddeler

Bu iki grup boyarmadde birbirine çok benzemekte, karbonil kromofor grup olarak, oksokrom grup olarak da hidroksil, amino veya substitüe amino grubu içerir. Küp ve dispers boyarmaddeleri aminoketon boyarmadde içermektedir (Demirtaş 2013).

-Ksanten Boyarmaddeler

Genel olarak ksanten boyarmaddeler bazik boyarmaddelerdir. Bu boyarmadde grubunun çözeltileri güçlü floresans özellik göstermektedir. Ayrıca renkleri ise saf ve parlaktır (Başer 1990).

1.2.2.2.Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

- Suda Çözünen Boyarmaddeler

a) Anyonik yapıdaki boyarmaddeler
b) Katyonik yapıdaki boyarmaddeler
c) Noniyonik yapıdaki boyarmaddeler

- Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

1.2.2.3.Uygulama Metoduna Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

- Anyonik Boyarmaddeler

Bu boyarmadde grubu çözeltilerde ayrışarak negatif yüklü iyon vererek yün elyafı ve selülozu boyamak için kullanılmaktadır. Bu grupta yer alan boyarmaddeler kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır;

a) Asit boyarmaddeler
b) Direkt boyarmaddeler
c) Metal kompleks boyarmaddeleri
d) Reaktif boyarmaddeler

- Katyonik Boyarmaddeler

Katyon grubunu renkli kısımda taşımakta olan bu grup organik bazların hidroklorürleri şeklindedir. N ve S atomları pozitif yük taşıyıcı içermektedirler. Bu grupta yer alan boyarmaddeler suda kolay bir şekilde çözünmekte ve çözündükleri zaman suya pozitif yüklü iyon vermektedir. Bazik (proton alan) yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflerle reaksiyon vermektedirler. Büyük oranda poliakrilonitril, az da olsa yün ve pamuk elyafın boyanması işleminde kullanılmaktadırlar (Çelikpaça 2003, Doğan 2001).

1.2.2.4. Uygulama Öncesi Kimyasal Reaksiyon Gerektiren Boyarmaddeler

Bu grupta yer alan boyarmaddeler suda çözünmezler. Ancak uygun yöntemlerle ipliğe bağlanacak hale getirilirler. Alt grupları;

a) Küp boyarmaddeleri
b) Kükürt boyarmaddeleri

1.2.2.5. Özel Renklendirici Sınıflar

Boyama mekanizmaları kendilerine has olan boyarmaddelerdir. Alt grupları;

a) Dispers boyarmaddeler
b) Solvent boyarmadder
c) Pigmentler

Çeşitli elyafların hangi tür boyarmaddelerle boyanabileceği Çizelge1.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Elyaf cinsine göre kullanılan boyarmadde çeşitleri

Elyaf Cinsi	Kullanılan Boyarmaddeler
Pamuk	Reaktif, direkt, küp, kükürt, pigment
Asetat	Dispers, metal kompleks, küp
Keten	Reaktif, küp
Yün	Asit, metal kompleks
Viskon	Reaktif, direkt

Çizelge1.1. Elyaf cinsine göre kullanılan boyarmadde çeşitleri (devamı)

Elyaf Cinsi	Kullanılan Boyarmaddeler
İpek	Asit, metal kompleks, reaktif, direkt
Poliakrilnitril	Dispers, metal kompleks, pigment
Poliamid	Asit, metal kompleks, dispers, pigment
Poliester	Dispers, küp, pigment

1.2.3. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, uygun şartlarda elyafın yapısında yer alan fonksiyonel grup ile kimyasal tepkime sonucunda kovalent bağ oluşturma özelliği gösteren reaktif grupların varlığından dolayı suda çözünebilmesi yüksek olan anyonik yapıdaki boyarmaddelerdir (Gupta 2009). Reaktif boyarmaddelerin tümünde yer alan ortak özellik tamamının renkli grup olan kromofor taşımasının yanında, reaktif bir grubun varlığı ve moleküle çözünürlük sağlayan bir grup içermesidir (Çelikpaça 2003, Doğan 2001). Bu boyarmaddeler selülozik elyafın baskı ve boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, bu boyarmaddeler son yıllarda geliştirilen yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılmaktadırlar.

Elyaf üzerine kuvvetle tutunmaları kovalent bağ sayesinde olmaktadır. Taneciklerin küçük yapıdaki özelliği nedeniyle hızlı bir biçimde elyafa nüfuz etmektedir. Reaktif boyarmaddelerin rengi çok parlak olduğundan dolayı spektrumdaki pikleri çok dar ve yüksektir. Mavi, kırmızı, oranj ve sarı renk elde etmek için çokça kullanılmaktadırlar. Bu boyarmaddelerin reaktif grupları ile selüloz substratı üzerinde yer alan ve iyonize olmuş hidroksil gruplar ile reaksiyona girmektedir (Mohan 2007).

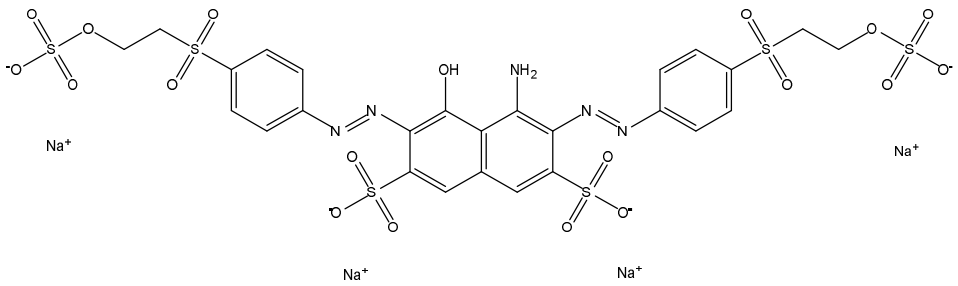
Reaktif boyarmaddeler; canlı parlak yapılıdır. Basit ve farklı uygulama tekniklerine uygunluğu reaktif grupların varlığındandır. Tekrar tekrar kullanılması mümkün olan boyarmaddelerdir. Boyama işlemi düzgün ve kolaydır. Bunlara ek olarak, merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemler sonucunda dayanıksız oldukları için iplik kumaşlarda boyama olarak kullanılamazlar. Reaktif boyarmaddelerin kullanılması sonucunda boyama ya da baskı sonrası işlemler maliyetli ve uzun zaman alıcıdır.

Türkiye'de en fazla kullanılan boyarmadde grubu reaktif boyarmaddelerdir. Reaktif boyarmaddelerin %80 kadarı pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Tezer 2002).

Yüksek ve düşük reaktif özelliğe sahip olmalarına göre reaktif boyarmaddeler, ikiye ayrılmaktadır. Diklorotriazin, vinilsülfon, difloroprimidin ve dikloroprimidin grubu içeren reaktif boyarmaddeler yüksek reaktifliğe sahiptir. Yüksek reaktif özelliğine sahip olduğu için sıcaklık artışı olmadan ve baz ilavesi gerekmeksizin reaksiyon oluşumu kolaydır. Reaksiyonda uygulanan sıcaklık 20-40 °C arasında değişmektedir. Bu boyarmaddelerin avantajları; daha az enerji ve kimyasal madde tüketimi, daha hızlı boyama, yüksek verim ve tekrarlana bilirlik gibi özelliklerdir. Monoklortriazin veya triklorprimidin grubu içeren boyarmaddeler ise Düşük reaktifliğe sahiptir. Boyama uygulamasında kullanılan sıcaklık 60-80°C arasındadır. Bu türlü boyarmaddelerin reaksiyon yetenekleri zayıf olduğundan sıcaklığın artırılması veya baz eklenmesiyle aktivite sağlanır. Çok düzgün boyamalar yüksek sıcaklık sonucu elde edilmektdir. Hidroliz riskinin az olması ve daha iyi nüfuz etmeleri bu boyarmaddelerin en büyük avantajlarıdır (Başer 1990).

1.2.4.Reaktif Siyah 5 (RB5)

Reaktif Siyah 5 (Begazol Siyah B, Remazol Siyah-B, Celmazol Siyah B, Cavalite Siyah B, Adizol Siyah B) yapısında yer alan iki tane N=N çift bağı nedeniyle di-azo boyarmadde sınıfında yer almaktadır. Yüksek reaktifliğe sahip olması yapısında bulunan vinilsülfon reaktif grubu nedeniyledir (Aksu 2010). Canlılar için zararlı etkisi atık sulara zehirli arilamin grubunun karışmasına neden olduğu içindir. Ağır metalleri yapısında içermez. Şekil 1.1.'de ReaktifSiyah 5'nin kimyasal yapısı verilmiştir. Ayrıca Çizelge 1.2.'de ise ReaktifSiyah 5'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri yer almaktadır.



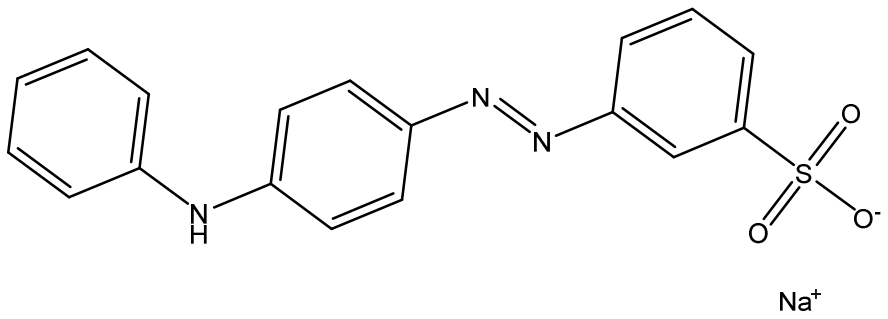
Şekil 1.1. ReaktifSiyah 5'in kimyasal yapısı

Çizelge1.2. ReaktifSiyah 5'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	**$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$**
Molekül ağırlığı	991.816 g/mol
Uv-vis Dalga boyu	598 nm
Sudaki Çözünürlüğü	>100 g/L (25°C)
Yoğunluğu	6.0 g/cm
Erime noktası	>300°C

1.2.5.Metanil Sarısı (MY)

Metanil sarısı (3-(4-Anilinophenylazo) benzenesulfonic acid sodium salt, Acid Yellow 36) yapısında yer alan iki tane N=N çift bağı nedeniyle di-azo boyarmadde sınıfında yer almaktadır. Asidik bir boyar madde olan metanil sarısı etkili bir renklendirme maddesi olarak ipek, kağıt, deri vb. maddeleri boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, birçok sanayinin atık sularında bulunabilir ve çevre için çok tehlikeli olabilmektedir. Şekil 1.2.'de metanil sarısı'nın kimyasal yapısı verilmiştir. Ayrıca Çizelge 1.3.'de ise Metanil Sarısı'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri yer almaktadır.



Şekil 1.2. Metanil Sarısı'nın kimyasal yapısı

Çizelge 1.3. Metanil sarısı'nın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	**$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$**
Molekül ağırlığı	375.391 g/mol
Uv-vis Dalga boyu	434 nm
Sudaki Çözünürlüğü	<100 g/L (25°C)
Yoğunluğu	2.35 g/cm
Erime noktası	>1000°C

1.2.6. Boyarmadde Giderim yöntemleri

Ülkemizde halen daha bir deşarj sınırı bulunmayan yalnız dünyada gelişmiş birçok ülkede denetlenen renk parametresinin giderilmesiyle ilgili çeşitli arıtma işlemleri yapılmakta ve bu konuda çok sayıda araştırma devam etmektedir. Adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal metotlar, membran, iyon değişimi, oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleri rengin giderilmesi uygulamasında üzerinde durulan arıtma yöntemleridir (Gönen 2006,Kocasoy1991).

Atıksuların alıcı ortama veya kanalizasyona deşarjında gelişmiş ülkelerde renk parametresine getirdiği sınırlamalar ve konvansiyonel parametrelerin sınır değerinin azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında renk giderimi bakımından yeni ve etkili yöntemlerin araştırılması yolunu açmıştır.Boyarmadde sınıflarına göre yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemleri Çizelge 1.4. gösterilmektedir (Correia ve ark.1994)

Çizelge 1.4. Boya sınıflarına göre renk giderme metotları (Correia ve ark.1994).

Sınıflama	Boyarmadde türü	Çözelti durumu	Teknoloji
Non- iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür	Negatif yükle Kolloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Asit Reaktif Direk Mordan Metal kompleks	Anyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon

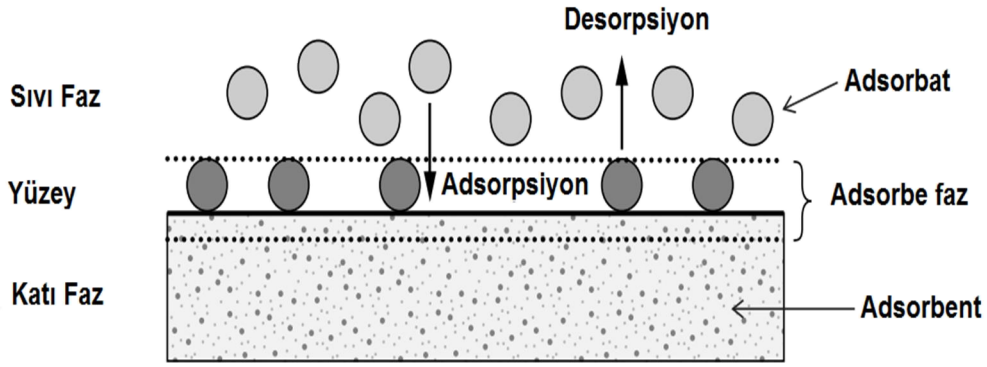
1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, maddeleri sıvı fazlardan (gazlar veya sıvılar) uzaklaştırmak için pratikte yaygın biçimde kullanılan bir faz transfer işlemidir. Ayrıca, doğal bir süreç olarak farklı çevrelerde gözlenebilir. Adsorpsiyon için en genel tanım ise bir sıvı veya

katı bir yüzey üzerinde bir sıvı fazından kimyasal türlerin zenginleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonun su arıtımında, birçok çözeltinin verimli bir şekilde uzaklaştırma işlemi olarak kullanılması kanıtlanmıştır. Burada, sulu çözeltiden molekül ya da iyonlar katı yüzeylerde adsorpsiyon işlemi ile uzaklaştırılır. Katı yüzeyler, özel elektronik ve uzaysal özelliklerinden dolayı komşu sulu fazdaki çözünen maddelerle etkileşime girebilen, enerji bakımından zengin aktif bölgeler ile karakterize edilmektedir. Aktif olan bölgeler farklı enerjilere sahiptir, yani başka bir ifade ile yüzey enerjik olarak heterojendir.

Adsorpsiyon teorisinde, Şekil 1.3'te gösterilen temel terimler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon için yüzey sağlayan katı materyal, adsorban olarak adlandırılmakta ve adsorbe edilecek türlere adsorbat denilmektedir. Sıvı fazın özelliklerini (örneğin konsantrasyon, sıcaklık, pH) değiştirerek, adsorbe edilen tür yüzeyden salınabilir ve sıvı faza geri aktarılabilir. Bu işlemintersi desorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, yüzey alanı adsorbentlerin anahtar parametresidir. İşlenmiş adsorbanlar, tipik olarak 102 ve 103 m^2/g aralığında bir yüzey alanları ile yüksek oranda gözenekli materyallerdir. Bu materyallerin gözenekliliği gözenek duvarları tarafından oluşturulan iç yüzey gibi geniş yüzeyler gerçekleştirerek sağlanmaktadır. Buna karşılık, dış yüzeyi genellikle 1 m^2/g altında ve bu nedenle az öneme sahiptir (Worch 2012).



Şekil 1.3. Adsorpsiyonun temel terimleri (Worch 2012)

Çizelge 1.5. Farklıara yüzeylerarasında meydana gelen adsorpsiyon türleri (Weber 1972)

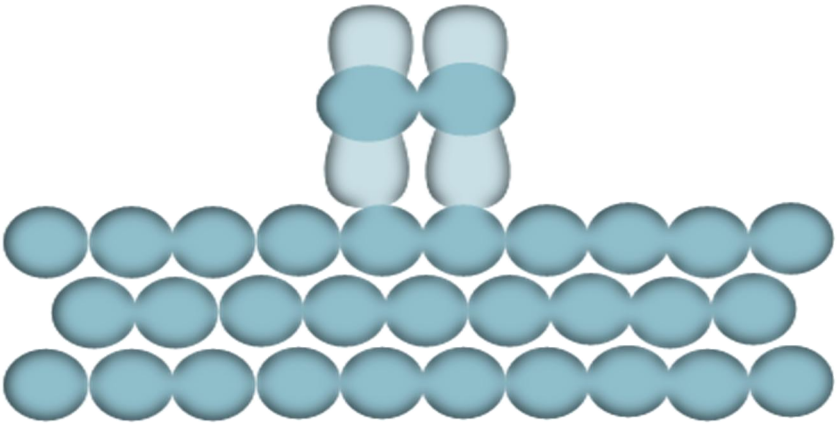
Ara yüzey	Farklı ara yüzeylerdemeydana gelen olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, kataliz
Katı–sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı koruma, minerallerin yüzdürülmesi
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

1.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorbat ve adsorbent yüzey molekülleri arasında mevcut çekim kuvvetlerinin doğasına bağlı olarak, adsorpsiyon işlemi üç başlık altında sınıflandırılır.

1.3.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

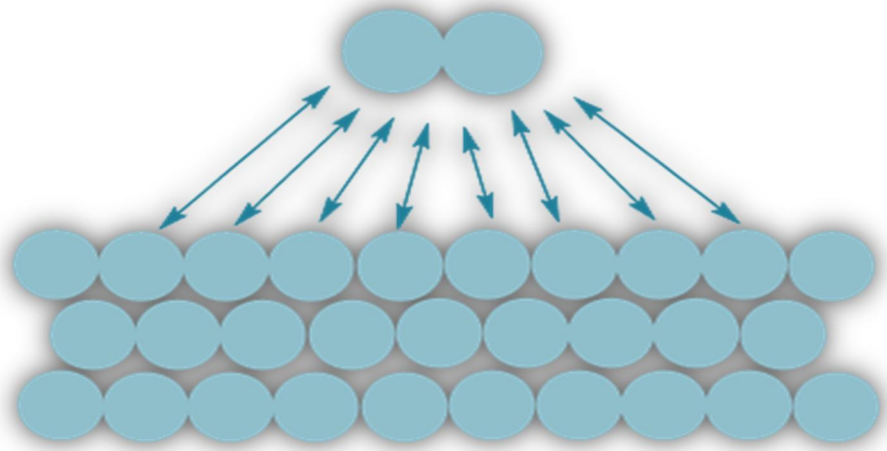
Kimyasal adsorpsiyon, yüzey bileşiğinin oluşmasını içermekte, yani adsorbe edilen molekül ve adsorban yüzeyi arasında kimyasal bağ oluşmaktadır. Bu yüzden kimyasal adsoprsiyon oldukça seçicidir. Seçici özelliğinden dolayı kimyasal absorpsiyonda bir katı tarafından yalnızca belirli bir molekül türünün adsorbe edildiği bulunmuştur. Başka bir ifadeyle, bu tür adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbentin kimyasal özelliklerine bağlıdır. Ayrıca, bu tür için adsorpsiyon ısısı 40 ile 400 KJ/Mol^{-1} arasındadır Fiziksel adsorpsiyonun aksine, tersinmezdir. Çoğu durumda, fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için sıcaklık arttıkça olay kimyasal adsorpsiyona dönüşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genel olarak aktif adsorpsiyon olarak adlandırılır (Yörükoğulları 1997, Sarıkaya 2000, Barrow 1996, Mayers 1999). Temsili olarak kimyasal adsorpsiyon Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Temsili olarak kimyasal adsorpsiyonunun gösterimi

1.3.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Bu tür adsorpsiyonlarda, adsorbat molekülleri zayıf çekim kuvvetleri ya da Van der Walls kuvvetleritarafından tutulan adsorpsiyon türüdür. Bu adsorpsiyon türü için adsoprsiyon ısısı 20 ila 40 KJ / Mol arasındadır.Sıcaklık yükselirse, gaz moleküllerinin kinetik enerjisi arttığıiçin bu moleküller adsorbentin yüzeyini terk eder. Bu yüzden, sıcaklık artışı adsorpsiyonun veriminidüşürür.Ayrıca, fiziksel adsorpsiyonda (adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında) denge tersinirdir ve hızlı bir şekilde oluşmaktadır.Fiziksel adsorpsiyon adsorbe edilen maddenin kimyasal doğasına bağlı değildir.Basıncın artmasıyla fiziksel adsorpsiyon artar.(Mustafaoğlu 2011). Temsili olarak fiziksel adsorpsiyon Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Temsili olarak fiziksel adsorpsiyonunun gösterimi

Çizelge 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsoprsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Tüm katı madde yüzeylerinde meydana gelir	Bazı katı madde yüzeylerinde meydana gelir
Çekim kuvvetleri Van der Wals kuvvetleridir	Çekim kuvvetleri Kimyasal bağ kuvvetleridir
Çok hızlı olarak değişmektedir	Sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir
Tepkimeleri genelde geri dönüşümlüdür	Tepkimeleri genelde geri dönüşümsüzdür
Reaksiyon birden çok basamakta gerçekleşir	Reaksiyon tek basamakta gerçekleşir
Sıcaklığın artmasına bağlı olarak adsorpsiyon azalmaktadır	Sıcaklığın artmasına bağlı olarak adsorpsiyonartmaktadır
Düşük sıcaklık koşullarında bile gerçekleşir	Yüksek sıcaklık koşullarında gerçekleşir
Adsorpsiyon entalpisi 20-40 Kj/mol arasındadır	Adsorpsiyon entalpisi 40-400 Kj/mol arasındadır

1.3.1.3. İyonik (Değişim) Adsorpsiyon

Yüzey ve seçili olan iyon arasında elektrostatik çekim kuvvetleriile olmaktadır. Burada adsorbent ile adsorbat yüzeyi arasında zıt elektrik yüklerine sahip maddelerin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.Elektrikçe zengin yüke sahip olan küçük çaptaki iyonlar ve diğer iyonlarınadsorbe olmaları daha iyidir(Noll 1992, Tok 2009).

1.3.2. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyon, içme sularının temizlenmesi ve atık su arıtımında önemli role sahip olup aşağıda yer alan amaçlar için kullanılmaktadır

- Rahatsızlık verentat ve kokuların giderimi sırasında,
- Biyolojik olarak arıtma sistemleri sonrasında meydana gelen insektisid, bakterisit ve bunun gibi pestisitler arıtılmadan tesisten çıkar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara bulaşmaması için üçüncül arıtma işlemi olarak kullanılır,
- Sudan küçük miktarlara sahip toksik bileşiklerin uzaklaştırılmasında,
- Deterjan gibi maddelerin kullanımı sonrasında suda meydana gelen kalıntıların giderilmesinde,
- Endüstriyel atıklarda kalıcı olarak bulunan organik yapılı maddelerin giderilmesi ve renklerinin uzaklaştırılmasında,
- Klor vetoplam organik karbon(TOK)oransal olarak azaltılması işleminde (Şengül ve Küçükgül 1990).

1.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminde etkiliolanetkenleraşağıda sıralanmıştır (Kayacan 2007).

- Adsorbanın yüzey alanı
- Adsorbanın gözenek büyüklüğü
- Adsorbatın çözünürlüğü
- Adsorbatın molekül büyüklüğü
- Çözeltinin pH değeri
- Sıcaklık
- Çözelti karışımları
- Basınç

1.3.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon işlemi bir yüzey olayı olduğu içinspesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Adsorplama olayında boyut olarak tanecikler küçüldüğünde, yüzey alanı genişlemekte ve yapıdakigözenek sayısı arttığındangenel olarak adsorpsiyon artmaktadır (Baran 2012).

1.3.3.2. Adsorbanın Gözenek Yapısı

Adsorpsiyon olayındaadsorbent üzerine adsorbatın alınması temel mantıktır. Adsorbanın gözenek yapısı arttığı zaman adsorbat molekülleri bu gözeneklere daha rahat tutunabilmektedir. Adsorban olarak kullanılan maddeleringözenek boyutları IUPAC tarafından üç sınıfa ayrılmıştır. Gözenek yarıçapı yapısına göre;

- Gözenek yarıçapı50 nm'den daha büyük olan maddeler makro,
- Gözenek yarıçapı2 ile 50 nm arasında olan maddeler mezo,
- Gözenek yarıçapı2 nm'den daha küçük olan maddeler mikro gözenekli olarak adlandırılmaktadır

Adsorpsiyon olayı sırasında kullandığımız madde makro gözenek yapısına sahip ise adsorbat molekülleri adsorbanın içine girmekte, mezo gözenekli madde kullanıyorsak adsorbat molekülleri adsorbanın daha iç bölgelerine ilerlemekteve mikro gözenek yapısına sahip madde kullanıyorsak genel olarak adsorbat moleküllerin tutunması olayı gerçekleşmektedir (Elmas 2014).

1.3.3.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında genel olarak adsorbat molekülünün sulu ortamda çözünmesinin kolay olması istenmektedir. Çözünme olayı hem iyonlaşma şeklinde meydana gelebilir hem de moleküler biçiminde meydana gelebilir. Fakat adsorpsiyon olayındakullanılacak adsorbatın iyonlaşarak çözünmesi önemlidir. Çünkü adsorban molekülünün aktif yüzeyi ile adsorbat molekülünün pozitif ve negatif yükü etkileşmektedir.

1.3.3.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon olayı için adsorbatın molekül kütlesi ne kadar küçük olursa adsorpsiyon olayı daha hızlı hızda gerçekleşmektedir.

1.3.3.5. Çözeltinin pH Değeri

Adsorpsiyon olayında hidroksil ve hidronyum iyonlarının varlığından dolayı bu iyonlarçözelti ortamında kuvvetli bir biçimde adsorbe olmaktadır. Bu yüzdençözelti ortamında yer alan diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir.

1.3.3.6. Sıcaklık

Genel olarak adsorpsiyon reksiyonlarıekzotermik olduğu için sıcaklık azaldığındaadsorplanma miktarı ve adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan dolayı sıcaklıkta meydana gelen büyük düşüşler bile adsorpsiyon olayını etkilememektedir (Gül 2001).

1.3.3.7. Basınç

Gaz adsorpsiyonu olayındaadsorpsiyon miktarı basıncınartmasınabağlı olarak orantılı bir şekilde artmaktadır.

1.3.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izoterminin analizi, adsorban yüzey ile adsorbat moleküllerinin nasıl etkileşime girdiğini belirtmek için çok önemlidir. Denge çalışmaları adsorbentin kapasitesini belirlemektedir. Ayrıca adsorbentlerin yüzey özellikleri ve afinite değerleri olan sabitler adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Denge verileri ile teorik veya pratik denklemler arasındaki ilişki adsorpsiyonun yorumlanması ve tahmin edilmesi açısından önemlidir (Lorenc-Grabowska 2007). Adsorpsiyon olayında çeşitli adsorpsiyon izotermleri araştırılmıştır (Foo ve Hameed 2010). Bunların arasında, Langmuir (Langmuir 1918) ve Freundlich (Freundlich 1906)modelleri, basitlik ve geniş konsantrasyonlarında deneysel sonuçları tanımlamalarından ötürü en yaygın olarak kullanılan izotermlerdir. Aynı zamanda, adsorpsiyon olayı sırasında hem çoklu hem de tekli desorbe edici iyonlar için yüzey heterojenitesinin etkisine izin vermektedirler (Altın ve ark., 1998, Vimonses 2011).

Aşağıdaen önemli adsorpsiyon izoterm modelleri sıralanmaktadır.

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1.3.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından, çözeltiden adsorpsiyon işleminin bir örneğinedayanan ve niteliğini kesin olarak belirlemek için alternatif türetilen bir izoterm denkliğidir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde;

• Adsorpsiyon yüzeyinde, hepsi aynı enerjiye sahip olan sabit sayıda kullanılabilen alan yer almaktadır.

• Adsorpsiyon tersine çevrilebilir.

• Tek tabaka adsorpsiyonu oluşur.

• Adsorbatlar arasında yan etkileşimler yoktur.

Langmuir adsorpsiyon izotermi,

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (1.3.4.1.1)$$

q_m: Maksimum adsorpsiyonu temsil eden Langmuir sabiti kapasitesi (m /g) yada (mol/g)

q_e :Dengedeki adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktar (mg/g) ve ya (mol/g)

C_e: Adsorbat sonrası çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L) yada (mol/L)

K_L: Ampirik Langmuir sabiti (L/mg) ve ya (L/mol) (Keleşoğlu 2007)

Gerekli olan düzeltmeleryapılıp denklem lineer hale getirilirdiğinde;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad (1.3.4.1.2)$$

Yukarıda yer alan denklem elde edilmektedir. Bu denklemde $\frac{1}{C_e}$ 'e karşı $\frac{1}{q_e}$ grafiğe geçirildiği zaman elde edilen doğrunun kayma değerinden qm bulunurve eğimden qm yardımı ile $K_L$değeri bulunmaktadır.

1.3.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1906 da Freundlich tarafından heterojen sistemleri ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan izotermdir. Ayrıca bu izoterm tek katmanlı oluşum ile sınırlı değildir: Freundlich izotermi aşağıda belirtildiği şekliyle ifade edilmektedir.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \qquad (1.3.4.2.1)$$

q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

K_F: Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n: Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir

Orta ve düşük konsantrasyon aralığında yer alan çözeltilerdebu eşitlik yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu eşitlikte yer alan K_F ve n sabitlerinin değeri sıcaklık, adsorban maddesi ve adsorbat maddesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. n sabiti 1 ile 10 arasında yer almalıdır. Eşitliğin lineer biçiminde ifade edilmesi aşağıda yer aldığı gibidir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (1.3.4.2.2)$$

Bu denkleme göre $\ln q_e$'ye karşı $\ln C_e$grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden ise K_F sabiti hesaplanır.

1.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin karakterize edilmesinde yani, adsorpsiyon olayı sırasında maddenin adsorban yüzeyine ne türlü bir işlem mekanizmasının rol oynadığını belirleyebilmek için farklı kinetik modeller öne sürülmektedir. Bu modeller,birinci

derecedenyalancı kinetik model, ikinci dereceden yalancı kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç başlık altındasıralanmaktadır(Baran 2012).

1.3.5.1. Lagergren Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilmiş olan yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki yer aldığı gibi ifade edilmektedir (Acemioğlu 2004).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \qquad (1.3.5.1.1)$$

Bu bağıntıda, qe denge halinde adsorplanan madde miktarı (mg/g), qtherhangi bir t anındaadsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hızsabiti (dk^{-1}) ve t ise temas süresidir.

log (qe-qt)'nin t'ye karşı grafiğinin eğimi yardımıyla hız sabiti k1 ve grafiğin kesim noktası yardımıyla teorik qe değeri hesaplanır.

1.3.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Y.S. Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki bağıntı gibi ifade edilmektedir (Ho 1999). Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \qquad (1.3.5.2.1)$$

Bu bağıntıda, qe denge anındaadsorplanan madde miktarı (mg/g), qtherhangi bir anda adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hızsabiti (g/mg. dk) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2.qe^2$ dir. t/qt'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktası yardımıyla hız sabiti k_2 ve teorikqe değerleri hesaplanır.

1.3.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

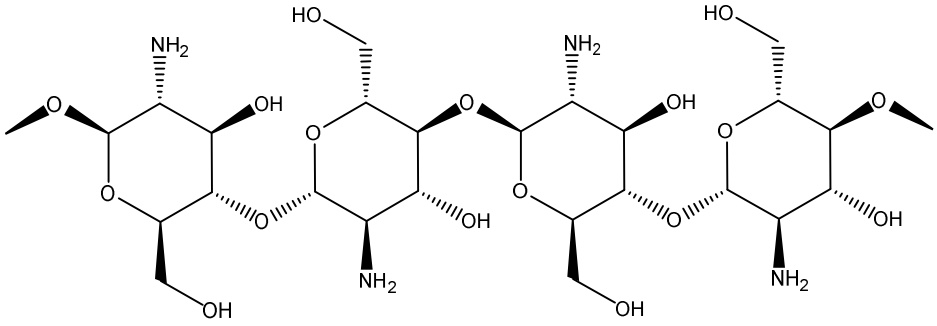
Weber ve Morris tarafından geliştirilmiş olan partikül içi difüzyon modeli aşağıda yer alan bağıntı gibi belirtilmektedir (Doğan 2003).

$$q_t = k_i.t^{1/2} + C \qquad (1.3.5.3.1)$$

Bu bağıntıda, $k_i$partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak2), C adsorbent ile adsorbat arasındaoluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. qt'nin $t^{1/2}$ 'ye karşıçizilen grafiği yardımı ile eğiminden hız sabiti $k_i$ve kesim noktası iseC hesaplanır.

1.4. Kitosan

Kitosan, genel olarak bazı mantar ve bakterilerin hücre duvarlarında, böcek, karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz canlılarında bulunan kitinin alkali ortamda kimyasal deasetillenmesi sonucu elde edilen katyonik yapılı bir biyopolimerdir. Kitosanın yapısı Şekil 1.6'de gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Kitosanın Yapısı

Doğada bulunan kitosan neredeyse tek katyonik polimer olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal modifikasyon neticesinde kitosana farklı fonksiyonel grupların bağlanması sonucunda katyonik, hidrofobik ve anyonik özelliklerin kontrolünü sağlamaktadır. Kitosanın molekül ağırlığı 50-2.000kiloDalton (kDa) ve deasetilleme derecesi ise %40-%100 aralığında yer almaktadır(Mourya and Inamdar 2008). Ayrıca kitosanın sınıflandırılması molekül ağırlığına göre yapılmaktadır. Kitosan yüksek, orta ve düşük molekül ağırlığına sahip olabilir.

Kitosanın, üç reaktif grubu vardır. Bu reaktif olan gruplar her tekrarlanan birimde birincil ve ikincil hidroksil grupları ile amin gruplarıdır. Bu grupların kolay bir biçimde modifikasyona uğrayabilmeleri nedeniyle kitosanın fiziksel, mekaniksel ve çözünürlük gibi özellikleri değişiklik göstermektedir (Furusaki 1996).

Kitosan asidik ortamda (pH<6.5) oldukça iyi çözünmesine rağmen suda çözünmemektedir. Fosforik, sülfürik, sitrik ve sebasik gibi asidik çözeltiler kitosan maddesi için iyi çözücü olarak kullanılamazlar. Ancak seyreltik olarak hazırlanan formik, sitrik ve asetik asit çözeltileri içinde kitosanın çözünürlüğü oldukça iyidir. Genel olarak asetik asit ve formik asit kitosanı çözmek için kullanılan standart çözücülerdir. Bazı durumlarda nitrik asit, hidroklorik asit, perklorik asit ve fosforik asit gibi seyreltik mineral asitler de kitosanı çözmek için kullanılmaktadır (Goosen 1997).

Kitosanın amin grubuna sahip olması onu selüloz ve kitinden farklı kılmaktadır. Yapıda amin grubunun varlığı nedeniyle çözünme sırasında kitosanın protonlanarak pozitif yüklü (katyonik) olmasını sağlamaktadır (Lee ve ark. 2004). Katyonik kitosan hidrofilik özellikte bir polimer olduğundan dolayı doğada bulunan diğer polimer maddelerden farklı özellik göstermektdir (Lopez-Leon ark. 2005). Kitosanın katyonik özelliği nedeniyle negatif yüke sahip polimer maddeler, makro moleküller ve polianyonik maddeler ile etkileşme girebilir.Kitosanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.7'de verilmiştir.

Çizelge 1.7. Kitosanın bazı fiziksel özelikleri

Özellik	**Değer**
Molekül ağırlığı	50-2000 kDa
Deasetillenme derecesi	%40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su bağlama kapasitesi	%450-1150
Yağ bağlama kapasitesi	%314-535
Yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm^3
Renk	Donuk sarı-beyaz
Çözünürlük (suda)	pH<6.5

1.4.1. Kitosanın Özellikleri

Kitosanın maddesinin özelliklerine etki eden faktörler kitosanın deasetillenme derecesi, molekül ağırlığı, viskozitesi ve çözünürlüğüdür.

1.4.1.1. Kitosanın Deasetillenme Derecesi

Kitosan ile kitinin yapıları arasındaki temel farklılığın nedeni asetil grubunun varlığıdır. Kitinin maddesinin yapısında yer alan aminoasetil grupları asetil grubunun uzaklaştırılma derecesi ‘‘Deasetillenme Derecesi (DD)’’ olarak belirtilmektedir. Kitinin yapısında yer alan asetil gruplarının uzaklaştırılmasından sonra yapının gruplarındasadeceamin grupları kalır. Deasetillenme derecesininfazla sayıda parametre üzerinde oldukça önemli bir etkisi vardır. Kitosan, % 60 ve üzeri gibi belirli bir derecede kitinin deasetillenmesi sonrasında üretilmektedir(Vilchez ve ark. 2005).

Kabuklu yapıdaki deniz canlılarının üretim metodu ve türü ile bağlantılı olarak deasetillenme derecesi, % 56- 99 arasında değişim göstermektedir. Kitin maddesinden farklı olarak kitosan maddesi iki büyük avantaja sahiptir. Birinci avantaj kitinin çözebilmesi için toksik özelliğe sahip olan dimetilasetamid velityum klorür gibi çözücüler kullanılmasına rağmen kitosan ise seyreltik olarak hazırlanan asetik asit çözeltisi içinde dahi kolay bir şekilde çözünebilmektedir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için kitosanın yapısında var olan serbest amin gruplarının varlığıdır (Knaul 1999).

1.4.1.2. Kitosanın Molekül Ağırlığı

Deasetillenme şartları (özellikle sıcaklık, zaman ve baz konsantrasyonu gibi)ile bağlantılı olarak kitosan ve kitinin molekül ağırlığı elde edilen maddeye değişiklik göstermektedir. Sentez aşaması sırasında ortamda çözünmüş olarak yer alan oksijenin varlığı nedeniyle kitosan parçalanmakta ve bu nedenden ötürükitosanın molekül ağırlığı düşmektedir. Kitosanın molekül ağırlığınaçok yüksek sıcaklıklar negatif etki etmektedir. HPLC’nin kullanılması sonucundakitosanın molekül ağırlık dağılımıelde edilmiştir (Wu 1988).Işık saçılımı yöntemi ile kitin ve kitosanın ortalama molekülağırlığı (MW)belirlenmiştir (Muzzarelli 1987). Kitosanın molekül ağırlığınıbelirleyabilmek içinbasit ve hızlı biryöntemviskometridir.

1.4.1.3. Kitosanın Viskozitesi

Kitosanın viskozitesini birçok faktör (deasetillenme derecesi, molekül ağırlık, iyonik kuvvet, pH ve sıcaklık gibi) etkilemektedir. Çoğu alanda viskozite karşımıza kitosanın uygulanabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak

çıkmaktadır. Kitosan için viskozite ve molekül ağırlığı bağlantılı kavramlardır. Kitosanın yüksek molekül ağırlığına sahip ise viskozitesi yüksektir. Aksine kitosan düşük molekül ağırlıklı ise viskozitesi daha düşüktür (Khan 2002).

1.4.1.4. Kitosanın Çözünürlüğü

Kitosanın maddesinin çözünürlüğü sıcaklık, çözünen maddenin konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi farklı parametrelerden etkilenmektedir. En az %75-80 deasetillenme derecesine sahip olan kitosanın çözünürlüğü iyi olarak tespit edilmiştir. Kitosanın katyonik yapıda olması nedeniylepH<6.5 ortamında yer alan çözeltilerde kolay bir şekilde çözünmektedir. Kitosan, seyreltik asit çözeltilerinde kolayca çözünebilirken birçok organik çözücüde çözünmemektedir. En çok pH 4'te yer alan %1'lik asetik asit çözeltisi çözücü olarak kullanılmaktadır. Kitosanın depolimerizasyonuna yüksek sıcaklıkta yer alan asetik asit çözeltileri neden olmaktadır. Kitosanın çözünürlük kararlılığı pH>7 durumunda zayıflamaktadır. Yüksek pH'larda çözünen kitosan jel oluşturmakta veya çökmektedir(Ertaş 2015, Tolaimate 2000).

Çizelge 1.8. Kitosanın farklı asitlerdeki çözünme durumu

KİTOSAN		
Çözünür	**Kısmen çözünür**	**Çözünmez**
Asetik asit	Hidroklorik asit	Sülfürik asit
Laktik asit	Nitrik asit	Fosforik asit
Formik asit	Perklorik asit	
Askorbik asit		
Oksalik asit		

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elvakel tarafından sulu çözeltilerden reaktif Siyah 5'in manyetik kitosan reçineleri kullanılarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Kitosan, manyetit varlığında glutaraldehid kullanılarak çapraz olarak bağlandı. Elde edilen reçine, sırasıyla, kitosan / amino reçinesi (R1) ve hem amin hem de kuaterner amonyum klorür kısımlarını (R2) taşıyan kitosanın üretilmesi için glisidil trimetilamonyum klorür tetraetilenpentamin ile kimyasal olarak modifiye edildi. Sulu çözeltilerden R1 ve R2 reçineleri kullanılarak Reaktif Siyah 5'in (RB5) alınması, kolon ve kesikli yöntemler kullanılarak incelendi. Reçineler 25 ° C'de R1 ve R2 reçineleri için sırasıyla 0.63 ve 0.78 mmol / g bir alım değeri olduğundan RB5'in adsorpsiyonu için yüksek afinite göstermektedir. Deneysel çalışmanın hem kinetik ve hem de termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Bu veriler, kendiliğinden bir endotermik sorpsiyon olduğunu belirtmekte ve kinetik olarak yalancı ikinci derece denkleme uymaktadır. Adsorbe edilen boya etkin bir şekilde incelenerek elüte edildi (Elwakell 2009).

Moura ve arkadaşları tarafından sulu çözeltilerden Reaktif Siyah 5'i uzaklaştırmak için farklı fiziksel formlara sahip olan kitosanın karşılaştırılması araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, kitosan tozunun (CP) ve kitosan filmlerin (CF) sulu çözeltilerden boyaları uzaklaştırmak için alternatif bir madde olduğunu fakat toz ve filmler boya uzaklaştırmada ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, CP ve CF tehlikeli bir tekstil atık boyası olan Reaktif Siyah 5'in (RB5) uzaklaştırılması için adsorbent olarak karşılaştırması yapılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan kitosan ürünleri farklı deasetilasyon dereceleri (% 65-% 95) ile üretildi. Adsorpsiyonun izotermleri ve kinetiği çeşitli pH, sıcaklık, karıştırma oranı ve deasetilasyon derecelerinde göre incelendi. Adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapıldı. CF ve CP'nin pH 4.0'de oda koşullarında deasetilasyon derecesi % 95 olan ürünü RB5'in % 99'undan fazlasını uzaklaştıran bir adsorbent olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm sonuçlarına göre Langmuir modeli, her iki adsorbent için de uygun bulunmuştur. Ama CP adsorpsiyon kapasitesi biraz daha yüksek bir değere sahiptir. Etkileşim analizleri sonucunda adsorbentler ile RB5 arasında elektrostatik etkileşimin meydana geldiğini göstermektedir. CF, adsorpsiyon-desorpsiyon esnasında sıvı fazdan kolayca ayrılmış ve bu adsorbentin üç defa tekrar kullanılabildiği tespit edilmiştir. Fakat yapılan

adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucuna göre CP tekrar tekrar kullanılamamaktadır (Mourave ark. 2016).

Gibbs ve arkadaşları tarafından Reaktif Siyah 5 Sorpsiyon İzotermleri ve Kinetiği Üzerine kitosan önprotonlamanın etkisi araştırılmıştır. Reaktif Siyah 5, polimerin protonlanmış amin gruplarına anyonik boya moleküllerinin elektrostatik olarak bağlanmasıyla asitli çözeltilerde kitosan üzerine etkili bir şekilde bağlanmaktadır. Sorpsiyon kapasitesi 750-1000 mg/g olarak elde edilmiştir. Boya çözeltisine kitosanın ilave edilmesi sonucunda çözeltinin pH'ı ve sorpsiyon verimliliğini etkilemektedir. pH'ın bu değişimini önlemek için, protonlanmış olan kitosanın hazırlanmasında kitosan sülfürik asit çözeltisinde şartlandırıldı. Bu önprotonlama işlemi sonucu olarak sorpsiyon özelliklerinde belirgin bir düşüş yaşanmıştır. Bu düşüş durumu, boyanın konsantrasyonuna, sorbent dozuna ve sorbentin parçacık boyutuna bağlıdır. Sorbentin partikül boyutu, sorbent dozu ve boya konsantrasyonu önemli ölçüde sorpsiyon izotermlerini ve kinetiğini etkilemektedir (Gibbsve ark. 2004).

Kim ve arkadaşları tarafından epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan da Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyon özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmada, epiklorohidrin ile çapraz bağlı kitosan da sulu çözeltiden Reaktif Siyah 5 uzaklaştırılması (RB 5) incelenmiştir. RB 5'in çapraz bağlı kitosandaki adsorpsiyonu kuvvetli bir şekilde pH'ya bağlı olarak bulunmuştur. RB 5'in çapraz bağlı kitosan üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklık ile artmakta ve bu da adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu belirtmektedir. Ayrıca termodinamik parametreler, yani Gibbs serbest enerji, entalpi ve RB 5 adsorpsiyon süreci için entropi hesaplanmıştır (Kimve ark. 2012).

Chen ve Chentarafından glutaraldehid çapraz bağlı kitosan ile sulu çözeltiden azo boyalar biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, homojen birleştirme reaksiyonu ve bir sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak çapraz bağlanmış olarak hazırlanan kitosan mikropartikülleri heterojen bağlama reaksiyonu ve sodyum hidroksit veya sodyum tripolifosfat solüsyonları kullanılarak hazırlanan mikropartikül ile RB5 ve 3R boyalarının uzaklaştırılmasında daha fazlan uzaklaştırmanın olduğu bulunmuştur. Yapılan deneysel sonuçlar sonrasında adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden denkleme uyduğunu göstermekte ve adsorpsiyon izoterme çalışmalarında ise Langmuir modeline daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Karışım çözeltisinde yer alan 3R ve RB5

varlığındaki rekabetten adsorpsiyon olayı etkilenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda çapraz bağlanmış olan kitosan tekrar takrar kullanılabilmektedir (Chen ve Chen 2009).

Chiou ve arkadaşları tarafından kimyasal olarak çapraz bağlı kitosan ile asit çözeltileri içinde Metanil sarısı ve RB15 boyalarının adsorpsiyon karşılaştırması çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmada anyonik yapıda yer alan boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip iyonik ve kimyasal olarak çapraz bağlanmış kitosan adsorbent olarak hazırlandı. Çapraz bağlı kitosan ile sulu çözeltilerden bir asit boyanın (MY, metanil sarı) ve bir reaktif boya (RB15, reaktif mavi 15) adsorpsiyon davranışını incelemek için deneyler uygulanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, pH 4 ve 30 °C'de MY boyası için 3.56 mmol g^{-1} (1334 mg g^{-1}) ve RB15 boya için 0.56 mmol g^{-1} (722 mg g^{-1}) olmuştur. Deneysel izoterm hesaplamalar sonucunda en iyi Langmuir modeli uygun olarak karşımıza çıkmaktadır. Kinetik çalışmalar sonucunda ise düşük konsantrasyonlu başlangıç boyası için birinci dereceden kinetik model uygun iken, ikinci dereceden kinetik model daha yüksek başlangıç boya konsantrasyonları için uygundur. Karışım çözeltisindeki karşılaştırma boyar maddelerinde çapraz bağlı kitosan maddesi MY boya maddesini tercih etmiştir (Chiou ve ark. 2006).

Tural ve arkadaşları tarafından çapraz bağlı manyetik biyosorbent ile sulu çözeltilerden tehlikeli azo boyası metanil sarısı uzaklaştırılmış; denge ve kinetik çalışmaları araştırılmıştır. Bu çalışmada, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış manyetik kitosan nanopartikülleri (GMCNs) hazırlanarak metanil sarısının (MY) adsorpsiyonu için mükemmel bir performans sergilediği gösterilmiştir. GMCNs'nin karakterizasyonu, Fourier dönüşümü infrared spektroskopi, geçirimli elektron mikroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, dinamik ışık saçılması ve titreşimli örnek manyetometri analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltiden GMCNs'nin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Çalışmalar boyunca, MY konsantrasyonu, adsorbent miktarı, çözeltinin pH değeri ve temas süresi gibi adsorpsiyonu etkileyen çeşitli temel faktörler incelenmiştir. pH 4'de 17 saatte dengeye ulaşıldı ve 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 625 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izoterm deneyleri sonucuna göre Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. MY adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları adsorpsiyon işleminin ikinci dereceden bir kinetik modeli izlediğini

göstermiştir. Ayrıca GMCNs'nin pH 10'da alkali boya çözeltisinde yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yeniden kullanılabilirlik için adsorpsiyon sonuçları, üç tekrar için sırasıyla 100, 93 ve % 65 olarak bulunmuştur (Tural ve ark. 2016).

Akıncı tarafından ikili boyar madde karışımlarının manyetik nanopartikül üzerinde adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, boyar madde ve ikili boyar madde karışımlarının adsorpsiyonunda manyetik nanopartiküller hazırlanarak kullanılmıştır. Metil mavisi ve Kongo kırmızısı boyar maddelerinin, hazırlanan adsorbentler üzerinde adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Boyar maddeler ve ikili boyar madde karışımlarının manyetik alana duyarlı adsorbent ile adsorpsiyonu için pH ve sıcaklık etkisiniaraştırmıştır. Ayrıca, termodinamik parametreleri de hesaplayarak, adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğu bulmuştur. Yapılan deneyler sonucuna göre, adsorpsiyon pH'a bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Adsorpsiyon yüzdesi pH'ın 7'den küçük olduğu durumlarda yüksek olarak gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneysel çalışmalara göre kil tarafından metil mavisi % 96 oranında ve Kongo kırmızısı ise % 53 oranında adsorbe edilmiştir. PVA-kil ve PVA-kil-Fe manyetik nanopartikülleri kullanılarak hazırlanan adsorbent maddeler ile yapılan adsorpsiyon deney çalışmalarında kongo kırmızısı için adsorpsiyon yüzdesi sırasıyla % 90 ve % 98 oranına yükseldiği görülmüştür. İkili karışım deneysel adsorpsiyon çalışmasında karışım çözeltisinde bulunan kongo kırmızısı boyar maddesinin adsorpsiyon yüzdesi artış göstermiştir. Hazırlanan adsorbentlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyon özellikleri Fourier dönüşümlü Infrared (FTIR) spektroskopisi, X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi cihazlar kullanılarak incelenmiştir. Dahası boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiği araştırılmış ve yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda, kongo kırmızısı boyar maddesinin manyetik alana duyarlı adsorbent üzerindeki adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece hız kinetiğine uyduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçlarına göre sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırmada manyetik nanopartiküller ile hazırlanan adsorbent maddelerin adsorplama kapasitesi oldukça yüksek olarak gözlemlenmiştir (Akıncı 2016).

3. MATERYAL ve METOT

3.1.Materyal

3.1.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalar sırasında Fluka, Sigma-Aldrich ve Merck marka kimyasal maddeler kullanılmakta ve ayrıca bu maddelerin saflaştırma işlemine gerek yoktur. Katı fazda bulunan Reaktif siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddeleri yardımıyla boyarmadde çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır.

Demir (II) Klorür Tetrahidrat ($FeCl_2.4H_2O$): Fe_3O_4nanopartikülsentezleme işleminde kullanılmıştır

Demir (III) Klorür Hekzahidrat ($FeCl_3.6H_2O$): Fe_3O_4nanopartikülsentezleme işleminde kullanılmıştır

Amonyak (NH_3): Fe_3O_4nanopartikülsentezlemede %25 oranında yer alan yapıdaki madde kullanılmıştır.

Reaktif Siyah 5 (RB 5 - $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$): Reaktif Siyah 5çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır.

Metanil Sarısı($C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$): Metanil Sarısı çözeltisi hazırlamada kullanılmaktadır.

Sodyum Hidroksit (NaOH): Deneysel işlemler sırasında çözeltilerin pH'ının ayarlanmasında kullanılmaktadır

Hidroklorik Asit (HCl): Deneysel işlemler sırasında çözeltilerin pH'ının ayarlanmasında kullanılmaktadır

AsetikAsit ($C_2H_4O_2$): Düşük molekül ağırlıklı kitosandan jel oluşturma sırasında kullanılmaktadır.

Düşük Molekül Ağırlıklı (LMW)Kitosan (M.A 70,000 cps): GMCNs nanopartiküllerin kaplanması işleminde kullanılmaktadır.

Gluteraldehit ($C_5H_8O_2$): GMCNs nanopartiküllerin kaplanması işleminde kullanılmaktadır.

3.1.2. Cihazlar ve Gereçler

TEM: Sentezlenen yapının aydınlatılmasında JEOL 2100 F markalı TEM cihazı kullanılmıştır.

VSM: Sentezlenen yapının aydınlatılmasında Quantum Design PPMS-9Tmarkalı VSM cihazı kullanılmıştır**.**

SEM: Sentezlenen yapının aydınlatılmasında QUANTA 400F markalı SEM cihazı kullanılmıştır.

FT-IR: Sentezlenen yapının aydınlatılmasında Perkin Elmer Mattson 1000markalı FT-IR cihazı kullanılmıştır.

DLS: Sentezlenen yapının parçacık boyutunun aydınlatmasında Mastersizer 2000 markalı cihaz kullanılmıştır.

Teraziler: Deneysel çalışmalarda hassas tartımlar almak için kullanılmıştır.

UV-Vis: Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan boyar maddelerin miktarını belirlemek için Agilent Carry 60 kullanılmıştır.

İnkübatör: Deneysel çalışmalarda çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır.

Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: Deneysel çalışmalar sırasında kullanılmaktadır

pH Metre: Deneysel çalışmalarda çözeltilerin pH'larını ayarlamak için kullanılmaktadır.

Liyofilizatör*:* Sentezlenen nanoparçacıkların kurutulmasında CHRIST Alpha 2-4 markalı cihaz kullanılmıştır.

3.2. Metot

Tez kapsamı içinde yapılmış olan çalışmalar;

- Fe_3O_4nanopartiküllerinsentezlenmesi

- Kitosan maddesinin deneysel çalışmalar için hazırlanması

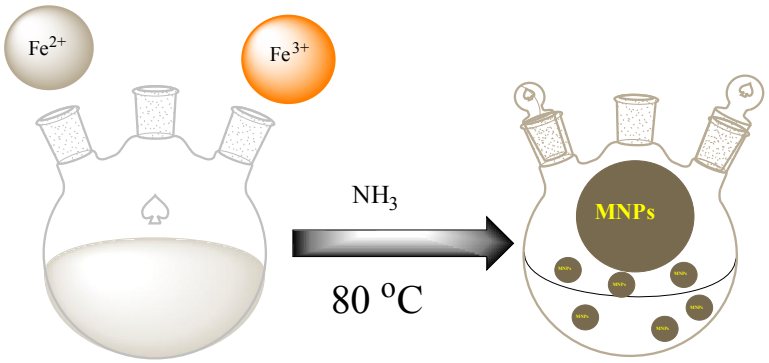
- Fe_3O_4nanopartiküllerinkitosan ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan gluteraldehit ile kaplanması

- Reaktif Siyah5 ve Metanil Sarısı boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması.

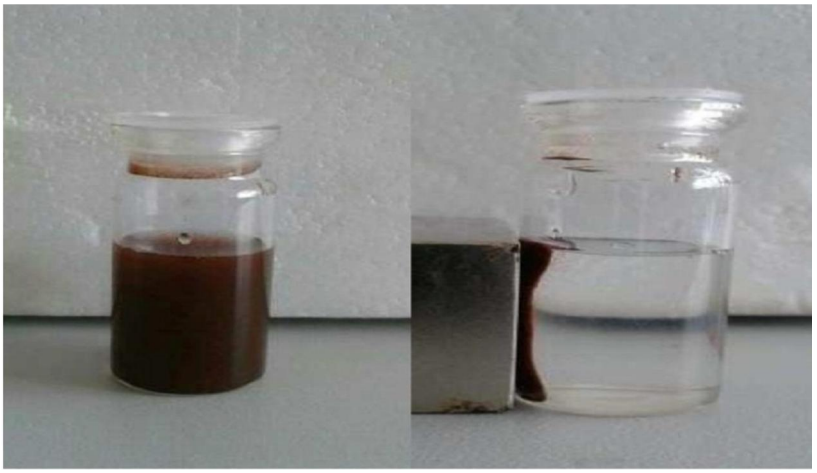
- Adsorpsiyon deneylerinin yapılması ve analiz çalışmaları,

3.2.1.Fe_3O_4Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Tez kapsamında Fe_3O_4nanopartikülleribirlikte çökme metoduna göre Fe^{3+}ve Fe^{2+} tuz karışımının kullanılması ile hazırlanmıştır (Tural 2016).40 mL oksijen içermeyen deiyonize suda 2.36 g $FeCl_3.6H_2O$ ve 0.86 g $FeCl_2.4H_2O$ tuzları 80 ^oC sıcaklık ve 1000 rpm de 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 5 ml amonyak (NH_3) bu çözelti üzerine eklenerek, siyah Fe_3O_4 nanopartikülleri oluşturulmuştur. 30 dakika daha 80 ^oC sıcaklığında argon gazı atmosferi altında karıştırılmıştır. 30 dakika sonra mıknatıs kullanılarak Fe_3O_4nanopartikülleriçözeltiden ayrılmıştır. Tepkimeye girmemiş partikülleri kimyasallardan arındırmak için sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküller deiyonize su kullanılarak yıkanmıştır.



Şekil 3.1. Fe_3O_4nanopertiküllerin sentez mekanizması



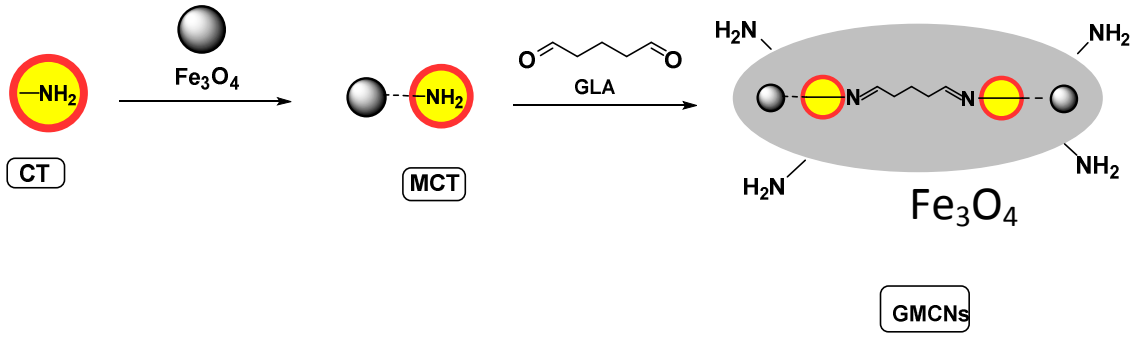
Şekil 3.2.Mıknatıs yardımıyla GMCNs nanopartiküllerin ayrılması

3.2.2.Kitosan Jel Hazırlanması

Kitosan jel çözeltisini hazırlamak için,hassas terazide 10 g kitosan tartılarak 1 L olarak hazırlanan ağırlıkça %1.5'likasetik asit çözeltisine eklenmiştir. Kitosan ve asetik asit manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kitosan jel hazırlanmıştır.

3.2.3. Fe_3O_4Nanopartiküllerin Kitosan ve Gluteraldehit ile Kaplanması

Fe_3O_4nanoparçacıkların 1 g'ı etanol ile yıkandı. Etanol ile yıkanmış olan Fe_3O_4 nanoparçacıkları 165 ml mineral yağ ve 2 ml tween-80 ile dağıtıldı. Kitosan jelden 75 ml alınarak bu çözeltiye 15 ml çapraz bağlayıcı gluteraldehit (25 v/v %) eklenerek oda sıcaklığında 4 saat boyunca inkübatörde çalkalanarak karıştırıldı.Karışımda reaksiyona girmeyen maddeler bir mıknatısla ayrıldıktan sonra adsorbent gluteraldehit çapraz bağlayıcı kitosan nanopartikül (GMCNs) elde edildi. Elde edilen GMCNs birkaç kez aseton ve sonrasında ise birkaç kez su ile yıkandı. GMCNs kurutularak deneylerde kullanıldı (Tural 2016).



Şekil 3.3. Fe_3O_4 nanopartiküllerin kitosan ve gluteraldehit ile kaplanması (Tural 2016)

3.2.4.Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 Çözeltilerinin Hazırlanması

3.2.4.1.Metanil Sarısı Çözeltisinin Hazırlanması

Metanil Sarısı çözeltisi için 1000 mg Metanil Sarısı tartılıp pH 3 asetat tamponunun 1 L'sinde hazırlanmıştır. Seyreltme yapılarak deneylerde kullanılacak derişimlerde Metanil Sarısı çözeltileri, stok çözeltiden elde edilmiştir.

3.2.4.2. Reaktif Siyah 5Çözeltisinin Hazırlanması

Reaktif Siyah5 çözeltisi için 2778 mg Reaktif Siyah 5tartılıp pH 3 asetat tamponunnun 1 L'sinde hazırlanmıştır. Seyreltme yapılarak deneylerde kullanılacak derişimlerde Reaktif Siyah 5 çözeltileri, stok çözeltiden elde edilmiştir.

3.2.5. Analiz Yöntemleri

Metanil Sarısı, Reaktif Siyah 5ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah5karışımı analizleri Agilent Carry 60 UV-Visspektrofotometrede1 mL'lik kuvars küvetlerde 434 ve 596nm'deokunarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan Metanil Sarısı, reaktif siyah 5ve Metanil Sarısı-reaktif Siyah5 karışımı ile yapılan adsorpsiyon deneysel çalışmalarda adsorpsiyon olayına etki eden çeşitli etkenler araştırılmıştır. Bu etkenler çözeltinin pH'ı, boyarmaddelerin başlangıç derişimi ve temas süresidir.

3.2.6.1.pH Etkisi

Metanil Sarısı, Reaktif Siyah 5ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah 5karışımına adsorpsiyonuna pH etkisi, farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Başlangıç derişimi Metanil Sarısı için 250 ppm, Reaktif Siyah 5 için 660 ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah 5karışımı için ise bu çözeltilerin eşit hacimde karışımı ile elde edilmiştir. Seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah5 çözeltilerinin pH'sı 3'e ayarlanmıştır. 25^{o}C, 250 mg/L derişimli Metanil Sarısı, 660 mg/LderişimliReaktifSiyah5 ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah5 çözeltilerden 50'er mL alınmıştır. Bu çözeltilerin pH'larının ayarlanması3 ile 10 aralığında yapılmıştır. pH çalışmaları için GMCNsnanopartikülden2.5'ermLalınarak 100 mL'lik erlenlere aktarılmıştır. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah5'ten50'er mL alınarak erlenlerde yer alan GMCNs üzerine ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler 24 saat süre zarfında 25 ^{O}C'ta200 rpm karıştırma hızındaki çalkalamalı inkübatörde çalkalanmaya bırakılmıştır. Adsorplanmadan kalan çözeltiler mıknatıs yardımıyla çöktürülüp analizleri yapılmıştır.Adsorpsiyon verimlerinin hesaplanması işlemlerinde elde edilen deneysel sonuçlar kullanılmıştır.

3.2.6.2. Başlangıç Derişim Etkisi

Stok çözeltilerinden 50'şer mL'lik çözeltiler MetanilSarısı ve Reaktif Siyah5 çözeltilerinden 67-130 mg/L aralığındaki değerlerden alınmıştır. GMCNs nanoparçacıklardan 2,5 mL'lik tartım alınarak erlenlere aktarılmıştır. Her bir hazırlanan erlene sırası ile 67-130 ppm derişim aralığında hazırlanmış olan çözeltilerden 50'şer mL eklenmiştir. 200 rpm'de çalkalamalı inkübatöre bırakılan çözeltiler;

17 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır.Mıknatıs yardımıyla GMCNs nanopartiküllerden adsorplanmayan çözeltiler ayrılmıştır. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah5 çözeltilerin spektrofotometrik olarak analizleri yapılmıştır. İzotermler için gerekli deneysel hesaplamalar elde edilen veriler kullanılarak yapılmıştır.

3.2.6.3. Temas Süresi Etkisi

Optimal pH'a ayarlanmış olan Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah5 çözeltileri (67 mg /L ve 130 mg /L) adsorbentin belirli miktarı ile (2,5 mL GMCNs) farklı zamanlarda (2-72 saat) oda sıcaklığında ve 200 rpm'de çalkalamalı inkübatördekarıştırılmıştır. Adsorplanmayan çözeltilerin spektrofotometrik analizleri yapılmıştır.

3.2.7. GMCNs ve Fe_3O_4NanopartiküllerinKarakterizasyonu

3.2.7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Gluteraldehit çapraz bağlayıcı kitosan nanopartikül (GMCNs), Metanil Sarısı GMCNs ve Reaktif Siyah5-GMCNs örnekleri için FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer Mattson 1000) ATR ile 450-4000 cm^{-1}aralığındaFT-IR spektrumları alınmıştır.

3.2.7.2. Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)

Oda sıcaklığında titreşimli örnek manyetometresi (Quantum Design PPMS-9T) ile (VSM)Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartiküllerin -80KOe ile +80 KOe arasında uygulanan manyetik alandaki mıknatıslanmaları ölçülmüştür.

3.2.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartikülleri sonikatörde aseton ile karıştırılarak dağıtılmıştır.Dağıtılarak elde edilen dispersiyonlar karbon kaplı farklı gridlere karbon kaplı farklı bakır gridlere damlatılarak oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, örneklerin TEM görüntüleri 80 kV' da alınarak durumuna bakılmıştır.

3.2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

GMCNs nanopartiküllerin SEM görüntüleri; FEI QUANTA 400 F Field Emission (ODTÜ Merkezi Laboratuvarı) cihazı ile alınmış ve nanopartiküllerin yüzey morfolojisi belirlenmiştir.

3.2.7.5. Dinamik IşıkSaçılımı (DLS)

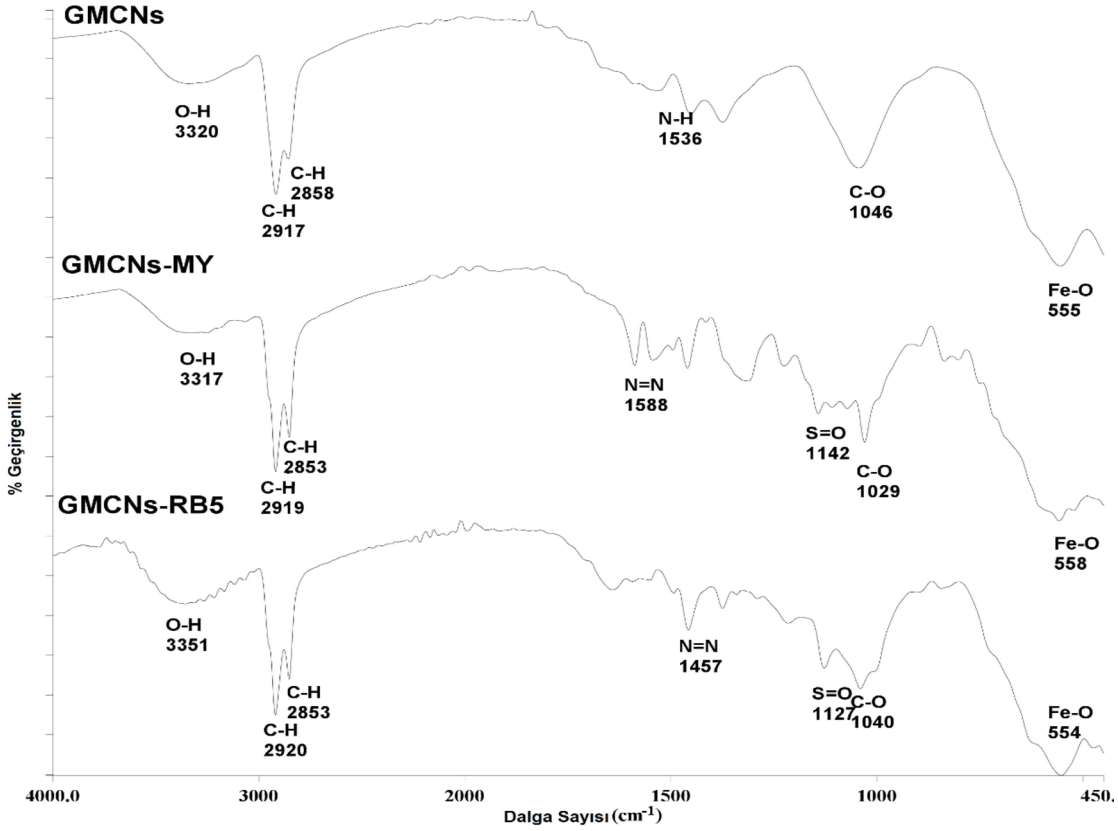
DLS (Mastersizer 2000, Malvern, England) ile Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartiküllerin boyut dağılımına bakılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fe_3O_4 ve GMCNs Nanpartiküllerin Karakterizasyonu

4.1.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

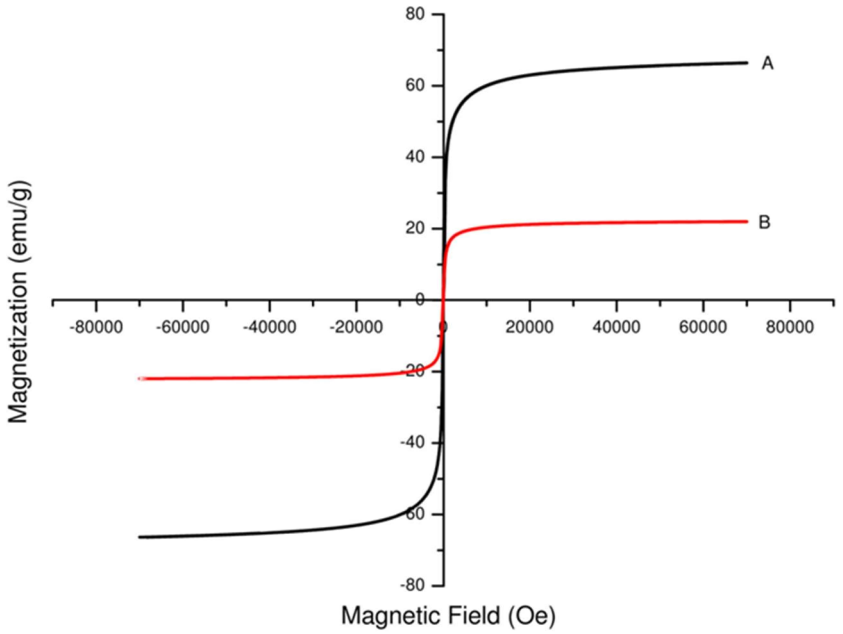
Şekil 4.1'de GMCNs, GMCNs-MY ve GMCNs-RB5'in FT-IR spektrumları gösterilmektedir. GMCNs nanopartiküllerin gösterilen FT-IR spektrumunda, 555 cm^{-1}'de Fe-O gerilme titreşimi ortaya çıkmakta ve manyetik bileşenin yapıdaki varlığını göstermektedir. 3320 cm^{-1}'de O-H gerilme titreşimi, 2917 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1}'de polimer zincirinden kaynaklı C-H gerilme titreşimlerini içermektedir. 1536 cm^{-1}'de primer aminin karakteristik sorpsiyon piki görülmektedir. 1046 cm^{-1}'de C-O bağının sorpsiyon bandı çevresindeki gerilme titreşimini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.1'de GMCN'de MY ve RB5 boyalarının adsorpsiyonu, S = O ve N = N gruplarının karakteristik piklerinin varlığı ile görülmektedir (Abdul Nabi ve Hussain 2012, Al-Rubaie ve Mhessn 2012, Yuen ve ark. 2005).



Şekil 4.1 GMCNs, GMCNs-MY ve GMCNs-RB5'in FT-IR spektrumları

4.1.2.Titreşimli Örnek Manyetometrisi (VSM)

Şekil 4.2'de Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartiküllerin oda sıcaklığında yapılan VSM analizi sonucunda manyetik özellikleri gösterilmiştir.

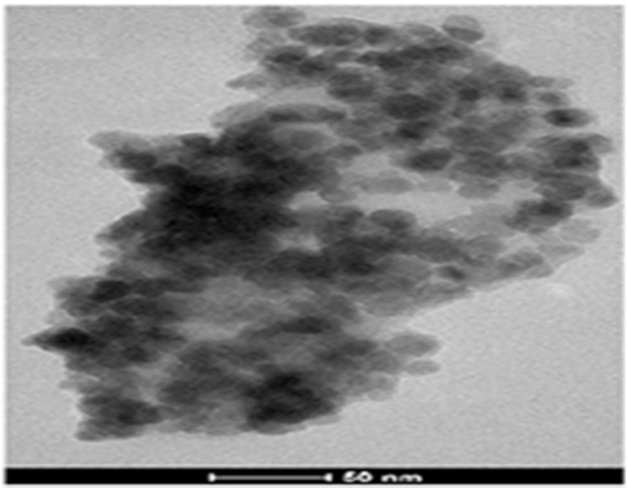


Şekil 4.2 VSM analizi a) Fe3O4 nanopartiküller b) GMCNs nanopartiküller

Fe_3O_4 ve GMCNs nanoparçacıklarının doyum mıknatıslanması (M_s) değerleri 66.0 ve 22.0 emu/g arasında değişmektedir. Deneysel çalışmalar sonrasında sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerin VSM analizi sonucunda manyetik alana karşı mıknatıslanma eğrisi yardımıyla Ms değeri 66.0 emu/g olarak bulunmuştur. GMCNs nanoparçacıklarının mıknatıslanma eğrisinden, bu nanoparçacıkların Ms değeri ise hesaplamalar sonucunda 22 emu/g olarak bulunmuştur. Ms değerinin büyüklüğü, nanopartiküllerin birim kütle veya hacimde yer alan manyetik moment sayısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. GMCNs için Ms değerinin büyüklüğü, bu nanopartiküllerin yüzeyini kaplayan kitosanın kalınlığına ve farklı kitosan özelliklerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Fe_3O_4 nanopartiküllerin kitosan ile kaplanması sonucunda elde edilen GMCNs nanopartiküllerin birim kütlesinde manyetik moment sayısı azalarak Ms değeri 66.0 emu/g' dan 22.0 emu/g' a düşmüştür. Kitosan ile kaplama olayından sonra nanopartiküller için doyum mıknatıslanmasındaki azalma, kitosan nedeniyle manyetik moment sayısındaki azalma ile açıklanmaktadır (Li 2008).

4.1.3.Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

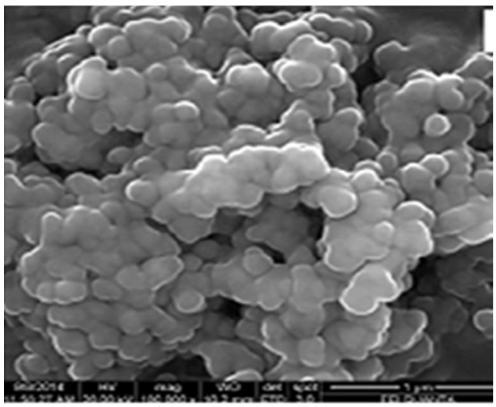
Şekil 4.3'te GMCNs nanopartiküllerin TEM görüntüsü yer almaktadır. GMCNs nanopartiküllerin karşıtlıkları Şekil 4.3'teki gibi gözlemlenerek gösterilmektedir. Şekilde görülen açık alanlar gluteraldehit çapraz bağlı kitosan ile alakalıdır. Fakat Fe_3O_4 kristalleri ise mevcut koyu alanlar ile gösterilmektedir (Tural 2016). GMCNs nanoaprtiküller 10 ile 12 nm boyut aralığında değişim göstermektedir.



Şekil 4.3. GMCNs nanopartiküllere ait TEM görüntüsü

4.1.4.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

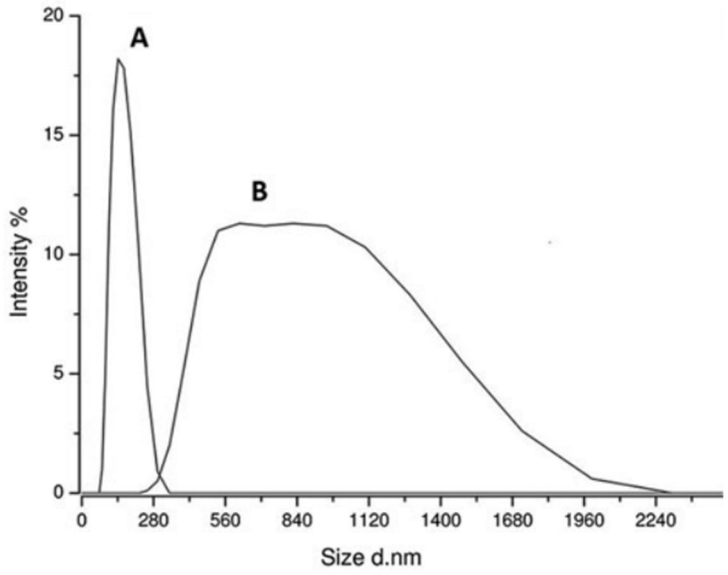
Şekil 4.4'te GMCNs nanopartiküllerin SEM görüntüsü gösterilmiştir. GMCNs nanopartiküller için SEM görüntüsünün Şekil 4.4'te incelenmesinde yüzey kaba, gözeneksiz, katlanmış ve içi boştur (Tural 2016).



Şekil 4.4. GMCNs nanopartiküllere ait SEM görüntüsü

4.1.5.Dinamik Işık Saçılımı (DLS)

Şekil 4.5'de Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartiküllerin DLS ile boyut analiz sonuçları görülmektedir. Fe_3O_4 ve GMCNs nanopartiküllerin tanecik boyutları karşılaştırıldığında yüzeyin kaplanmasından sonra tane büyüklüğünün açık bir biçimde artırmış olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni ise parçacık boyutunun kaplama metaryali sonrasında artırmasıdır. Ayrıca kaplamada kullanılan kitosan metaryalinin aglomerasyona çok neden olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.5'te de görüldüğü gibi Fe_3O_4 nanopartiküllerin ortalama parçacık boyutu yaklaşık olarak 126 nm iken GMCNs nanopartikülleri için bu boyut 762 nm'dir (Tural 2016).



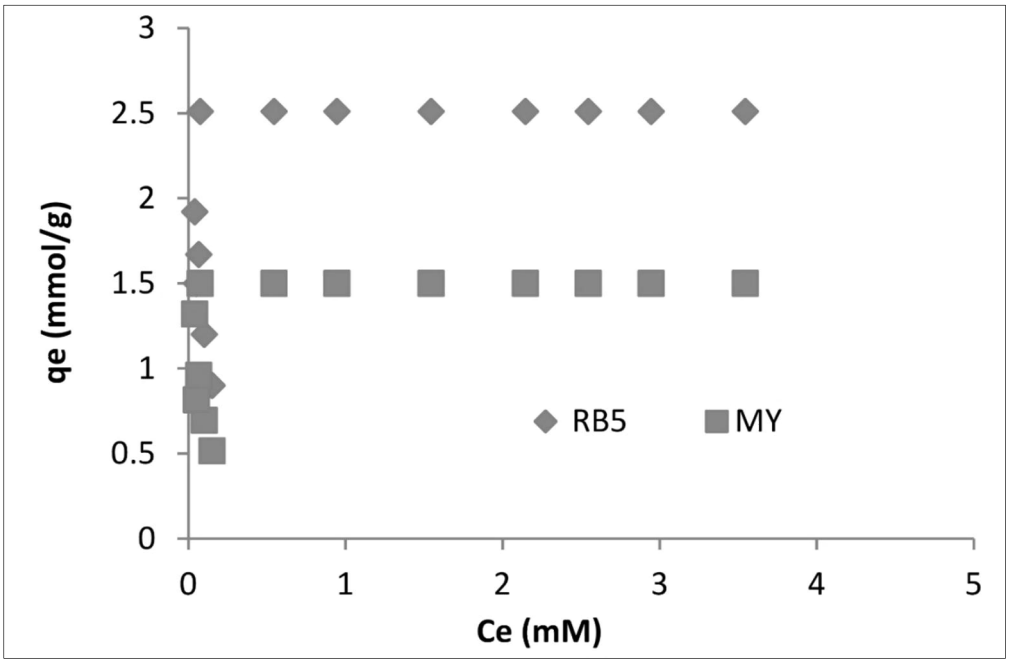
Şekil 4.5. Tanecik büyüklük dağılım grafiği A) Fe_3O_4 nanopartikül B) GMCNs nanopartikül

4.2 Metanil Sarısı, Reaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı-Reaktif Siyah 5 Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

GMCNs nanoparçacıkları üzerine Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 adsorpsiyonunun, artan başlangıç derişimlerine karşı adsorpsiyon kapasitesitelerini içeren grafik Şekil 4.6'de gösterilmiştir. GMCNs'de Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyonun başlangıç derişimlerinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Fakat grafiktende anlaşılacağı üzere başlangıç derişimi 1.33 mM'den daha fazla alındığında

adsorpsiyon fazla değişmemiştir. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 artan başlangıç derişimleri ile q_e değerlerinin artış gösermesinin temel nedeni adsorban yüzeyindeki aktif bölgeleri saran Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 iyonlarının miktarı ile ilgilidir. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in başlangıç derişiminin artmasıyla adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yerleri daha fazla Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 iyonu sarmış olacak ve bu nedenle de Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 iyonları adsorbent tarafından daha fazla adsorplanacaklardır.

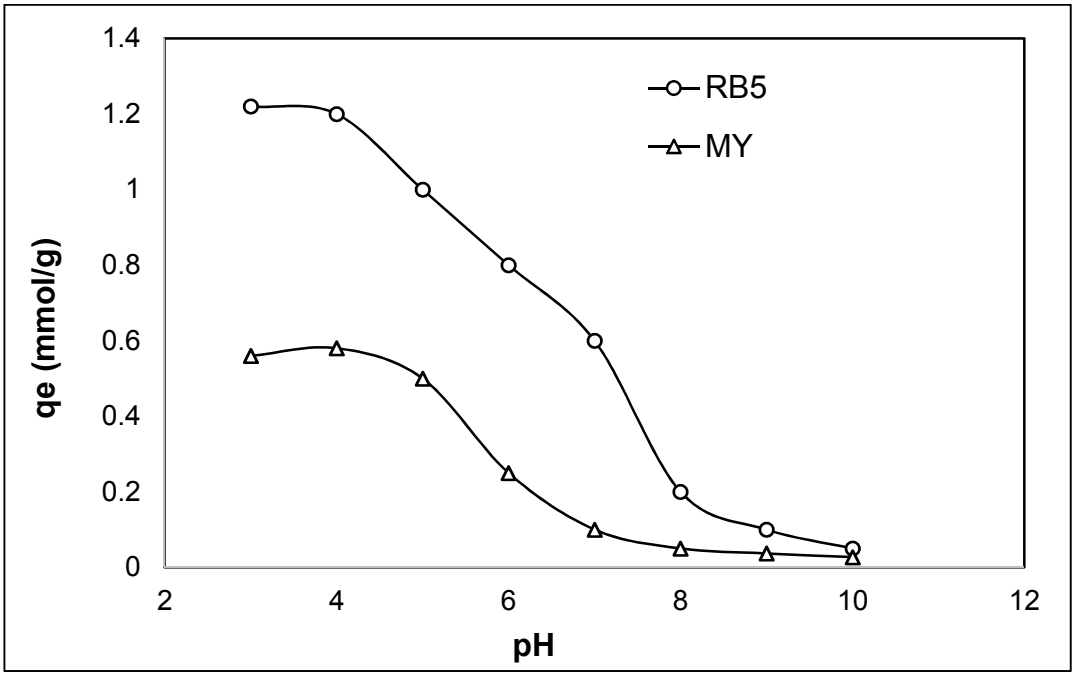


Şekil 4.6. Farklı başlangıç derişimlerde Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in GMCNs üzerindeki adsorpsiyon

4.2.2. pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi

Boayrmaddelerin neden olduğu kirliliğin giderilmesi için yapılan pH çalışmalarında 0.67 mM derişiminde 50 mL Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 alınarak, pH 3,0-10,0 aralığında 2,5 mL GMCNs adsorbanı üzerine adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çözeltilerin pH'ları bazik bölge oluşturmak için NaOH ve asidik bölgede oluşturmak için ise HCl kullanılarak ayarlama yapılmıştır. Şekil 4.7'de değişen pH değerlerindeki Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi pH 10'dan 3' düştüğünde artmıştır. Bu durumun nedeni düşük pH seviyelerinde kitosannın amin gruplarının protonlanması sonucun da $–NH^{3+}$ gruplarının oluşmasıyla açıklanabilir.

Boya adsorpsiyonunda bu artışın nedeni kitosanın protonlanmış amin grupları ($–NH^{3+}$) ve boyaların anyonik grupları ($–SO^{3–}$ and $–OSO^{3–}$) arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayıdır (Chen ve ark. 2011).



Şekil 4.7. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 adsorpsiyon kapasitesitelerinin değişen pH değerlerine karşı grafiği

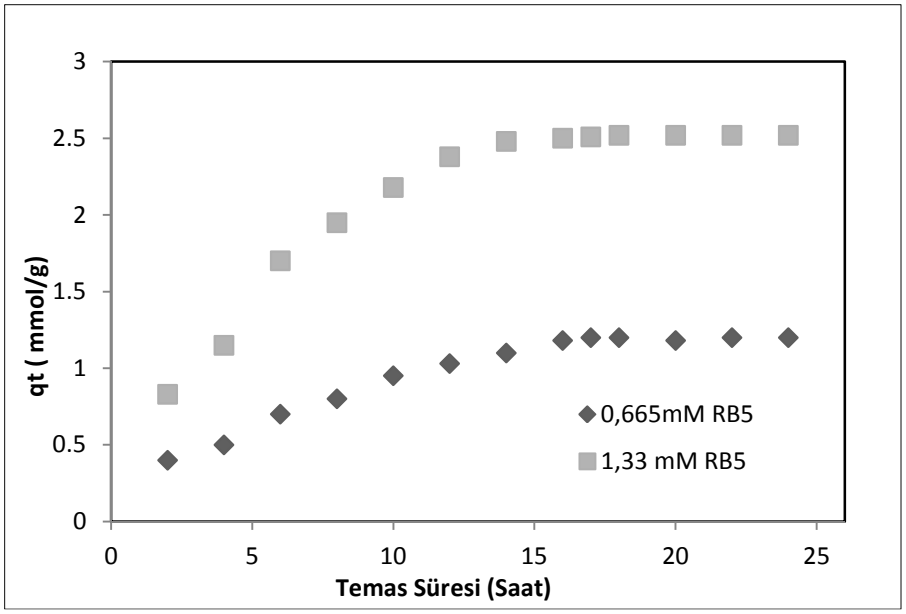
4.2.3. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

GMCNs adsorbenti kullanılması ile sulu ortamdan Metanil sarısı, Reaktif Siyah 5 ve Metanil sarısı- Reaktif Siyah 5 karışımının giderilmesi üzerine çözelti pH'sı, sıcaklık ve adsorbent dozu sabit tutularak temas süresinin etkisi farklı başlangıç derişimlerinde boyar maddeler ile çalışılmıştır. Derişimleri farklı olan boyar maddelerin ve karışımın adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi (2-72 saat), Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5 için sırasıyla Şekil 4.8, 4.9'da ve Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

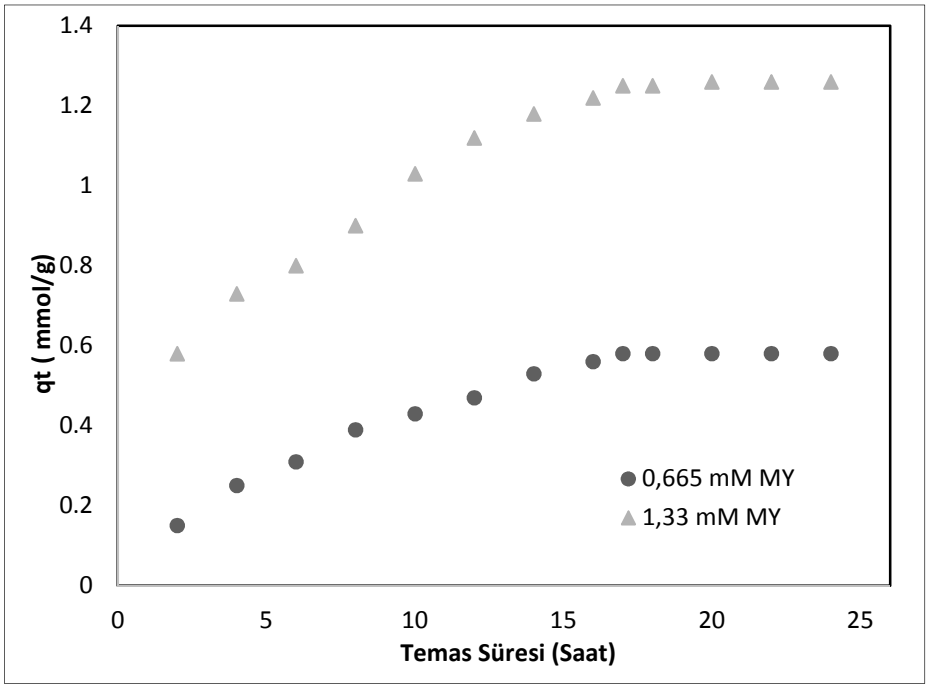
Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in (0.67 ve 1.3 mM) GMCNs adsorbenti ile adsorpsiyonları 17 saat'te dengeye ulaşmaktadır. Bu denge süresi, GMCNs adsorbenti ile sulu çözeltilerden boyar maddeleri maksimum olarak uzaklaştırılması ve dengeye ulaşması için yeterlidir. Reaktif Siyah 5 'in adsorpsiyon kapasitesi metanil sarısından daha büyüktür.

Çizelge 4.1. Metanil Sarısı ve Reaktif Siyah 5'in Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

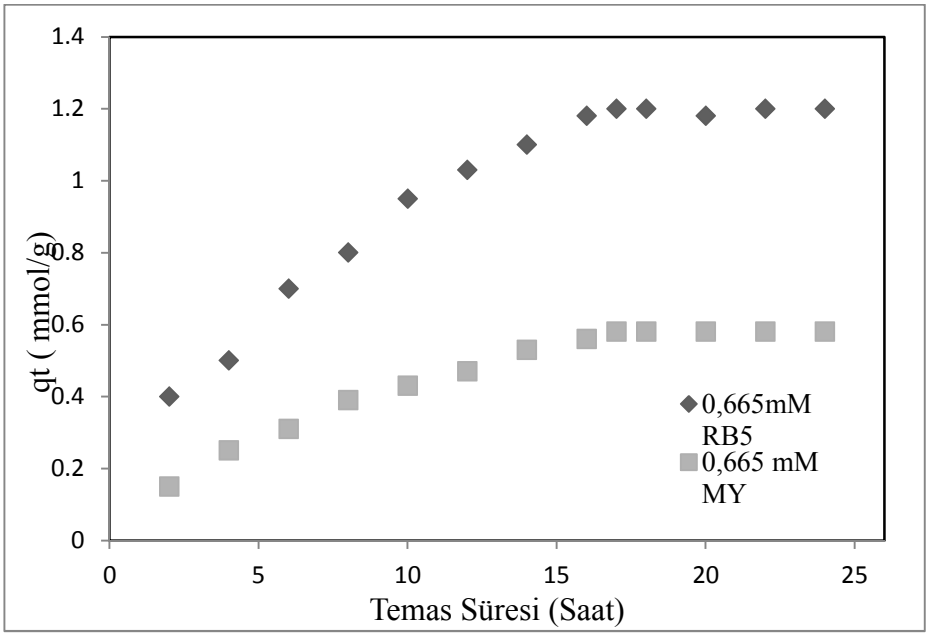
Süre (saat)	Metanil sarısı		Reaktif Siyah 5	
	0,665 mM	1,33 mM	0,665 mM	1,33 mM
2	0,15	0,58	0,4	0,83
4	0,25	0,73	0,5	1,15
6	0,31	0,8	0,7	1,7
8	0,39	0,9	0,8	1,95
10	0,43	1,03	0,95	2,18
12	0,47	1,12	1,03	2,38
14	0,53	1,18	1,1	2,48
16	0,56	1,22	1,18	2,5
17	0,58	1,25	1,2	2,51
18	0,58	1,25	1,2	2,52
20	0,58	1,26	1,18	2,52
22	0,58	1,26	1,2	2,52
24	0,58	1,26	1,2	2,52



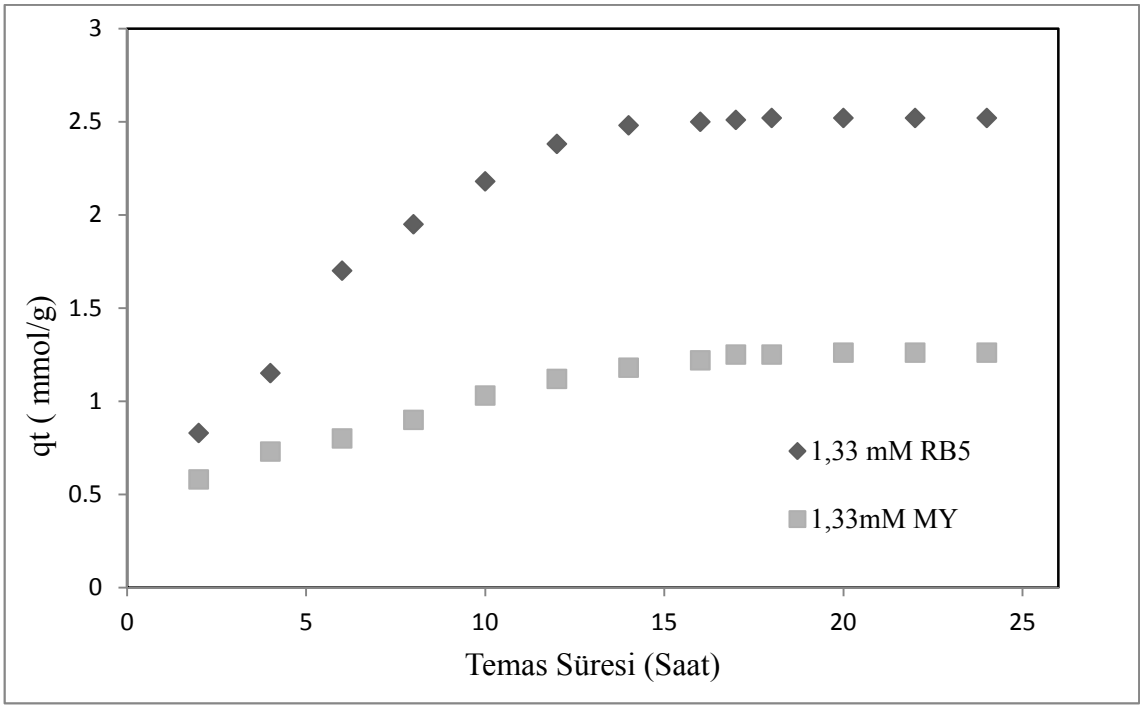
Şekil 4.8. RB5'in adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



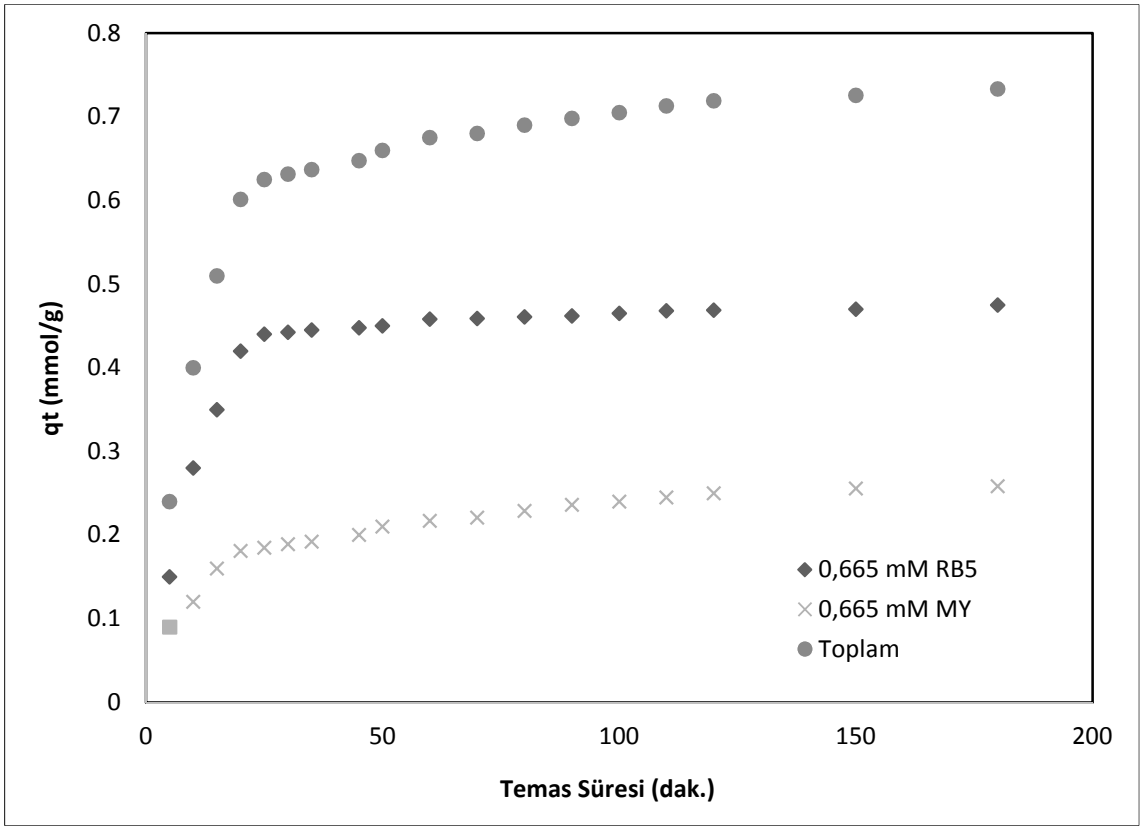
Şekil 4.9. MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



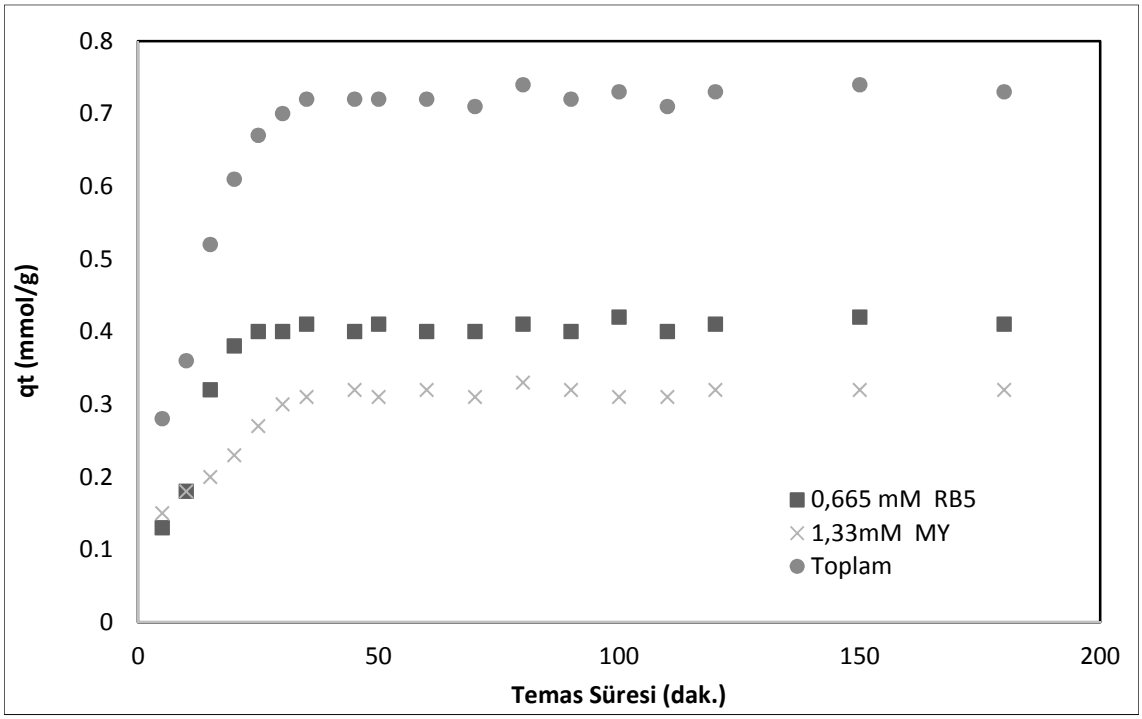
Şekil 4.10. 0,665 mM RB5 ve MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



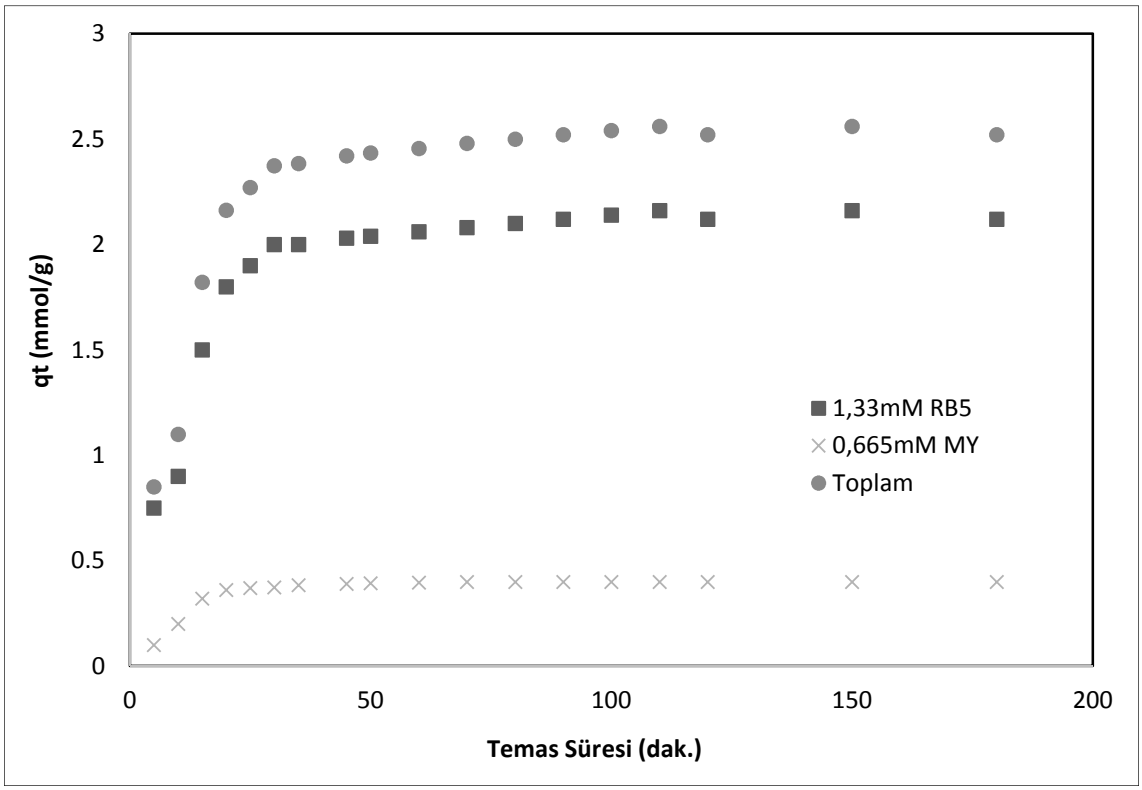
Şekil 4.11. 1,33 mM RB5 ve MY'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.12. Eşit mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



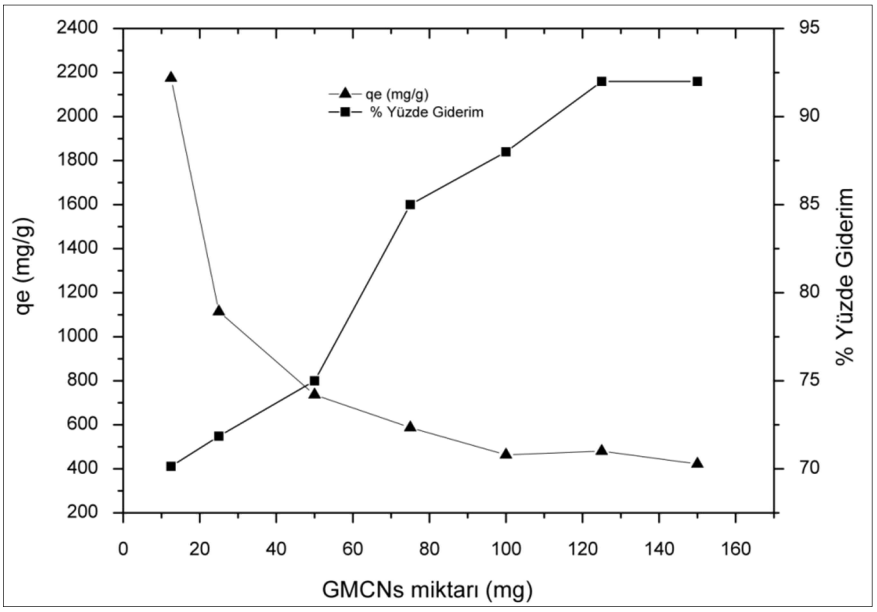
Şekil 4.13. MY'nin iki kat mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



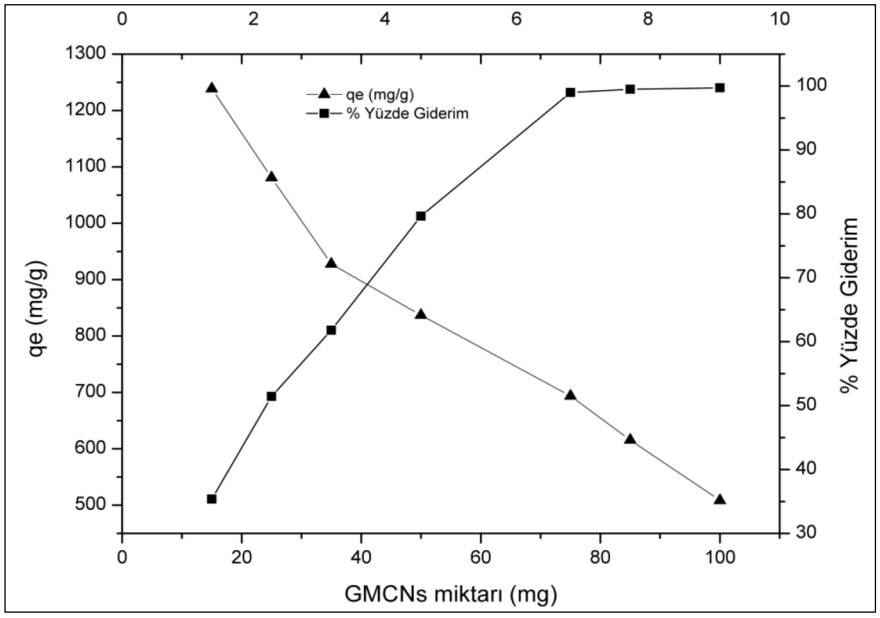
Şekil 4.14. RB5'nin iki kat mol sayılı RB5 ve MY karışım adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

4.2.4. GMCNs miktarının Adsorpsiyona Etkisi

GMCNs'nin farklı miktarlarının Raektif Siyah5 ve Metanil Sarısı boyar maddeleri için adsorpsiyon etkisi oda sıcaklığında 200 rpm'de ve 17 saat süreyle karıştırılmasıyla yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Raektif Siyah5 ve Metanil Sarısı boyar maddelerinin adsorpsiyonun GMCNs miktarı ile değişimi Şekil 4. 15 ve Şekil 4.16 'da verilmiştir.



Şekil 4. 15. RB5 adsorpsiyonuna GMCNs miktarının etkisi



Şekil 4. 16. MY adsorpsiyonuna GMCNs miktarının etkisi

4.3. Adsorpsiyon İzoterm İncelemeleri

GMCNs nanopartikülleri üzerine Reaktif Siyah 5 ve metanil sarısının adsorpsiyon izotermlerine göre incelenmesi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre yapılmıştır. GMCNs nanopartikülleri üzerine Reaktif Siyah 5 ve metanil sarısının adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç derişimlerinde (0.665-1.33 mM) 25 ^{0}C'de ve pH 3'de incelenmiştir. İzoterm sabitleri Çizelge 4.2' de gösterilmiştir. İzotermlerin regrasyon katsayıları kıyaslandığında Reaktif Siyah 5 ve metanil sarısının adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir			**Freundlich**		
	q_m (mgg^1)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2
Metanil Sarısı	620	3.37	0.980	1.14	0.2955	0.551
Reaktif Siyah 5	2549	15.7	0.997	2.24	0.1228	0.383

4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

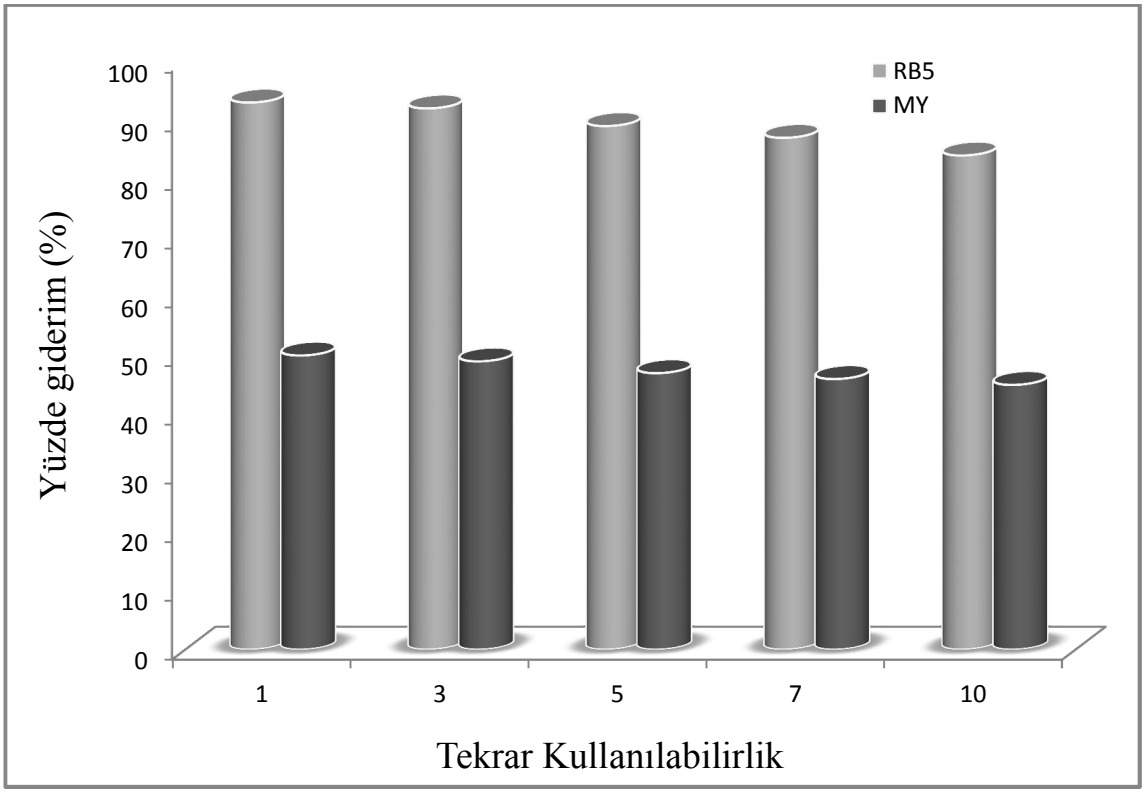
GMCNs biyosorbenti üzerinde Reaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddeleri ve ikili karışımlarının (Reaktif Siyah 5-metanil sarısı) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Yapılan kinetik incelemeler farklı konsantrasyonlarda ve 25°C'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Kinetik incelemelere göre, Reaktif Siyah 5, Metanil Sarısı ve karışım boyar maddelerinin gluteraldehit çapraz bağlı manyetik kitosan biyosorbent üzerindeki adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. GMCNs üzerine adsorpsiyon kinetiğinin parametreleri.

		Yalancı ikinci derece			Yalancı birinci derece			Partikül içi difüzyon	
	Co (mM)	k_2 (g/mmol min)	q_e (mmol/g)	R^2	k_1 (dak^{-1})	qe (mmol/g)	R^2	$k_{p,2}$	$k_{p,3}$
MY	0.665	0.269	0.275	0.998	0.024	0.164	0.964	0.0296	0.0089
RB5	0.665	0.200	0.490	0.998	0.025	0.116	0.829	0.1193	0.0094
MY	1.33	0.556	0.333	0.997	0.046	0.184	0.777	0.046	0.0019
RB5	0.665	0.452	0.429	0.995	0.029	0.099	0.479	0.1182	0.0028

4.5. GMCNs'nin Tekrar Kullanılabilirliliğinin İncelenmesi

Desorpsiyon adsorpsiyonun ters işlemidir. Çünkü adsorbentin yeniden kullanılabilirliği üzerindeki etkisi oldukça önemlidir. Desorpsiyon için en uygun pH değerini belirleyebilmek adına pH etkisi deney yapılarak optimum pH değeri 10 olarak belirlendi. Adsorpsiyon işeminin temeli elektrostatik etkileşim olduğundan desorpsiyon işlemi sırasında elektrostatik etkileşim ortadan kaldırılmalıdır. GMCNs yüzeyinde adsorplanan boyaların elektrostatik etkileşim bağları pH 10'da desorbe edilmektedir. GMCNs'nin yeniden kullanılabilirliği bulmak amacıyla, adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi 25 gün boyunca her bir işlem için 17 saat süresince 10 kez tekrarlandı. Sonuçlar Şekil 4.17'de verilmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sırasında RB5 boyası için kayıp çok az oldu. Birinci aşamada, desorpsiyon %94, ve 5. aşamada desorpsiyon yüzdesi % 90 idi, bu nedenle kayıp % 4 olarak karşımıza çıkmaktadır. Son aşama kadar, RB5 boya için uzaklaşıtırmanın toplam kaybı %10 olmuştur. Öte yandan GMCNs'de MY boyar maddesi için yeniden kullanılabilirlik RB5 boyar maddesinden daha düşük bulundu. GMCNs için MY boyar maddesinin tekrar kullanılabilirliğinde her döngü için meydana gelen azalma yaklaşık olarak % 5 olmuştur. MY boyar maddesi ve RB5 boyar maddesi arasındaki bu fark, GMCNs yüzeyinde oluşan kademeli bozulmadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17. GMCNs'nin tekrar kullanilabilirliği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Reaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddelerini ve bu boyar maddelerinkullanılması ile hazırlanan ikili boya karışımların, gluteraldehit çapraz bağlı manyetik kitosanbiyosorbent (GMCNs)üzerindeki adsorpsiyonları incelenmiştir. GMCNs üzerine Reaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddelerinin farklı derişimlerdekiadsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur.Buna göre, biosorbent olarak kullanılan GMCNs'dekiadsorpsiyon kapasitesi Metanil Sarısı için 620 mg g^{-1} ve Reaktif Siyah 5 için 2549 mg g^{-1}olarak bulunmuştur.

Hazırlanan biyosorbent maddesinin boya adsorpsiyonu sonrasında FT-IR spektrumları incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında FT-IR piklerinde görülen farklı pikler nedeniyle boyar maddelerin biyosorbentin yüzeyine absorbe olduğu görülmüştür. Ayrıca SEM,VSM, TEM ve DLS analizleri yardımıyla biyosorbentin yapısı aydınlatılmıştır. GMCNs ile ikili boyar madde karışımlarının adsorpsiyonunu incelemek amacıyla Reaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddeleri farklı derişimlerde karıştırılarak GMCNsbiyosorbenti üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Maksimum absorbans ölçümlerisırasıylaMY için 434 nmve RB5 için597 nmdalga boylarında elde edildiğinden bu dalgaboylarında adsorpsiyon izlenmiştir. Bu ölçümler ve yapılan hesaplamalar sonucunda ikili boyar madde karışım içerisinde bulunan Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin adsorpsiyonkapasitesi daha yüksek bulunmuştur.İkili boyar madde karışımların adsopsiyonundaMetanil Sarısı boyarmaddesinin ise adsorpsiyonkapasitesi daha düşük bulunmuştur.Adsorpsiyon üzerinepH, başlangıç boya derişimi ve temas süresinin etkisini incelemek amacıyla GMCNs ile farklı değerlerdeadsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, öncelikle Reaktif Siyah 5 veMetanil Sarısı ile ayrı ayrı, daha sonra bu boyar maddelerin ikili karışımları ileçalışılmıştır. Farklı pH değerlerinde yapılan deneyler sonucunda ortamınpH'ı arttıkça adsorpsiyonkapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibidüşük pH'lardaadsorpsiyonkapasitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışması sonucunda pH'ın3 olduğu durumda adsorpsiyonkapasitesi dahayüksek olmuştur. Bu durumun nedeni anyonik boyalar ile kitosanın–NH^{3+}grupları arasındaki elektrostaik etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

GMCNs maddesinintekrar kullanılabilirliği içindesorpsiyonçalışmaları yapılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarıneticesinde GMCNs maddesi 10 defa kullanılmıştır. Kinetik incelemelere göre, Reaktif Siyah 5, Metanil Sarısı ve karışım boyar maddelerinin gluteraldehit çapraz bağlı manyetik kitosanbiyosorbentüzerindeki adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele iyi uyduğugörülmüştür.

Yapılan bu tez çalışması neticesinde gluteraldehit çapraz bağlı manyetik kitosanbiyosorbentsentezlenerekReaktif Siyah 5 ve Metanil Sarısı boyar maddeleri ile ve Reaktif Siyah 5 -Metanil Sarısı ikiliboyar madde karışımların adsorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Dahası GMCNs maddesini adsorpsiyon sonrası çözelti ortamlarından manyetik özellikleri sayesinde giderilebilmesi süreç olarak adsorpsiyonukolaylaştırmaktadır. GMCNs maddesinin tekrar kullanılabilmesi ise maliyet açısından ekonomik yararsağlamaktadır. Bu çalışma neticesinde çevre dostu olarakhazırlanan GMCNs maddesininboyar madde kirliliğini gidermede aktif ve verimli bir biçimde kullanılmasıbir derece çevre kirliliğinin azalmasına katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

Abdul Nabi, A. S. ve Hussain, A. A. 2012. Synthesis, Identificationandstudy of somenewazodyes as corrosioninhibitorsforcarbon-steel in acidicmedia. ***Journal of BasrahResearches (Sciences)***, 38, 125.

Acemioğlu, B., 2004. Batchkineticstudy of sorption of methleneblueby perlite. ***Chemical Engineering Journal***, 106, 73-81.

Akıncı, M. 20016. İkili Boyar Madde Karışımlarının Manyetik Nanopartikül Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği Ve Termodinamiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 105s.

Aksu, Z., Akın, A. B. 2010. Comparison of Remazol Black B biosorptive of liveandtreatedactivatedsludge. ***Chemical Engineering Journal***, 165, 184-193.

Alagarasi, A. 2011. Introductiontonanomaterials. ***National Center for Environmental Research***.

Al-Rubaie, L. A. A. R., ve Mhessn, R. J. 2012. Synthesisandcharacterization of azodye para redandnewderivatives. ***Journal of Chemistry***, 9(1), 465-470.

Altin, O., Özbelge, H. Ö., Doğu, T. 1998. Use of General PurposeAdsorptionIsothermsforHeavy Metal–Clay Mineral Interactions. ***Journal of Colloidand Interface Science***, 198, 130-140.

Arruebo, M., Fernández-Pacheco, R., Ibarra, M. R., ve Santamaría, J. 2007. Magneticnanoparticlesfordrugdelivery. ***Nanotoday***, 2(3), 22-32.

Baran, E. 2012. Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine MalachiteGreen Ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi,Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 123s.

Barrow, G.M. 1996. PhysicalChemistry, **McGraw-HillInc, Boston**.

Başer, I. ve İnanıcı, Y. 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul, 47-52, 103-115.

Bektaş, N. ve Engin, G., 2006. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi, CEVKOS, Gebze.

Bozkaya, Y. 2006. Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, http://www.itab.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf (2014).

Cardoso N. F., Lima E. C., Pinto I. S., Amavisca C. V., Royer B., Pinto R. B., Alencar W.S., Pereira S. F. 2011. Application of cupuassushell as biosorbentfortheremoval of textiledyesfromaqueoussolution. ***Journal of Environmental Management***, 92, 4, 1237-1247.

Chen Y., He F., Ren Y., Peng H., Huang, K. 2014. Fabrication of chitosan/PAA multilayerontomagneticmicrospheresbyLbLmethodforremoval of dyes. ***ChemicalEngineeringJournal***, 249, 79- 92.

Chen, A. H., ve Chen, S. M. 2009. Biosorption of azodyesfromaqueoussolutionbyglutaraldehyde-crosslinkedchitosans. ***Journal of HazardousMaterials***, 172(2), 1111-1121.

Chen, C. Y., Chang, J. C., ve Chen, A. H. 2011. Competitivebiosorption of azodyesfromaqueoussolution on thetemplatedcrosslinked-chitosannanoparticles. ***Journal of hazardousmaterials***, 185(1), 430-441.

Chiou, M. S., &Chuang, G. S. (2006). Competitiveadsorption of dyemetanilyellowand RB15 in acidsolutions on chemicallycross-linkedchitosanbeads. ***Chemosphere***, 62(5), 731-740.

Correia, V. M., Stephenson, T., ve Judd, S. J. 1994. Characterisation of textilewastewaters-a review. ***Environmental technology***, 15(10), 917-929.

Crini, G. 2006. Non-Conventionallow-costadsorbentsfordyeremoval: a review. ***Bioresource Technology***, 97, 1061-1085.

Çalışkan, M., Değirmenci, M. ve Çiner, F. 2002. Kot boyama tekstil atıksuyunda kalıcı KOİ'nin belirlenmesi. ***DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi***, 4 (1), 1-9.

Çelikpaça, S. 2003. Tekstil atıksularından boyarmaddelerin sepiyolit kullanılarak giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 83s.

Demir, A. ve Seventekin, N. 2009. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. ***Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi***, 3(2), 92-103.

Demirtaş, C. 2013. Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 147s.

Diallo, M. S., &Savage, N. 2005. Nanoparticlesandwaterquality. ***Journal of Nanoparticle Research***, 7(4), 325-330.

Doğan, M. 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 186s.

Doğan, M., Alkan, M. 2003. Adsorptionkinetices of methylvioletonto perlite. ***Chemosphere***, 50, 517-528.

Elmas, A. 2014. Çinkonun Perlit ve KitosanModifiye Perlit İle Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 71s.

Elwakeel, K. Z. 2009. Removal of Reactive Black 5 fromaqueoussolutionsusingmagneticchitosanresins. ***Journal of hazardousmaterials***, 167(1), 383-392.

Eren, Z. 2002. Tekstil Boyarmaddesi İçeren Sulu Ortamdan Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 51s.

Eşiyok, G. 2011. Çapraz BağliPolivinilpirolidonNanokompozitlerininHazirlanmasi Ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 81s

Foo, K.Y. Hameed, B.H. 2010. Insightsintothemodeling of adsorptionisothermsystems. ***Chemical Engineering Journal***, 156, 2-10.

Freundlich, H.M.F. 1906. Abouttheadsorption in solution (Überdieadsorption in Lösungen). ***Zeitschriftfür Physikalisch eChemie***, 57, 385-470.

Fu, Y., ve Viraraghavan, T. 2001. Fungaldecolorization of dyewastewaters: a review. ***Bioresource technology***, 79(3), 251-262.

Furusaki, E., Ueno, Y., Sakairi, N., Nishi, N., ve Tokura, S. 1996. Facilepreparationandinclusionability of a chitosanderivativebearingcarboxymethyl-β-cyclodextrin. ***Carbohydrate Polymers***, 29(1), 29-34.

Gibbs, G., Tobin, J. M., ve Guibal, E. (2004). Influence of chitosanpreprotonation on Reactive Black 5 sorptionisothermsandkinetics. Industrial&engineeringchemistryresearch, 43(1), 1-11.

Goosen, M. F. (Ed.). 1996. Applications of ChitanandChitosan. CRC Press.

Gök, Ö., Özcan, A. S., ve Özcan, A. 2010. Adsorptionbehavior of a textiledye of Reactive Blue 19 fromaqueoussolutionsontomodifiedbentonite. ***Applied Surface Science***, 256(17), 5439-5443.

Gökçe, Y. 2008. KitosanNanoparçacıklarının Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 81s.

Gönen, F. 2006. Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 189s.

Gupta, V. K. 2009. Application of low-costadsorbentsfordyeremoval–A review. ***Journal of environmental management***, 90(8), 2313-2342.

Gül, R. 2001. Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması. DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 75, 53-58.

Güven, G. 2005. Eş Boyutlu, Katyonik, Fonksiyonel Grup İçeren, İçermeyen, Manyetik Yüklü Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Nükleik Asit Uygulamaları. Doktora Tezi,Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Hameed, B. H., Ahmad, A. A., ve Aziz, N. 2007. Isotherms, kineticsandthermodynamics of aciddyeadsorption on activatedpalmash. ***ChemicalEngineeringJournal***, 133(1), 195-203.

Ho, Y.S., Mackay, G. 1999. Pseudo Second Order model forsorptionprosess. ***ProcessBiochemistry***, 34, 451-465.

Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., &Yokayama, T. 2007. Nanoparticletechnologyhandbook. Elsevier

İnce, N. H., ve Tezcanh, G. 1999. Treatability of textiledye-batheffluentsbyadvancedoxidation: preparationforreuse. ***Water Science and Technology***, 40(1), 183-190.

Kayacan, S. 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 84s.

Keleşoğlu, S. 2007. Comparativeadsorptionstudies of heavy metal ions on chitinandchitosanbiopolymers (Master'sthesis, İzmir Institute of Technology).

Khan, T. A.,Peh, K. K., ve Ch'ng, H. S. 2002. Reportingdegree of deacetylationvalues of chitosan: theinfluence of analyticalmethods. ***Journal of Pharmacyand Pharmaceutical Sciences***, 5(3), 205-212.

Knaul, J. Z., Hudson, S. M., ve Creber, K. A. 1999. Crosslinking of chitosanfiberswithdialdehydes: Proposal of a newreactionmechanism. Journal of PolymerSciencePart B: PolymerPhysics, 37(11), 1079-1094.

Kim, T. Y., Park, S. S., ve Cho, S. Y. (2012). Adsorptioncharacteristics of Reactive Black 5 ontochitosanbeadscross-linkedwithepichlorohydrin. **Journal of Industrialand Engineering Chemistry, 18(4), 1458-1464.**

Kocasoy, G. 1991. Atuksu Arıtma Sistemleri. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, 2. Baskı, İstanbul.

Köse, D. 2013. Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 90s

Kyzas, G. Z., Siafaka, P. I., Pavlidou, E. G., Chrissafis, K. J., ve Bikiaris, D. N. 2015. Synthesisandadsorptionapplication of succinyl-graftedchitosanforthesimultaneousremoval of zincandcationicdyefrombinaryhazardousmixtures. ***ChemicalEngineeringJournal***, 259, 438-448.

Langmuir, I. 1918. Theadsorption of gases on planesurfaces of glassmicaandplatinum. ***Journal of theAmericanChemicalSociety***, 40, 1361-1403.

Lee, D.W., Powers, K. ve Baney, R. 2004. Physicochemicalpropertiesandbloodcompatibility of acylatedchitosannanoparticles, ***CarbohydratePolymers***, 58, 371-377.

Li, G. Y.,Jiang, Y. R., Huang, K. L., Ding, P., ve Chen, J. 2008. Preparationandproperties of magnetic Fe_3O_4–chitosannanoparticles. ***Journal of alloysandcompounds***, 466(1), 451-456.

Lin, S. H., &Peng, C. F. 1994. Treatment of textilewastewaterbyelectrochemicalmethod. ***Waterresearch***, 28(2), 277-282.

López-León, T., Carvalho, E. L. S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J. L., ve Bastos-González, D. 2005. Physicochemicalcharacterization of chitosannanoparticles: electrokineticandstabilitybehavior. ***Journal of ColloidandInterfaceScience***, 283(2), 344-351.

Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G. 2007. Adsorptioncharacteristics of CongoRed on coal-basedmesoporousactivatedcarbon. ***DyesPigments***, 74, 34-40.

Mansoori, G. A., ve Soelaiman, T. F. 2005. Nanotechnology—an introductionforthestandardscommunity. ***Journal of ASTM International***, 2(6), 1-22.

Mckay, G., Bino, M. J., &Altamemi, A. R. 1985. Theadsorption of variouspollutantsfromaqueoussolutions on toactivatedcarbon. ***WaterResearch***, 19(4), 491-495.

Mohan, N., Balasubramanian, N., ve Basha, C. A. 2007. Electrochemicaloxidation of textilewastewateranditsreuse. ***Journal of HazardousMaterials***, 147(1), 644-651.

Moura, J. M., Gründmann, D. D., Cadaval, T. R., Dotto, G. L., ve Pinto, L. A. 2016. Comparison of chitosanwithdifferentphysicalformstoremoveReactive Black 5 fromaqueoussolutions. ***Journal of EnvironmentalChemicalEngineering***, 4(2), 2259-2267.

Mourya, V. K., &Inamdar, N. N. 2008. Chitosan-modificationsandapplications: opportunitiesgalore. ***ReactiveandFunctionalpolymers***, 68(6), 1013-1051.

Mustafaoğlu, D. 2011, Adsorpsiyon Ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 76s.

Muzzarelli, R. A., Lough, C., ve Emanuelli, M. 1987. Themolecularweight of chitosansstudiedbylaserlight-scattering. ***Carbohydrateresearch***, 164, 433-442.

Myers, D. 1999. Colloidsandcolloidalstability. Surfaces, Interfaces, andColloids: Principlesand Applications, Second Edition, 214-252.

Nas, M.Z. 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 91s.

Noll, K. E. 1991. Adsorptiontechnologyforairandwaterpollutioncontrol. CRC Press.

Parham, H., ve Rahbar, N. 2009. Solid phaseextraction–spectrophotometricdetermination of fluoride in watersamplesusingmagneticironoxidenanoparticles. ***Talanta***, 80(2), 664-669.

Poon, C. S., Huang, Q., ve Fung, P. C. 1999. Degradationkinetics of cuprophenylyellow RL by UV/H2O2/ultrasonication (US) process in aqueoussolution. ***Chemosphere***, 38(5), 1005-1014.

Qian, L., ve Hinestroza, J. P. 2004. Application of nanotechnologyforhighperformancetextiles. ***Journal of textileandapparel, technologyandmanagement***, 4(1), 1-7.

Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., ve Idris, A. 2011. Cationicandanionicdyeadsorptionbyagriculturalsolidwastes: A comprehensivereview. ***Desalination***, 280(1), 1-13.

Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1149 s.

Scmit, R. C. 1981. Lignin anditsdegradationproductsarethe main contributorstothecolorandtoxicity of bleach. 63-64.

Slejko, F.L., 1985, Adsorptiontechnology, Newyork, MarcelDekker, 214 p

Szyguła, A., Guibal, E., Ruiz, M., ve Sastre, A. M. 2008. Theremoval of sulphonatedazo-dyesbycoagulationwithchitosan. ***ColloidsandSurfaces A: Physicochemicalandengineeringaspects***, 330(2), 219-226.

Şengül, F., &Küçükgül, E. Y. 1990. Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi.

Tartaj, P., Morales, M. P., Gonzalez-Carreno, T., Veintemillas-Verdaguer, S., ve Serna, C. J. 2005. Advances in magneticnanoparticlesforbiotechnologyapplications. ***Journal of MagnetismandMagneticMaterials***, 290, 28-34.

Tezer, S. 2002. Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan reaktif boyaların biyosorbsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,199s.

Tok, S. 2009. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu. Yüksek LisansTezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M., ve Vottero, P. 2000. On theinfluence of deacetylationprocess on thephysicochemicalcharacteristics of chitosanfromsquidchitin. ***Polymer***, 41(7), 2463-2469.

Trindade, T., O'Brien, P., ve Pickett, N. L. 2001. Nanocrystallinesemiconductors: synthesis, properties, andperspectives. ***Chemistry of Materials***, 13(11), 3843-3858.

Tural, S., Tarhan, T., ve Tural, B. 2016. Removal of hazardousazodyeMetanilYellowfromaqueoussolutionbycross-linkedmagneticbiosorbent; equilibriumandkineticstudies. ***DesalinationandWaterTreatment***, 57(28), 13347-13356.

Uçan, A. (2015). Manyetik nano partiküllere immobilize edilmiş imin yapılarının sentezi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Vidal-Vidal, J., Rivas, J., ve López-Quintela, M. A. 2006. Synthesis of monodispersemaghemitenanoparticlesbythemicroemulsionmethod. ***ColloidsandSurfaces A: PhysicochemicalandEngineeringAspects***, 288(1), 44-51.

Vílchez, S., Jovancic, P., Manich, A. M., Julià, M. R., ve Erra, P. 2005. Chitosanapplication on woolbeforeenzymatictreatment. ***Journal of appliedpolymerscience***, 98(5), 1938-1946.

Vimonses, V. 2011. Development of multifunctionalnanomaterialsandadsorption-photocatalysishybridsystemforwastewaterreclamation (Doctoraldissertation).

Weber, W. J. (1972). Physicochemicalprocessesforwaterqualitycontrol. WileyInterscience.USA. 45-56.

Worch, E. 2012. Adsorptiontechnology in watertreatment: fundamentals, processes, andmodeling. Walter de Gruyter.

Wu, A. C.M. 1988. Determination of molecular-weightdistribution of chitosanbyhigh-performanceliquidchromatography. ***Methods in enzymology***, 161, 447-452.

Xu, Z. Z., Wang, C. C., Yang, W. L., Deng, Y. H., ve Fu, S. K. 2004. Encapsulation of nanosizedmagneticironoxidebypolyacrylamideviainverseminiemulsionpolymerization. ***Journal of MagnetismandMagneticMaterials***, 277(1), 136-143.

Yakartepe, M., 1998. Genel Tekstil Terbiyesi. Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, 12, 520-600.

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., Choi, P. S. R., Kan, C. W., ve Tsang, S. Y. 2005. Determiningfunctionalgroups of commerciallyavailableink-jet printingreactivedyesusinginfraredspectroscopy. ***ResearchJournal of TextileandApparel***, 9(2), 26-38.

Zhao, X. K., Xu, S., &Fendler, J. H. 1990. Ultrasmallmagneticparticles in Langmuir-Blodgettfilms. ***Journal of PhysicalChemistry***, 94(6), 2573-2581.

Zhu, Y., ve Wu, Q. 1999. Synthesis of magnetitenanoparticlesbyprecipitationwithforcedmixing. ***Journal of NanoparticleResearch***, 1(3), 393-396.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Kenan BOĞA

Doğum Tarihi ve Yeri: 01.01.1983 - Diyarbakır

Yabancı Dili: İngilizce

E-posta: dark-eye03@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Tezsiz Yük. Lisans	Kimya	Dicle Üniversitesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007-2013	TMO	Kimya Teknisyeni
2013-……	MEB	Kimya Öğretmeni

YAYINLARI

Bildiri

1- Removal of hazardousazodyereactiveblack 5 fromaqueoussolutionbycross-Linkedmagneticbiosorbent; equilibriumandkineticstudies., Uluslararası World Conference on Technology, InnovationandEntrepreneurship. Türkiye /İstanbul, 2015

2- Competitiveadsorption of dyeMetanilYellowandReactive Black 5 in aqueous Solution bycross-linkedmagneticbiosorbent; equilibriumandkineticstudies. Uluslararası World Conference on Technology, InnovationandEntrepreneurship. Türkiye /İstanbul, Uluslararası World Conference on Technology, InnovationandEntrepreneurship. Türkiye /İstanbul , 2015

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Kenan BOĞA
ÖĞRENCİ NO	13803010
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2016-2017
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	MANYETİK NANO-BİOSORBENT İLE TEKLİ VE İKİLİ REAKTİF BOYAR MADDELERİN KARŞILAŞTIRMALI ADSORBSİYONU
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	65
BENZERLİK ORANI	%10
RAPORLAMA TARİHİ	29/09/ 2016

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 29/09/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından ***Turnitin*** adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☒ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Kenan BOĞA

04/10/2017

Prof. Dr. Bilsen TURAL
Tez Danışmanı

04/10/2017

Prof. Dr. Ömer YAVUZ
Anabilim Dalı Başkanı