

**T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ CHİTOSAN İLE SULU  
ÇÖZELTİDEN BAZİK BOYARMADDELERİN  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Hatice KARAER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**DİYARBAKIR  
HAZİRAN-2010**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Hatice KARAER tarafından yapılan "Modifiye Edilmiş Chitosan İle Sulu Çözeltiden Bazik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı      Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Fuat GÜZEL.....

Üye : Prof. Dr. Ahmet ONAY.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlhan UZUN.....

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/06/2010

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../2010

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

( MÜHÜR )

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	I
AMAÇ .....	II
ÖZET .....	III
SUMMARY.....	IV
1.ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Adsorpsiyon Türleri.....	2
1.1.2. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri.....	4
1.1.2.1.Bazı Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler.....	5
1.2. Gaz Adsorpsiyonu.....	7
1.3. Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	8
1.3.1. Çözeltilerden Adsorpsiyona Etki Eden Temel Etkenler.....	8
1.3.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	12
1.3.3. Kinetik Modeller.....	17
1.4. Adsorpsiyon Mekanizması.....	21
1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23
2. BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	26
2.1. Boya ve boyarmadde.....	26
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	26
2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	27
2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma .....	28
2.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma .....	32
3.CHİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	33
3.1. Chitin ve Chitosanın Kimyasal Yapısı.....	33
3.2. Chitosanın Özelliklerine Etki Eden Etmenler.....	36
3.3. Chitosanın Kullanım Alanları .....	38
4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	41
5. MATERYAL VE METOT .....	44

5.1. Kullanılan Materyaller.....	44
5.2. Chitosanın Modifikasyonu.....	44
5.3. Yöntem.....	45
6.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	47
6.1. Chitosanın Ftalik Anhidrit, Maleik Anhidrit Ve Trimellitik Anhidrit İle Etkileştirilmesine İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	47
6.2. TAC İle Sulu Çözeltiden Brillant Yeşilinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	47
6.3. TAC İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	50
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	82
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	84
<b>KAYNAKLAR</b> .....	86
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	92

## **TEŞEKKÜR**

Bu alıŐma, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakóltesi Kimya Eđitimi Anabilim Dalı'nda Öğretim üyesi olan Yrd. Doç. Dr. İlhan UZUN'un danışmanlığında yürütölmüŐtür. Yüksek lisans öğrenimim boyunca fikirlerinden ve yardımlarından faydalandığım bu tezi hazırlamamda bana büyük destek veren, beni bilgi ve tecrübesiyle destekleyen ve çalıŐmamda gösterdiği ilgiden dolayı danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. İlhan UZUN'a teŐekkürü bir borç bilirim.

DeneySEL çalıŐmalarım sırasındaki yorumlarından ötürü sayın hocam Prof. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

IR ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Dr. Cezmi KAYAN'a ve ArŐ. Gör. Salih PAŐA'ya teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren ve her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem, babam ve kardeşlerime teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmayı DÜAPK 08-EF-37 nolu proje ile kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel AraŐtırma Projeleri Koordinatörlüğüne de teŐekkürlerimi sunarım.

## AMAÇ

Dünya nüfusunun artışına bağlı olarak artan yaşamsal ihtiyaçlar, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmiştir. İnsanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmek amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler neticesinde, çevre sağlığına önemli ölçüde zarar veren kirlilikler oluşmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını boyarmaddeler oluşturur. Boyarmaddeler kullanıldıkları endüstri koluna ve endüstriyel faaliyete göre çeşitlilik gösterirler. Boyarmaddelerin en çok kullanıldığı endüstri kolları; tekstil, kağıt, deri, kauçuk, ilaç, gıda, kozmetik ve boya endüstrileridir. Boyarmaddelerin çeşitli endüstrilerde kullanım alanlarının artması, oluşan atık suların renk yükünün artmasına neden olur. Bu atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozar ve suda yaşayan canlılar için de büyük tehdit oluşturmaktadır. Su içerisine karışan atık maddelerdeki organik maddeler bazı bakterilerin yardımı ile biyooksidasyona uğrar ve zararsız duruma dönüştürülür, bu durumun olabilmesi için bazı bakteri gruplarının ve fazla miktarda çözünmüş oksijenin suda bulunması gerekir. Akarsulara, göllere ve denizlere boşaltılan anorganik, organik ve toksik maddelerin oldukça fazla olması durumunda sudaki oksijen azalmaktadır. Oksijen azalmasıyla bulunması gereken bakteriler ölmekte ve su kaynakları kirlenmektedir. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atık suların insanlar üstünde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır. Ayrıca boyarmaddelerin küçük miktarlarının bile, oldukça büyük su kütlelerini boyayabildiği düşünüldüğünde, doğanın renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu boyarmaddelerin, atık sular tarafından doğal süreçlerle arıtılması oldukça güç ya da uzun süreler almaktadır. Boyarmaddeleri atık sulardan uzaklaştırmak için birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik dekolorizasyon metodları geliştirilmiştir: Kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, ters osmoz, membran filtrasyonu, ozonlama ve klorlama ve iyon değişimi bunlardan bazılarıdır. Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin, ve diğer renk veren maddelerin giderimi için etkili ve ekonomik bir yöntemdir.

Bu çalışmada chitosanın çeşitli halkalı anhidritlerle (ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidrit) modifiye edilmesi ve brillant yeşili ile metilen mavisini daha fazla adsorplayan modifiye edilmiş chitosan ile bu boyarmaddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonları üzerinde sıcaklık ve pH etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## ÖZET

Bu çalışmada chitosan öncelikle bazı halkalı anhidritler (ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidrit) ile modifiye edildi. Chitosan, ftalik anhidrit ile modifiye edilen chitosan (FAC), maleik anhidrit ile modifiye edilen chitosan (MAC) ve trimellitik anhidrit ile modifiye edilen chitosan (TAC) sulu çözeltiden brillant yeşilini ve metilen mavisini adsorplama kapasitelerine göre karşılaştırıldı. TAC'ın diğer adsorplayıcılara göre bu boyarmaddeleri daha fazla adsorpladığı görüldü.

Daha sonra TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin ve metilen mavisinin adsorpsiyonları sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak incelendi. Her bir boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay ve Weber Morris denklemlerine uygulandı ve pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri ( $k_2$ ) ve gözenek difüzyon hız sabitleri ( $k_p$ ) belirlendi. Her iki boyarmaddeye ilişkin Lagergren çizimleri doğrusal olmadığından dolayı pseudo birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_1$ ) ise belirlenemedi. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşili ve metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler Ho-McKay denklemine uyduğundan dolayı pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri Arrhenius denklemine uygulandı ve bu boyarmaddelerin TAC üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) belirlendi.

Ayrıca, TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşiline ve metilen mavisine ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi belirlendi. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K'deki adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğundan dolayı, bu sıcaklıktaki izoterm veriler Langmuir adsorpsiyon izotermine çizgisel haline uygulandı ve Langmuir sabitleri ( $q_m$  ve  $b$ ) hesaplandı. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğundan dolayı, izoterm veriler Freundlich adsorpsiyon izotermine çizgisel haline uygulandı ve Freundlich sabitleri ( $k$  ve  $n$ ) hesaplandı.

## SUMMARY

In this study chitosan was firstly modified with some cyclic anhydrides (phthalic anhydride, maleic anhydride, and trimellitic anhydride). Chitosan, chitosan modified with phthalic anhydride (FAC), chitosan modified with maleic anhydride (MAC) and chitosan modified with trimellitic anhydride (TAC) were compared with respect to their capacity to adsorb brilliant green and methylene blue from aqueous solution. It was seen that TAC adsorbed these dyestuffs more than other adsorbents.

Then, adsorption of brilliant green and methylene blue from aqueous solution by TAC was investigated depending on temperature and pH. The kinetic data obtained for each dyestuff at different temperatures were applied to Lagergren, Ho-McKay and Weber Morris equations, and pseudo second-order rate constants ( $k_2$ ) and pore diffusion rate constants ( $k_p$ ) were determined. As for pseudo first-order rate constants ( $k_1$ ) could not be determined due to Lagergren plots related to both dyestuffs were not linear. Pseudo second order rate constants were applied to Arrhenius equation because of kinetic data related to the adsorption of brilliant green and methylene blue from aqueous solution by TAC fitted Ho-McKay equation, and activation energies ( $E_a$ ) related to the adsorption of these dyestuffs on TAC were determined.

In addition, adsorption isotherms at different temperatures related to brilliant green and methylene blue from aqueous solution by TAC were determined. Since adsorption isotherm at 298 K of brilliant green from aqueous solution by TAC fitted Langmuir adsorption isotherm, isotherm data at this temperature were applied to linear form of Langmuir adsorption isotherm, and Langmuir constants ( $q_m$  and  $b$ ) were calculated. Since adsorption isotherm of methylene blue from aqueous solution by TAC fitted Freundlich adsorption isotherm, isotherm data were applied to linear form of Freundlich adsorption isotherm, and Freundlich constants ( $k$  and  $n$ ) were calculated.



## 1. 1. Giriş

Gelişen teknolojiyle birlikte tekstil sektörü de dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörlerden birisi olup gün geçtikçe gelişmekte, dolayısıyla tekstil sektöründen kaynaklanan ve yüksek miktarda boyarmadde içeren atık sular ciddi problemler oluşturmaktadır. Hayatımızı kolaylaştırmak amacıyla üretilen ürünler için biyolojik parçalanmaya karşı dirençli boyarmaddeler zamanla daha çok kullanılmaya başlanmıştır [1]. Ayrıca boyarmaddelerin küçük miktarlarının bile oldukça büyük su kütlelerini boyayabildiği düşünüldüğünde, doğanın renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu atık suları kendi doğal süreçleriyle arıtmasının oldukça güç olacağı ya da uzun süreler alacağı anlaşılabilmektedir. Tekstil endüstrisinde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyarmaddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır [2]. Renkli atık, alıcı su kütlesindeki ışık geçirgenliğini de engelleyerek biyolojik işlemin azalmasına veya tamamen durmasına sebep olmaktadır [3]. Ülkemizde özellikle tekstil endüstrisinde hızlı bir gelişim olduğu göz önüne alınırsa, oluşan renkli atık suların arıtılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [2]. Boyarmadde içeren atık suların ulaştıkları alıcı ortama olumsuz etkilerinin yanı sıra insan bünyesine ulaşması, böbrek fonksiyonlarına, üreme sistemine, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemine sert tahribatlar yapabilir [4].

Boya içeren atık suların arıtılması için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemlerden bazıları; solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değişimi, ultrafiltrasyon ve elektrokoagülasyon şeklinde sıralanabilir [5]. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [6]. Adsorpsiyon boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin giderimi için etkili ve ekonomik bir yöntemdir [7].

Katı maddelerin elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına **adsorpsiyon**

denir. Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza **adsorplayıcı** veya **adsorban**, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise **adsorplanan** veya **adsorbat** denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon** denir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise **absorpsiyon** denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa buna da **sorpsiyon** denir [8,9]. Adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır [10].

Adsorpsiyon olayında katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa derişim değışir. Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı için genellikle  $x/m$  oranı kullanılmaktadır. Buradaki  $m$  deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini,  $x$  ise adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını veya normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için derişim kütle birimleri olarak verilir (ppt, ppm, ppb, v.s.). Çözeltiden adsorpsiyon sırasında birim miktar adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı çözeltinin derişimine bağlıdır.

### 1.1.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen 2 tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

**Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon):** Adsorplayıcı ve adsorplanan molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorpsiyon çeşididir.

**Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon):** Adsorplayıcı ve adsorplanan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımının olduğu, kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir.

**Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması:**

1) Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorplanacak moleküller adsorplayıcının yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ve adsorplanan arasında kimyasal bağlanma olur. Genellikle adsorplayıcı yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

2) Fiziksel adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir.

3) Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzeyinin tamamı, monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

4) Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken; kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu, adsorplayıcının deformasyonu ile sonuçlanabilir [9].

5) Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

6) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

7) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir [8].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerin IR spektrumlarının incelenmesidir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltideki IR spektrumu ile katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR spektrumları karşılaştırılır.

Spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişme yoktur yani adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyondur. Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmişse bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyonun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılır. Ayrıca, adsorpsiyona ilişkin serbest enerji ve entalpi değişimlerine bakılarak da adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğuna karar verilebilir [11].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerine alternatif olarak belirtilen diğer bir adsorpsiyon türü iyonik adsorpsiyondur.

### **İyonik adsorpsiyon**

Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar [12].

#### **1.1.2. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri**

Adsorplayıcı madde atom, molekül veya iyonları adsorplabilecek olan katıdır. Adsorplayıcılar doğal veya yapay olabilir. En önemli doğal adsorplayıcılar chitosan, kil ve zeolitlerdir. En önemli yapay adsorplayıcılar ise aktif karbon, aktif alümina, silikajel vs. Hemen hemen bütün katılar sıvı ve gazları adsorplayabilirler ancak adsorplayıcı olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğer katılarınkinden daha yüksektir [9]. Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan doğal maddeler ya da düşük maliyetli atık ürünler kullanılır [4].

Adsorplayıcıların Genel Özellikleri;

- ✓ Zehirsiz olmalı.
- ✓ Çevre için zararsız olmalı.
- ✓ Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı.
- ✓ Adsorplanacak taneciklerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı.
- ✓ İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

- ✓ Suda çözünmemeli.
- ✓ Kolayca geri kazanılabilmeli.

Adsorplayıcılar iki çeşittir;

**a) Doğal Adsorplayıcılar:**

- ✓ Kolay elde edilebilen maddelerdir
- ✓ Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorplayıcı türüdür.
- ✓ Maliyeti azdır ve bu yüzden daha çok tercih edilirler.
- ✓ Çok fazla atık çıkarmazlar ve bu nedenle çevreye zararı azdır.
- ✓ Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır.

En çok kullanılan doğal adsorplayıcılar chitosan, zeolit, kil vs.

**b) Yapay Adsorplayıcılar:**

- ✓ Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- ✓ Üretimi zordur.
- ✓ Maliyeti yüksektir.
- ✓ Zehirli olabilirler.
- ✓ Sağlığa zararlı olabilirler.
- ✓ Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.

En çok kullanılan yapay adsorplayıcılar aktif karbon ve silikajeldir [13].

### 1.1.2.1. Bazı Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler

#### **Aktif Karbon**

En çok kullanılan adsorplayıcılardan olan aktif karbon çok sayıda karbon içerikli başlangıç maddelerinden elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasiteli maddelere verilen addır [14]. Ticari olarak aktif karbonlar odun, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu gibi ürünlerin çeşitli işlemlerden geçirilerek karbonize edilmesiyle oluşur. Aktif karbon, karbon atomlarının safsızlıklardan arındırılarak düzgün bir kristal yapıya kavuşmuş halidir. Bu yapı sayesinde içinden geçmeye çalışan yabancı maddeleri adsorbe eder. Su arıtma cihazlarında da sudaki bulanıklığı, koku ve gazları (özellikle kloru),

organik maddeleri ve bakterileri tutar. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler [15]. Aktif karbonun en başta gelen kullanım alanı, içme suyu elde etmede organik ve anorganik safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılmasıdır.

Adsorplayıcılar genel olarak mikro-, mezo- ve makro- olmak üzere üç tür gözenek içermektedirler. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara **mikrogözenek**, 2 nm-50 nm arasında olanlara **mezogözenek**, 50 nm'den büyük olanlara **makrogözenek** adı verilir. Aktif karbonlar her ne kadar mikrogözenekli adsorplayıcılar olarak biliniyorsa da, üç tür gözenekliliği içerdiğinden **genel adsorplayıcılar** olarak da bilinirler. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **özümlü gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine **özümlü yüzey alanı** denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özümlü yüzey alanı da artacaktır. Özümlü yüzey alanının büyüklüğü özümlü gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir [14].

Aktif karbonun en önemli özelliği geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır [16,17]. Aktif karbon yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mikrogözenek yapısı ve yüksek derecedeki yüzey reaktivesi ile en sık kullanılan adsorplayıcıdır, fakat kullanımı ile ilgili bazı problemler vardır. Aktif karbon pahalıdır ve rejenerasyon için kullanılan solüsyonlar ek atık su oluşumuna neden olur. Ayrıca, rejenerasyon sırasında %10–15 adsorplayıcı ve tutma kapasitesi kaybı olur ve bu da işletim maliyetini artırır. Bu durum adsorplayıcı olarak daha ucuz ve kolay elde edilebilen materyallerin araştırılması sonucunu doğurmuştur. Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan doğal maddeler ya da düşük maliyetli atık ürünler kullanılır [4].

### **Silikajel**

Silikajel silikanın granüler şeklidir. Sentetik olarak da sodyum silikattan üretilmektedir. Endüstride birçok kurutma işlemlerinde adsorplayıcı olarak silikajeller kullanılır [15]. Günlük hayatta besinlerin, bitkisel ürünlerin, deri eşyalarının ve bozulacak çoğu şeyin nemini alarak bozulmasını engelleyen sodyum silikattır. Mikroskopik olarak incelendiğinde mikro düzeyde gözeneklerden ve kılcal bir ağ sisteminden oluşur. Silikajel toksik olmamakla beraber kimyasal olarak yüksek enerji açığa çıkaran bir reaksiyona girmez. Adsorpsiyon ve kurutma ünitelerinde

hem düşük maliyet avantajı sağlar hem de atıkların çevreye zarar vermemesinden dolayı çevre dostudur. Boncuk yapısından dolayı yüksek mekanik dirence ve minimum aşınma kaybına sahiptir [18].

### **Moleküler elek (zeolitler)**

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip alüminyum silikatlarıdır. Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $\text{SiO}_4$  ya da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dörtüzlüsüdür [19].

Zeolitler [sodyum](#)(Na), [potasyum](#)(K), [kalsiyum](#)(Ca) ve baryum(Ba) alüminosilikatlarından kurulu [mineral](#) grubunu belirten kimya terimi ve sulu alumino-silika mineralleri gözenekleri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli malzemelerdir. Özellikle volkanik kayalarda rastlanan zeolitler içine gazların, suyun ve artı iyonların sızabildiği açık kafes yapılı [minerallerdir](#). Bu özelliklerinden ötürü molekül eleği olarak kullanılırlar. Zeolitler adsorplayıcı, iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılırlar. Özellikle suyun yumuşatılmasında iyon değiştirici işlevi görürler. Zeolitler adsorplayıcı olarak arıtma ve ayırma işlemlerinde kullanılırlar [20,21]. Su adsorplama kapasiteleri yüksektir ve bu yönleriyle tarım ve diğer uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardım ederler. Adsorpsiyon özellikleri değişkendir ve böylelikle katalitik amaçlı kullanılabilirler. Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler. Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylelikle yüksek sıcaklık şartlarında kullanılabilirler [22].

Adsorplanan maddeye bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır. Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla **gaz adsorpsiyonu** ve sıvı fazda çözülmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla **çözeltiden adsorpsiyon** gerçekleşir.

### **1.2. Gaz Adsorpsiyonu**

Bir maddenin bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bundan dolayı sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir [14]. Adsorplanan gaz molekülleri adsorplayıcı yüzeyindeki dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde olduklarından sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olan fiziksel adsorpsiyonda serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) daima eksi işaretlidir ( $\Delta G < 0$ ) [23]. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar

ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir. Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ( $\Delta S$ ) negatiftir ( $\Delta S < 0$ ). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \dots(1.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin ( $\Delta H$ ) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir [14]. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimden doğmaktadır [24].

Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa derişim değişir [9]. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirse adsorplayıcı daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır [25]. Gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özellikleri olan iç yüzey alanının, dış yüzey alanının ve gözenekliliğinin belirlenmesinde yararlanır.

### 1.3. Çözümlenmiş Adsorpsiyon

Sıvı fazda çözümlenmiş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla çözümlenmiş adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanacak maddenin bulunduğu çözümlenmiş uzaklaşma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır [24]. Katı yüzeyler sadece gazları değil çözümlenmiş çözümlenmiş maddeleri ve bazı durumlarda çözümlenmiş çözümlenmiş de adsorbe ederler [26]. Gazlar katılar tarafından adsorplanırken adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözümlenmiş adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz, çözümlenmiş veya çözümlenmiş madde tarafından daima örtülüdür [14]. Bir sıvı-katı sisteminde, çözümlenmiş katı faz yüzeyine adsorpsiyon gerçekleşirken katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Dinamik dengedeki maddenin sıvı ve katı fazdaki derişimleri adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [24].

#### 1.3.1. Çözümlenmiş Adsorpsiyona Etki Eden Temel Etkenler

Çözümlenmiş adsorpsiyon adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözümlenmiş içerisindeki derişimine bağlıdır. Bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır [25]. Çözümlenmiş adsorpsiyona etki



eden diğer etmenler pH, adsorplayıcının yüzey alanı, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzeyindeki fonksiyonel gruplar adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

**pH:** Hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonun da çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [27]. Boya adsorpsiyonunun en belirleyici parametresi çözeltinin pH değeridir. Çözeltinin pH değerinin adsorpsiyon mekanizmasına çok büyük etkisi vardır. Anyonik boyaların adsorpsiyonunda çözelti pH değeri yüksek olursa  $OH^-$  iyonları boya anyonları ile rekabete girer ve adsorplayıcı yüzeyi boya anyonlarını adsorlamayı tercih etmez. pH'ın artmasıyla negatif yüklü bölgeler artar ve pozitif yüklü bölgeler azalır, adsorplayıcı üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmez [4].

**Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan miktar artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar artarken, ekzotermik ise sıcaklık arttıkça adsorplanan miktar azalır.

**Yüzey Alanı:** Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [27]. Adsorplayıcının parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir [28].

#### **Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri:**

Çözeltiden adsorpsiyonda çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lundelius" kuralıdır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır [27]. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki grup içeren bir molekülün

hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır [25]. Çoğu zaman herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha çok benzer (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır [27]. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar [25]. İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır [27]. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan bir madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [25].

**Nem:** Adsorplayıcı yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonu da azaltırlar.

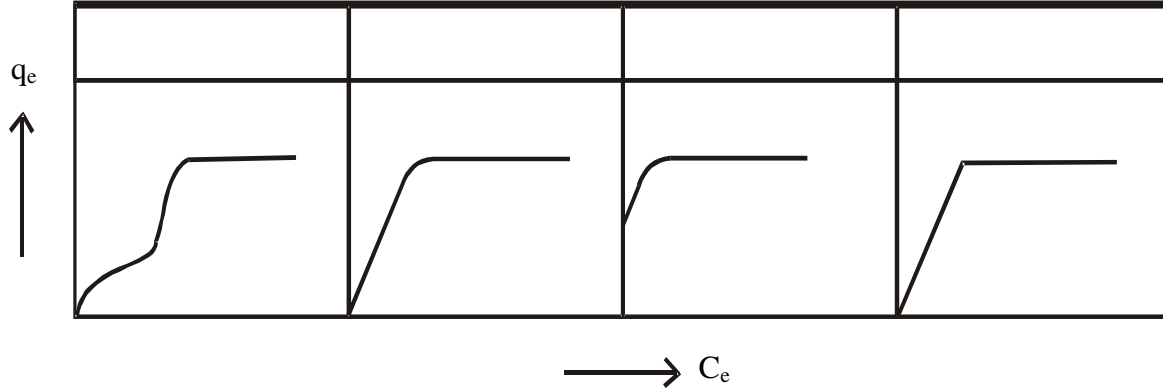
**Modifikasyon:** Adsorplayıcı yüzeyine farklı türler bağlayarak adsorplayıcı yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir. Bu işlem sonucu adsorpsiyon arttırılabilir veya azaltılabilir.

**Çalkalama hızı:** Çalkalama hızı arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar.

**Çalkalama süresi:** Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır [13].

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yukarıda da belirtildiği gibi yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir. Çözünen maddenin molekül kütesi büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül kütesi büyük olan bir çözünen önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir [29,30,].

Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar L-,S-, H- ve C- tipleridir. Ancak yüksek derişimlerde alt sınıfları vardır. Şekil 1.1' de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.1. Giles izoterm sınıflandırılması [31].

**S-TİPİ:** Bu tip izoterm absis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar (1.grafik).

**L-TİPİ:** Langmiur tipi izoterm olup absis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bu tipte, başlangıç eğimi çözültideki madde derişimi ile artmaz (2. Grafik).

**H-TİPİ:** Çok seyreltik çözültide bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi vardır. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar (3. Grafik).

**C-TİPİ:** Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir (4. Grafik). Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır [31, 33].

Çözültiden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna **pozitif adsorpsiyon** denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da **negatif adsorpsiyon** denir [34].

### 1.3.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta denge anında adsorplanan madde miktarını  $q_e$  (mg/g) çözeltilde adsorplanmadan kalan madde derişimine  $C_e$  (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir [35]. İzoterm sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir [14]. Genel olarak sabit sıcaklıkta adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi bilinen miktardaki bir adsorplayıcı ile farklı derişimlerde hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltilde kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözeltilde derişiminde bir değişiklik olmaz [36-39].

Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermi ile anlaşılabilir [10]. Adsorpsiyon izotermi ile adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı ve gözenekliliği ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

### Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplayıcı yüzeyi, adsorplama kapasitesi bakımından homojendir [40].

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır;

Adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir tanecik adsorplayabileceğini kabul eder. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Böylece adsorplayıcı yüzeyinde meydana gelen adsorplanan tabakası bir molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun derecesi yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz. Bu nedenle Langmuir izotermi tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar.

Ayrıca adsorplayıcı yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı ilgiye sahip olduklarını ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder.

Yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur [41].

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots(1.2)$$

olup  $q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve  $q_m$  ile  $b$  ise Langmuir sabitleridir.  $q_m$  adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve  $b$  ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir [42]. Böylece  $q_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir.  $b$  sabiti sıcaklığa bağlıdır.

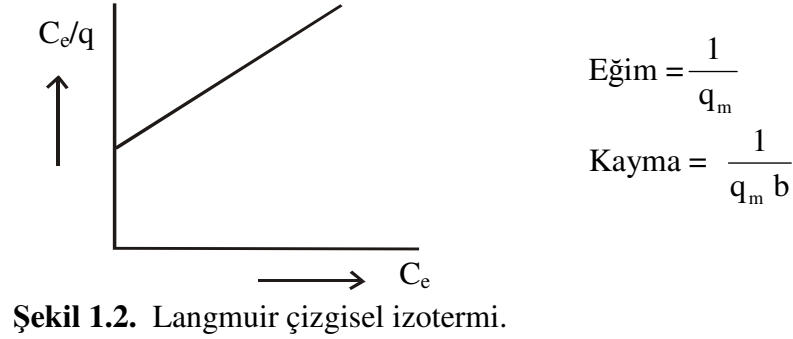
$$b = b_0 e^{Q_{ads}/RT} \quad \dots (1.3)$$

$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots(1.4)$$

bağıntısı ile verilir.  $b$  adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça  $b$  sabiti artar [14].  $b$  sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin ( $\Delta G$ ) hesaplanmasında kullanılır [43]:

$$\Delta G = -R.T \ln b \quad \dots(1.5)$$

$C_e$  değerlerine karşılık  $C_e/q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2) eğimi  $1/q_m$  ve kayma değeri ise  $1/q_m b$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden  $q_m$  ve  $b$  sabitleri hesaplanır.



Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_m} \quad \dots(1.6)$$

olup  $V_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $P_e$  adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı,  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir [14].

### Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen deneysel olarak veren Freundlich izoterminde adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad \dots(1.7)$$

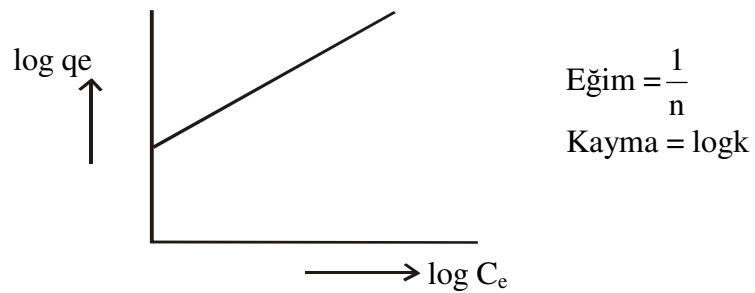
$q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  denge derişimi (mg/L) ve  $k$  ile  $n$  ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir [43].  $k$  terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile  $n$  terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki  $q_m$  terimi  $k$ 'ya,  $b$  ise  $n$ 'ye karşılık gelmektedir [44].

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots(1.8)$$

olup  $\log C_e$  değerlerine karşılık  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 1.3) eğimi  $1/n$  ve kayma değeri  $\log k$  olan bir doğru elde edilir.

Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $k$  değerleri bulunur.



Şekil 1.3. Freundlich çizgisel izotermi.

Gaz fazından adsorpsiyon için Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \log P_e \quad \dots(1.9)$$

olup  $V_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi ve  $P_e$  adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır [14].

### Dubin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubin-Radushkevich (DR) denklemi:

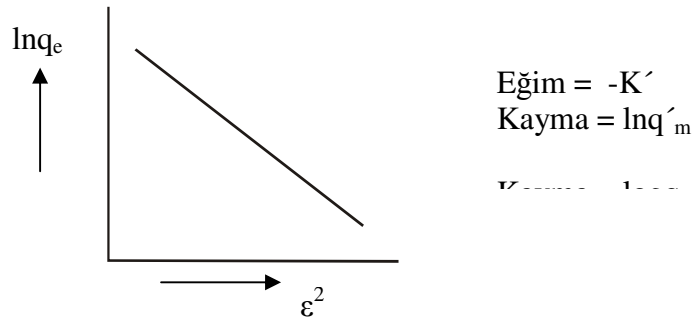
$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad \dots(1.10)$$

şeklinde olup  $\varepsilon$ ;  $RT \ln(1+1/C_e)$  değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli,  $q_e$  adsorplanan miktar (mg/g),  $q'_m$  tek tabaka kapasitesi (mg/g),  $C_e$  adsorplanana maddenin denge derişimi (mg/L),  $K'$  adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ ) ve  $T$  mutlak sıcaklıktır (K) [45].  $E$  ise ortalama adsorpsiyon enerjisi olup fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir [46,47].

DR denkleminin çizgisel şekli;

$$\ln q_e = \ln q'_m - K' \varepsilon \quad \dots (1.11)$$

olup  $\varepsilon^2$  değerlerine karşılık  $\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.4) eğimi  $-K'$  ve kayma değeri  $\ln q'_m$  olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.4. DR çizgisel izotermi.

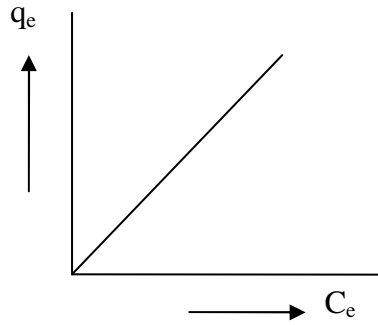
### Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre adsorplanan miktar ( $q_e$ ) ile denge derişimi ( $C_e$ ) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L C_e \quad \dots (1.12)$$

Nernst izotermindeki  $K_L$  adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda  $K_L$  Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir.  $C_e$  (mg/L) değerleri  $q_e$  (mg/g) değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğimi  $K_L$  olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir [48].





Şekil 1.5. Nernst izotermi.

### Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Heterojen adsorpsiyonlar için türetilen bir diğer adsorpsiyon izoterm modeli de Temkin adsorpsiyon izotermidir. Temkin denklemi kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir [49]. Temkin adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon ısısı ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir [50]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad \dots(1.13)$$

Temkin izotermi'nin çizgisel şekli;

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad \dots(1.14)$$

olup  $B_1 = RT/b$ , T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (J/mol K),  $K_T$  denge bağlanma sabiti (L/mg) ve  $B_1$  adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış adsorpsiyon ısısının ( $B_1$ ) sıcaklıkla arttığını böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir [51].

### 1.3.3. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözültiden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre yani denge temas süresi

adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltilerden adsorpsiyonda adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken pseudo birinci dereceden [52] ve pseudo ikinci dereceden [53] kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

### **Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Denklemi**

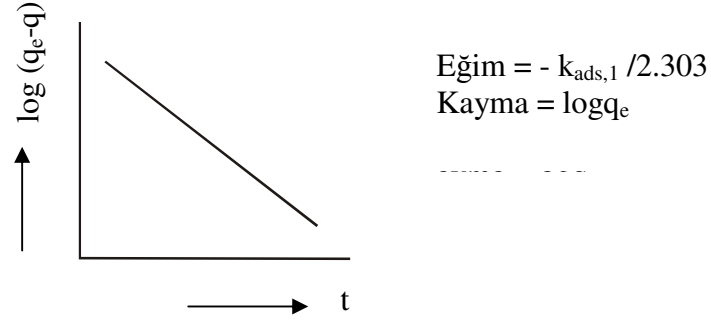
Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen pseudo birinci dereceden reaksiyon denklemidir [54]. Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q) \quad \dots(1.15)$$

Burada  $q_e$  dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g),  $q$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g),  $k_{ads,1}$  ( $\text{dak}^{-1}$ ) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem  $t = 0-t$  ve  $q = 0-q$  aralığında belirli integrali alınırsa yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} t \quad \dots(1.16)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $\log (q_e - q)$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,1}$ ) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar ( $q_e$ ) bulunur:



**Şekil 1.6.** Lagergen denkleminin çizgisel şekli.

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) mutlaka bilinmelidir.  $q_e$ 'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı durumlarda adsorpsiyon hızı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca  $q_e$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış madde miktarı olan  $q$ 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi  $t = \infty$  için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme – yanılma yöntemi ile belirlenir.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,1}$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

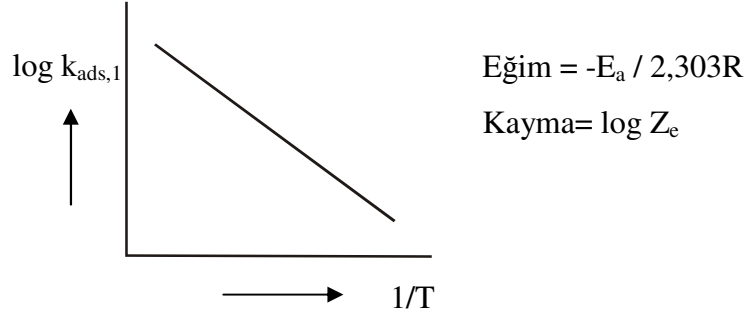
$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \dots(1.17)$$

$Z_e$  adsorpsiyon olayının frekans faktörü,  $R$  evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K),  $T$  mutlak sıcaklık (K) ve  $E_a$  ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \frac{1}{T} \quad \dots(1.18)$$

olup,  $1/T$  değerleri  $\log k_{ads,1}$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) belirlenir.



**Şekil 1.7.** Arrhenius denkleminin çizgisel şekli.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol- den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (8,4 kJ/mol - 83,7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir [55].

### **Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Denklemi**

Birçok adsorpsiyon olayında pseudo birinci dereceden hız denklemi dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

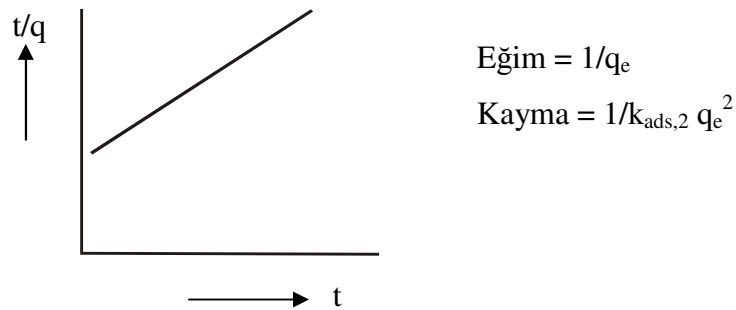
Pseudo ikinci derece hız denkleminde göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad \dots(1.19)$$

Burada  $k_{ads,2}$  adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdak),  $q_e$  denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve  $q$  ise herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır. Denklem,  $t = 0-t$  ve  $q = 0-q$  aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots(1.20)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $t/q$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.8) elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,2}$ ) bulunur:



Şekil 1.8. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli [56].

#### 1.4. Adsorpsiyon Mekanizması

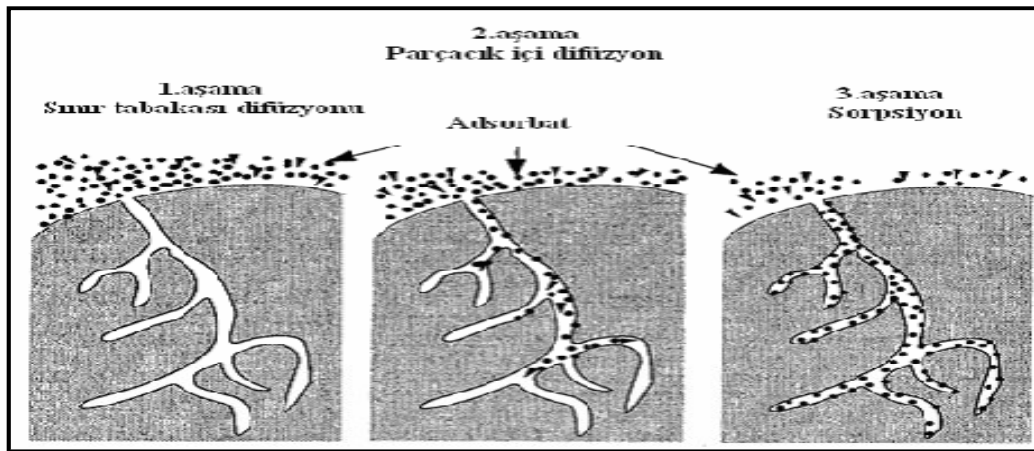
Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorplayıcı ile adsorplananın temas süresi tespit edilir [57]. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorplayıcı tarafından adsorplanması 4 temel aşamada gerçekleşir ve bu mekanizma Şekil 1.9 ' da gösterilmiştir.

**1. Film tabakası difüzyonu:** Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak moleküller adsorplayıcıyı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamakta adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

**2. Sınır tabakası difüzyonu:** Film tabakasına gelen adsorplanacak moleküller buradaki durgun kısımdan geçerek adsorplayıcının gözeneklerine doğru ilerlerler.

**3. Parçacık içi difüzyon:** Sonra adsorplayıcının gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlerler.

**4. Sorpsiyon:** En son olarak da adsorplanacak moleküllerin adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.



**Şekil 1.9.** Adsorpsiyon Mekanizması.

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir [25, 58, 59].

Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden hız denklemlerinden elde edilen kinetik veriler aşağıdaki dinamik eşitliklerde değerlendirilebilir.

**a) Elovich Denklemi:**

$$q = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \dots(1.21)$$

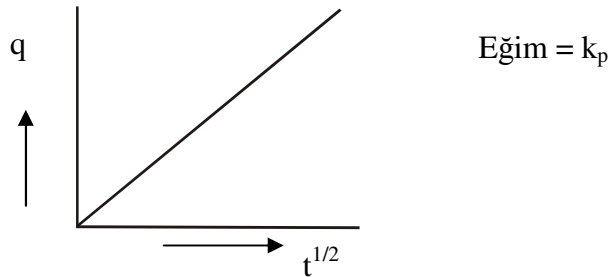
Burada  $\alpha$  başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve  $\beta$  desorpsiyon hız sabiti (g/mg) dir [55].

**b) Gözenek Difüzyon Denklemi (Weber – Morris Modeli):** Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde adsorplanan miktar alıkonma süresinin karakökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots(1.22)$$

$q$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dak<sup>1/2</sup>) dir [56].

Weber – Morris modeline göre adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa,  $t^{1/2}$  değerleri  $q$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10) orijinden geçen bir doğru elde edilir [60]. Bu durumda gözenek difüzyonu hız belirleyici basamaktır.



Şekil 1.10. Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli.

**c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:**

$$\ln (1-F) = -kt \quad \dots(1.23)$$

Burada  $F$  herhangi bir anda adsorplanan miktarın ( $q$ ) denge anında adsorplanan miktara ( $q_e$ ) oranıdır. Yani  $F=q/q_e$  ve  $k$  ise adsorpsiyon hız sabitidir [61].

### 1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır [62].

Denge sabiti adsorpsiyon entalpisi değişimine göre sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

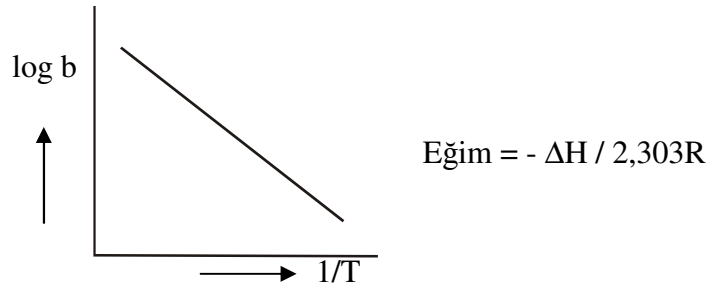
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (1.24)$$

b Langmuir sabiti,  $\Delta H$  adsorpsiyon entalpisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (J/molK) dir. Bu eşitliğe göre denge sabiti (b) üzerine sıcaklığın etkisi  $\Delta H$ 'ın işareti ile değerlendirilir. Bۆylece,  $\Delta H$  pozitif işareti olduğunda (endotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine,  $\Delta H$  negatif işareti olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözeltiden adsorpsiyona ilişkin entalpi değişimi adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \frac{1}{T} \quad \dots (1.25)$$

$1/T$  değerleri  $\log b$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (şekil 1.11) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) bulunur:



**şekil 1.11.** Clausius – Clapeyron denkleminin grafiksel gۆsterimi.

Farklı iki sıcaklık için Clausius – Clapeyron denklemi:

$$\log \left( \frac{b_2}{b_1} \right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots (1.26)$$



Burada  $b_2$  ve  $b_1$  sırasıyla  $T_2$  ve  $T_1$  sıcaklıklarındaki denge sabitleridir.

Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve denge sabiti ( $b$ ) sıcaklıkla değişir ve aralarında,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (1.27)$$

eşitliği vardır. Bu eşitlik,

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots (1.28)$$

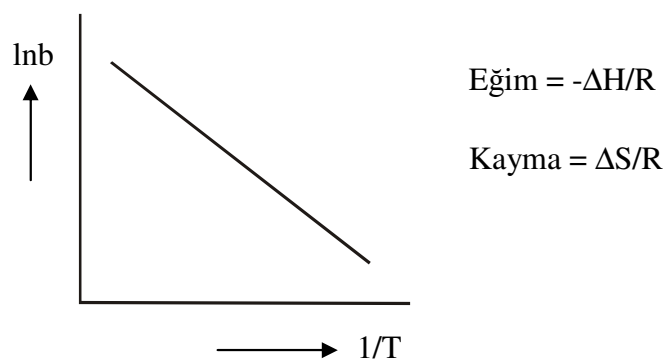
$$-RT \ln b = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (1.29)$$

halini alır. Bu eşitliğin her iki tarafı  $-RT$ 'ye bölüldüğünde;

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots (1.30)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$  değerlerine karşılık  $\ln b$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.12) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin entalpi değişimi ve kayma değerinden adsorpsiyona ilişkin entropi değişimi bulunur [63]:



**Şekil 1.12.** Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi.

$\Delta H$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değişiminin ve Gibbs enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.

## 2. BOYARMADELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1. Boya ve boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması veya onlara güzel bir görünüm sağlamak amacıyla renkli hale getirilmelerinde kullanılan maddelere boya denir (Alm. Farbkörper, İng. Pigment, Paint, Fr. Colorant). Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirinin yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatçı, ressam, badanacı vb.ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. (Örneğin; sülyen, ultramin, vb). Ancak organik yapıda da olabilirler (ftalosiyanimler v.b.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımak yoluyla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff, Fr. Teinture) denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşirler ve böylece cismin yüzeyi yapı bakımından değişikliğe uğrar. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

### 2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Bunların bazılarını aşağıda kısaca değinilecek, boyarmadde kimyasına esas teşkil ettiğinden, kimyasal yapılara göre sınıflandırma temel alınarak ayrı ayrı incelenecektir.

## 2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

### 1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

#### a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ) ve kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerir: ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $\text{COONa}$ ). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asidik ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

#### b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler ( $\text{HCl}$ ) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılır.

#### c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik ve hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

### 2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür:

#### a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

### **b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler**

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

### **c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler**

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu ilkeye göre uygulanır.

### **d) Polikondensasyon Boyarmaddeler**

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

### **e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler**

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girer.

### **f) Pigmentler**

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

## **2.2.2.Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma**

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar) boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

### 1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf–boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

### 2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri  $Bm-SO_3^- Na^+$  (Bm:boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri yapılarında bir veya birden fazla  $-SO_3H$  sülfonik asit grubu veya  $-COOH$  karboksilik asit grubu içerirler. Suda iyi çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadırlar, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyarmaddeler sınıfına girmezler. Asidik boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

### 3. Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik ve bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

#### 4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir ve daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

#### 5. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

#### 6. Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ve oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

## **7. İnkışaf Boyarmaddeler**

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol–As boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandırlar. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

## **8. Metal – Kompleks Boyarmaddeler**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

## **9. Dispersiyon Boyarmaddeleri**

Suda eser miktarda çözünebilen bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca olarak poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

## **10. Pigment Boyarmaddeleri**

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C' de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve

bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

### **2.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma**

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır [64].



### 3. CHİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Chitin selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimerdir. Yengeç ve karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Dünyada yıllık chitin üretiminin yaklaşık  $1.5 \times 10^5$  ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun  $5.6 \times 10^4$  tonu karidesten,  $3.9 \times 10^4$  tonu çeşitli deniz kabuklularından,  $3.2 \times 10^4$  tonu mantarlardan ve  $2.3 \times 10^4$  tonu istiridyelerden elde edilmektedir. Böcek kabuklarında yaklaşık % 23.5 oranında chitin bulunurken bu oran yengeç ve karideste sırasıyla % 17 ile % 32 arasında değişmektedir.

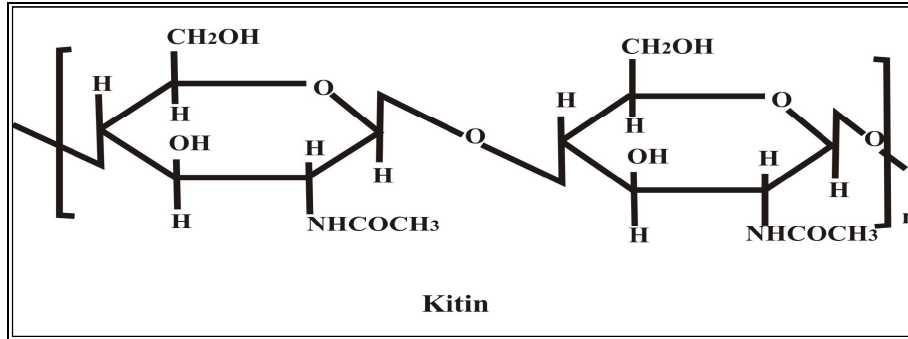
Chitin birçok türevi bulunmakla beraber bunlar arasında en önemlisi chitosandır. Chitosan ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Bracannot mantarlarda bulunan chitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894’de Hoppe-Seyler chitini potasyum hidroksit içerisinde  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de işleme sokmuş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan “chitosan”ı elde etmiştir. 1934 yılında chitosandan film üretimi ve lif eldesi konusunda olmak üzere iki patent alınmıştır. Aynı yıl Clark ve Smith tarafından çok iyi oryante olmuş chitosan lifi üretimi de başarı ile gerçekleştirilmiştir [65].

Chitin ve chitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika’daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve endüstrisine bağımlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda özellikle Norveç, Meksika ve Şili gibi ülkeler çalışmalarını yürütmektedirler. Örneğin “Flonac” ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen chitosanın 2000 yılındaki üretimi 1250 ton civarında olmuştur [66-68].

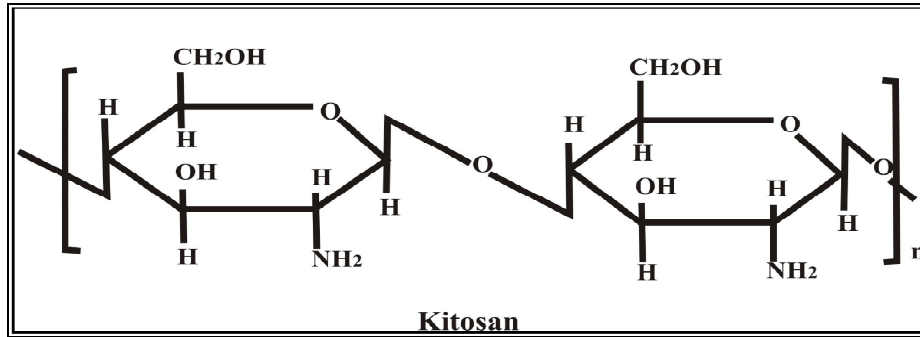
#### 3.1. Chitin ve Chitosanın Kimyasal Yapısı

Bir biyopolimer olan chitin esas olarak poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-asetamid-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$  yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- $\beta\text{-D-glukopiranoz}$  monomerlerini de içermektedir. Chitosanın kimyasal yapısı poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$  şeklindedir. Chitin ve chitosan polisakkaridleri kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda ikinci karbon

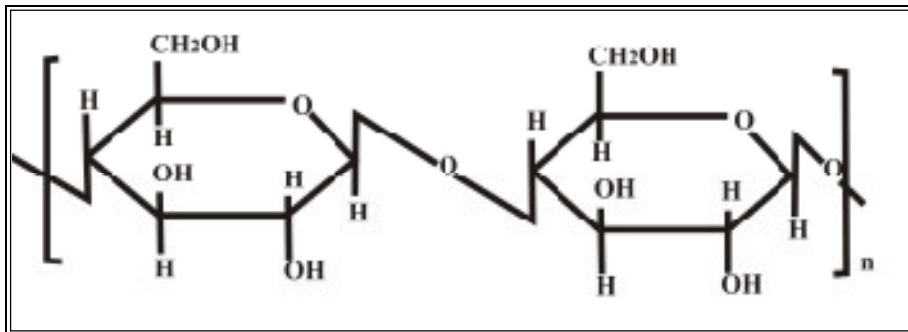
atomuna bağı hidroksil (-OH) grubu bulunurken chitinde asetamid (-NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ve chitosanda ise amin (-NH<sub>2</sub>) grubu bulunmaktadır.



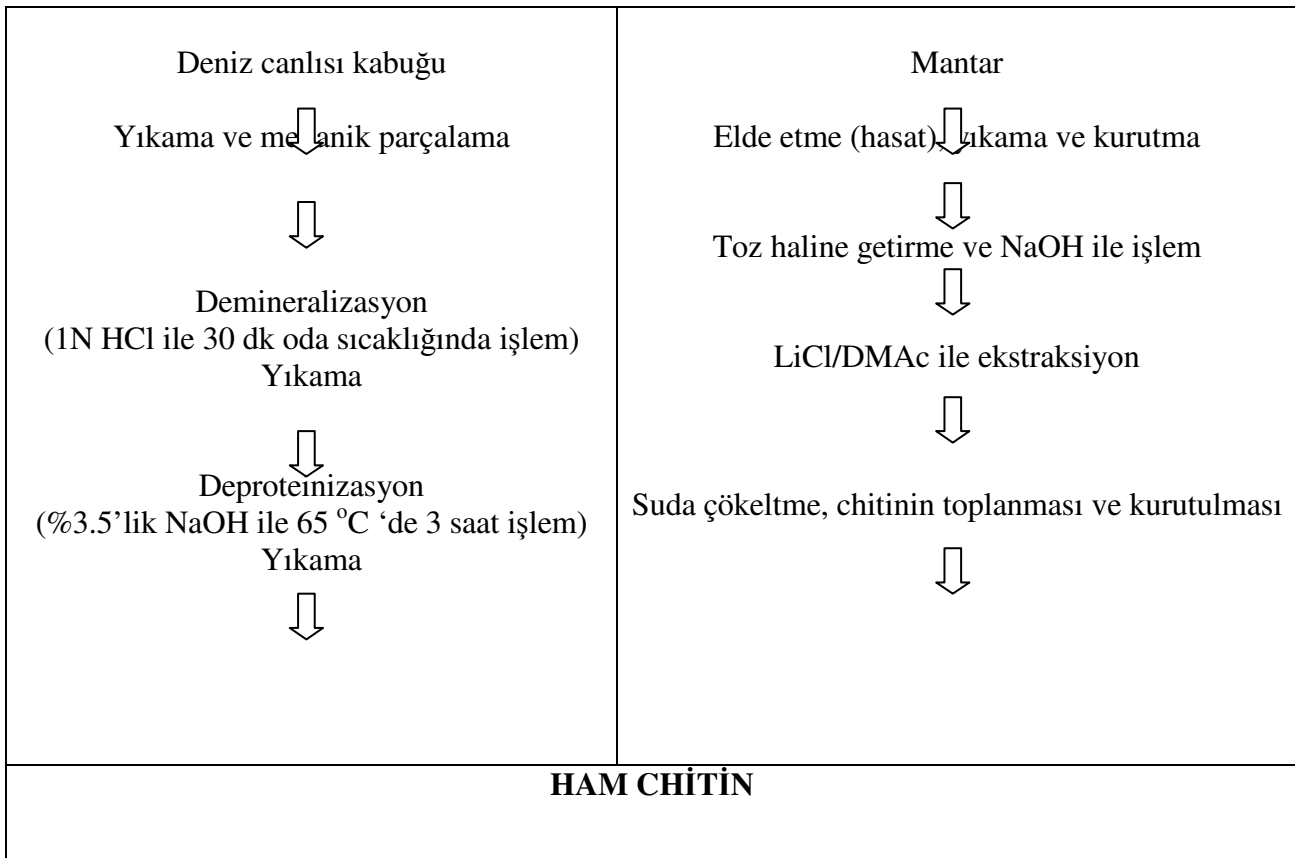
Şekil 3.1. Chitinin molekül yapısı.



Şekil 3.2. Chitosanın molekül yapısı.



Şekil 3.3. Selülozun molekül yapısı.



**Şekil 3.4.** Deniz hayvanı kabuklarından ve mantarlardan chitin eldesi [69].

**Çizelge 3.1.** Chitosanın teknik üretim koşulları.

Adım	Kimyasal madde	Sıcaklık (°C)	Süre
Deproteinizasyon	% 0.5- 15 NaOH	25 – 100	0.5-72 saat
Demineralizasyon	% 2-8 HCl	15 – 30	0.5-48 saat
Dekolorizasyon	Çeşitli organik çözücüler (NaOCl)	20 – 30	Yıkama, 60dk
Deasetilasyon	% 39- 60 NaOH	60 – 150	0.5-144 saat

Yapılan araştırmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür. Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır [70].

### 3.2. Chitosanın Özelliklerine Etki Eden Etmenler

Chitosanın özelliklerine etki eden etmenler deasetilasyon derecesi, molekül kütlesi, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir.

### 3.2.1. Deasetilasyon Derecesi

Chitin ve chitosan arasındaki temel farklılık yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. Deasetilasyon Derecesi (DD) chitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Chitin belli derecede deasetillenmesi (% 60 ve üzeri) sonucunda chitosan elde edilmektedir [71,72]. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır.

Chitosanın chitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi chitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözücüler kullanılmasına karşın chitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. Chitosanın deasetilasyon derecesinin başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopisi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır.

### 3.2.2. Molekül Kütlesi

Chitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül kütlesidir. Chitin ve chitosanın molekül kütlesi elde edildikleri kaynağa ve özellikle deasetilasyon koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözülmüş oksijen chitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül kütlesinin düşürmektedir. Diğer yandan, çok yüksek sıcaklıklar da chitosanın molekül kütlesine olumsuz etki etmektedir. Örneğin 280 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda chitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül kütlesi düşmektedir. Molekül kütlesinin belirlenmesinde jel permetasyon kromatografisi, ışık saçılma spektroskopisi ve viskozimetrik yöntemler gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [73].

### 3.2.3. Viskozite

Sıcaklık, viskozite, deasetilasyon ve pH derecesi gibi parametreler chitosanın özelliklerine etki etmektedir. Viskozite demineralizasyon süresinin artması ile düşmektedir. Yaklaşık 4 °C'de depolanan chitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür.

### 3.2.4. Çözünürlük

Chitin çok miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristalin yapıda bir polimerdir. Bu nedenle seyreltik asitlerde ve birçok organik çözücüde çözünmemektedir. Chitosan katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında bazı çözeltilerde kolayca çözünebilmektedir. Diğer yandan, inorganik asitler içerisinde chitosanın çözünürlüğü oldukça düşüktür. Chitosanın çözünmesi amacıyla genellikle asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan çözücü asetik asittir.

Chitosanın çözünürlüğünü etkileyen sıcaklık, çözücü konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için chitosanın en az % 75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir. Asidik ortamda NH<sub>2</sub> grubu -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Chitosanın çözünürlüğü kimyasal modifikasyonları ve film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir. Çizelge 2’de chitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Chitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu.

Asitler	Chitosan Derişimi				
	% 1	% 5	% 10	% 50	>% 50
<b>Asetik</b>	+	+	+		
<b>Sitrik</b>	-	+	+		
<b>Formik</b>	+	+	+	+	+
<b>Laktik</b>	+	+	+		
<b>Malik</b>	+	+	+		
<b>Malonik</b>	+	+	+		
<b>Tartarik</b>	-	-	+		

(+): çözünebilir, (-): çözünemez [74].

### 3.2.5. Renk

Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment chitin ile kompleks oluşturmaktadır. Toz halindeki chitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Chitinden chitosan eldesi esnasında renk giderilmesi aseton ile ekstraksiyon

ve ardından % 0.3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dk'lık işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde renk giderme işlemi için alternatif olarak  $KMnO_4$ ,  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_4$  veya  $H_2O_2$  gibi kimyasalların da kullanılabileceği ifade edilmektedir.

### 3.3. Chitosanın Kullanım Alanları

Chitosan günümüzde başta medikal alanda olmak üzere tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atık su arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılmaktadır. Doğada selülozdan sonra ikinci en yaygın biyopolimer olan chitin birçok alanda yaygın biçimde kullanılmasına karşın sıkı moleküler yapısı nedeniyle bazı durumlarda sorunlarla karşılaşılabilir. Bu nedenle chitin yerine, deasetilasyonu sonucu elde edilen ve başlıca türevi olan chitosan kullanılmaya başlanmıştır.

Chitosan çeşitli ülkelerde büyük ölçüde kullanılmasına karşın ülkemizde bu oran daha düşüktür. Tekstil sanayinde de birçok amaç için kullanılmaktadır. Bunlar arasında; antimikrobiyal özellik kazandırması, yünlü kumaşlarda çekmezlik sağlaması, reaktif boyamada tuz miktarını azaltması, antistatik özellik kazandırılması ve deodorant maddesi olarak kullanılması sayılabilir.

Chitosan medikal tekstiller alanında oldukça önem kazanmıştır. 1960'ların ortalarından beri Japonya başta olmak üzere pek çok Asya ülkesinde bu konuda çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle yara tedavisinde doku sağlanması için chitosan oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, medikal yapay deri, cerrahi dikiş iplikleri, yapay kan damarları, kontrollü ilaç salımı, kontakt lens yapımı, yara bandı, sargı bezi yapımında chitosan kullanılırken; kolesterol kontrolü (yağ bağlayıcı), tümör inhibitörü, antifungal, antibakteriyel ve hemostatik etki göstermesi özelliklerinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanılır [75].

Chitosan tablet olarak kullanılması halinde tükürük veya midede bulunan lipaz enzimi tarafından parçalanabilmektedir. Parçalanma sonucunda amin şekerleri gibi toksik özellikte olmayan ürünler açığa çıkmaktadır. Chitosan toksik özellikte olmaması, çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olması ve vücut içerisinde tamamen zararsız ürünlere (amino şekeri) parçalanmasının yanı sıra kolesterol düşürücü etkiye de sahiptir [76].

**Çizelge 3.3.** Chitosan türevlerinin uygulama alanları [75].

Uygulama Alanı	Spesifik Kullanımları
Su Arıtımı	Kirlenmiş atık sular için koagülasyon ve flokülasyon
	Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı
Ziraat	Bitki katkı maddesi Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı Antimikrobiyal madde
Biyoteknoloji	Kromatografik yöntemlerde Enzim immobilizasyonunda
Gıda	Doğal kıvamlaştırıcı Hayvan yemlerini de içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işlemede (örneğin şeker işlemede) Filtreleme ve temizleme Hipokolestolemik madde (zayıflama maddesi) Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi
Kozmetik	Şaç şekillendirici yapımı Cilt nemlendirmede (nemlendirici kremlerde) Antikolestrol ve yağ bağlayıcı olarak zayıflama maddesi Deodorantlarda koku giderici madde
Medikal Alan	Hayvan ve insanlar için yara bandı yapımında Sargı bezi yapımında ve yara tedavisinde (yara tedavisini %30 oranında hızlandırmaktadır) Yanık tedavisinde acıyı dindirme ve iyileştirme etkisi Kan pıhtılaştırıcı madde Hemostatik madde Kontakt lens yapımı İlaç salımı

Chitosan yara iyileşmesini hızlandırmada da oldukça etkin rol oynamaktadır. Başta diyabet hastaları olmak üzere vücuttaki yaraların iyileşme hızı hastalar için büyük önem taşımaktadır. Chitin ve chitosan uzun süredir yara iyileştirme özellikleri bakımından araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Chitosan heparin (- yüklü) ile polielektrolit kompleks oluşturma özelliği sayesinde yara tedavisinde etkin rol oynamaktadır. Heparin kanın pıhtılaşmasını önleyen (antikoagülan) bir polisakkariddir. Oluşan bu kompleks ve beraberinde hücre büyüme faktörünün artması doku gelişimini desteklemektedir [77].

Son yıllarda chitosandan elde edilen bandajlar önem kazanmıştır. Bunlar özellikle Irak savaşı sırasında kullanım alanı bulmuştur. Z. Medica firması tarafından üretilen bu bandajlar sayesinde kanın durdurulması sağlanarak yaraların hızla iyileştiği ve birçok askerin yaşamının kurtarıldığı ifade edilmiştir. Bu ürünlerin kanamayı durdurma hızının yaklaşık 60 mL/dak olduğu ve bandajların karides ve yengeç gibi deniz canlılarına karşı alerjik reaksiyon gösteren askerler üzerinde dahi herhangi bir alerjik reaksiyon yaratmadığı belirlenmiştir [78].

Chitosan hemostatik özellikte bir polimerdir. Hemostatik mekanizması klasik pıhtılaşmadan bağımsız olup eritrosit hücre membranı ile chitosan arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Tavşanların dillerinde yapılan kesiklere chitosanın uygulanan grupta chitosan içermeyen çözeltilinin uygulandığı gruba göre kanama zamanında azalma olduğu belirlenmiştir [79].

Chitosan tekstil alanında da geniş biçimde kullanılmaktadır. Bunlar arasında antimikrobiyal, boyama, yünde keçeleşmezlik vb. sayılabilmekte ve bu konuda çalışmalar sürmektedir. Chitosanın bu şekilde kullanım olanaklarının genişletilmesiyle, doğada büyük miktarda atık oluşturan deniz kabuklularının önüne geçilmekte ve aynı zamanda başta insan sağlığı olmak üzere herhangi bir yan etki göstermeyen ürünlerin kullanımı avantajından da yararlanılmaktadır [80].



#### 4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

✓ G. Crini ve çalışma arkadaşları sulu çözeltiden bazik blue 3(BB 3) 'ün chitosan ile uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Chitosan ile sulu çözeltiden bazik blue 3'ün adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu ve tepkimenin pseudo ikinci-dereceden olduğunu belirlemişlerdir [81].

✓ İ. Uzun ve F. Güzel chitosan ve MCM – chitosan ile sulu çözeltiden bazı toksik boyarmaddelerin (oranj-II, kristal viyole, reaktif mavisi 5) ve p-nitrofenolün uzaklaştırılmasını boyarmadde derişimi, çalkalama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişler ve asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda MCM–chitosanın chitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğunu belirlemişlerdir [82].

✓ F.S.C. dos Anjos ve arkadaşları toksik bir boyarmadde olan indigo karmenin sulu çözeltiden chitosan yoluyla uzaklaştırılmasını termodinamik olarak incelemişler ve chitosan üzerinde indigo karmen biyosorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ayrıca hem Langmuir hem de Freundlich izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir [83].

✓ N. Sakkayawong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltiden bazı reaktif boyarmaddelerin chitosan ile uzaklaştırılması asidik ve bazik koşullarda incelenmiştir. Asidik ortamda boyarmadde ile chitosan yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (amino grupları) arasında elektrostatik etkileşimin, bazik ortamda ise chitosan yüzeyindeki hidroksil grupları ile boyarmadde arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca asidik koşullarda sadece kimyasal adsorpsiyonun, bazik koşullarda ise hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun oluştuğu belirtilmiştir [84].

✓ P. Waranusantigul ve çalışma arkadaşları Spiradella polyrrhiza biyokütlesi üzerinde metilen mavisinin biyosorpsiyonunu kinetik olarak incelemişlerdir. pH, denge temas süresi ve biyosorplayıcı miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak, biyosorpsiyon hız sabitlerini ve gözenek difüzyon hız sabitlerini belirlemişlerdir [60].

✓ B.K. Nandi ve çalışma arkadaşları kil ile sulu çözeltilerden kristal viyolenin ve brillant yeşilinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin boyar madde derişimi, temas süresi, kil miktarı, çalkalama hızı, pH, sıcaklık etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemiştirlerdir. Kil ile sulu çözeltilerden kristal viyolenin ve brillant yeşilinin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu ve tepkimenin pseudo ikinci-dereceden olduğunu belirlemiştirlerdir. Çalışma sonucunda hesaplanan kütle transfer katsayısından kil üzerinde kristal viyolenin brillant yeşiline göre daha hızlı adsorplandığı sonucuna varmışlardır [85].

✓ V. S. Mane ve çalışma arkadaşları kül haline getirdikleri küspe ile sulu çözeltilerden brillant yeşilinin adsorpsiyonuna ilişkin pH, denge temas süresi, adsorplayıcı miktarı ve başlangıç derişimi etkisini incelemiştirlerdir. Elde edilen verileri Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Dubnin-Radushkevich ve Temkin izoterm denklemlerine uygulamışlardır [86].

✓ A. Mittal ve arkadaşları kül ve yağsız soya ile sulu çözeltilerden brillant yeşili ve tehlikeli bazı boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH, adsorplayıcının parçacık boyutu ve sıcaklık etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemiştirlerdir [87].

✓ V. S. Mane ve çalışma arkadaşları pirinç kabuklarından elde ettikleri kül ile sulu çözeltilerden brillant yeşilinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH, denge temas süresi, adsorplayıcı miktarı ve başlangıç derişimi etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemiştirlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin, Dubnin–Radushkevich izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ayrıca hem Langmuir hem de Redlich–Peterson izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemiştirlerdir [88].

✓ K. G. Bhattacharyya ve A. Sarma yeşil yapraklı ağaç tozları ile sulu çözeltilerden brillant yeşilinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH, adsorplayıcı miktarı ve sıcaklık etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemiştirlerdir [89].

✓ M. Doğan ve arkadaşları perlit ile metilen mavisinin uzaklaştırılma kinetiğini ve mekanizmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorpsiyon hızı üzerinde pH, sıcaklık ve başlangıç boya derişimi etkisini kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişlerdir [90].

✓ S. Chakrabarti ve B. K. Dutta cam yünü ile metilen mavisinin adsorpsiyonu ve difüzyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu işlemler üzerinde pH, adsorplayıcı miktarı ve boya derişimi etkisini incelemişlerdir [91].

✓ E. N. El Qada ve arkadaşları, buharla aktifleştirilmiş taşkömüründen elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH ve adsorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun Redlich–Peterson izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir [92].

✓ D. Özer ve çalışma arkadaşları kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözülden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin başlangıç boya derişimi, sıcaklık ve parçacık boyutu etkisi incelenmiş olup optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışma sonucunca kurutulmuş fıstık kabuklarının metilen mavisinin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varılmıştır [93].

✓ Chih-Huang Weng ve Yi-Fong Pan aktifleştirilmiş çamur ile metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır [94].

✓ Saeed B. Bukallah ve çalışma arkadaşları kum ile sulu çözülden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Elde edilen verileri Dubnin–Radushkevich ve Freundlich izoterm denklemlerine uygulamışlardır [95].

✓ H. Pekkuz ve çalışma arkadaşları kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözülden metanil sarısı ve metilen mavisi adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak incelemişlerdir. Elde edilen kinetik verileri pseudo birinci-dereceden, pseudo ikinci-dereceden ve gözenek difüzyon hız sabiti denklemlerine uygulamışlar ve pseudo birinci-dereceden hız sabitini ( $k_1$ ), pseudo ikinci- dereceden hız sabitini ( $k_2$ ) ve gözenek difüzyon hız sabitini ( $k_p$ ) hesaplamışlardır [96].

## 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Kullanılan Materyaller

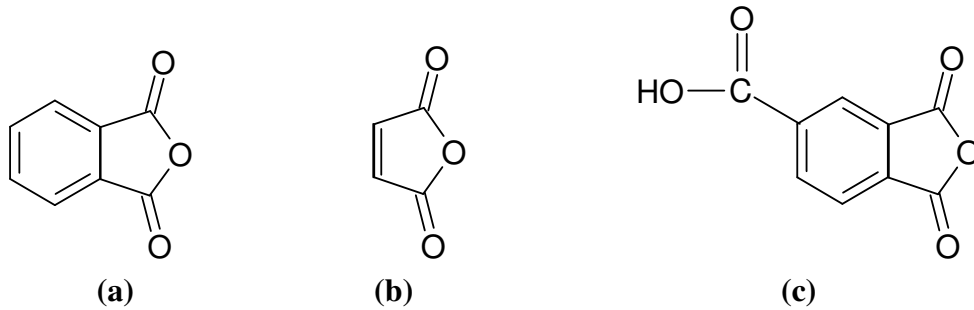
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.

Madde İsmi	Firma	Katalog No
Chitosan	Sigma	C-9213
Metilen mavisi	Merck	
Brillant yeşili	Fluka	16020
Maleik anhidrit	Aldrich	M18-8
Ftalik anhidrit	Aldrich	12.573-3
Trimellitik anhidrit	Aldrich	B460-0
Asetik asit	Riedel–de Haen	04276
Amonyum klorür	Merck	A384645 -246

### 5.2. Chitosanın Modifikasyonu

Öncelikle 2 g chitosan 20 mL %20’lik sodyum hidroksitle bir magnetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 24 saat etkileştirildi. Elde edilen karışım vakumda süzüldü. Süzme işleminden sonra elde edilen çökelek 40 mL dimetilsülfoksit (DMS) bırakıldı. 2 g halkalı anhidrit (ftalik anhidriti, maleik anhidriti ve trimellitik anhidriti) oda sıcaklığında karışıma eklendi. Ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidritin molekül yapıları Şekil 5.1’de verilmiştir. Oluşan karışım yaklaşık 7 saat boyunca 60 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda karıştırmadan bekletildi.



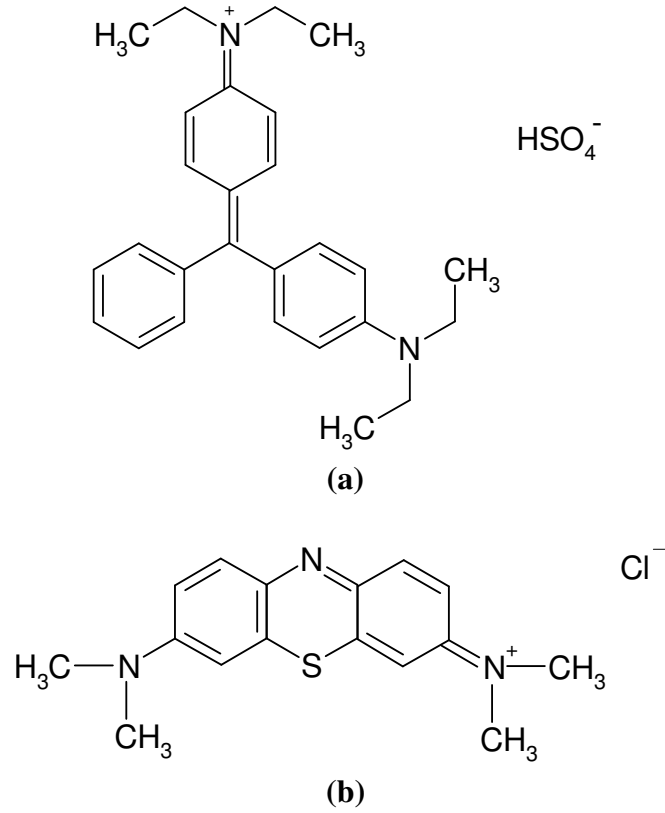
**Şekil 5.1.** a) Ftalik anhidrit, b) maleik anhidrit c) trimellitik anhidritin molekül yapıları.

7 saatlik etkileşmeden sonra yağ banyosunda elde edilen ürünün pH'ı % 1 'lik asetik asitle ile 7'ye ayarlandı. Bu şekilde elde edilen ürün vakumda süzülür, öncelikle saf suda ardından asetonda ( $C_3H_6O$ ) ve son olarak etil alkol ( $CH_3CH_2OH$ ) içerisinde sırasıyla dağıtılarak ayrı ayrı vakumda süzme işlemleri gerçekleştirildi ve elde edilen ürünler vakumda kurutuldu [97]. Ftalik anhidrit ile modifiye edilen chitosan FAC, maleik anhidrit ile modifiye edilen chitosan MAC ve trimellitik anhidrit ile modifiye edilen chitosan TAC olarak isimlendirildi. Modifiye edilen chitosanlar FTIR spektrumları ile karakterize edildi. Spektrumlar PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer (PerkinElmer Inc., USA) cihazı ile alındı. NOVA 4000e Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Analiz Cihazı (Quantachrome Instruments, USA) ile TAC'ın BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı belirlendi. Ayrıca, Jeol JSM-6335F scanning electron microscope (GlobalSpec Inc., USA) cihazı ile TAC'ın brillant yeşilini ve metilen mavisini adsorplamadan önceki ve adsorpladıktan sonraki SEM fotoğrafları çekildi.

### 5.3. Yöntem

Brillant yeşilinin ve metilen mavisinin maksimum dalga boylarını ( $\lambda_{mak}$ ) belirlemek için SHIMADZU UV – 160 görünür alan spektrofotometresi kullanıldı ve sırasıyla 632 nm ve 669 nm olarak belirlendi. Brilliant yeşilinin ve metilen mavisinin molekül yapıları Şekil 5.2.'de verilmiştir. Daha sonra bulunan maksimum dalga boyunda boyarmaddelerin çeşitli derişimlerine karşılık gelen absorpsanlar (A) ölçüldü. Ortalama yöntemi kullanılarak derişim ile absorpsan arasındaki doğru denklemi belirlendi.

Daha sonra TAC ile sulu çözeltiden bu boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla boyarmaddelerin 50 ppm'lik doğal çözeltilerinden alınan 50 mL'lik örnekler ile TAC'dan alınan 0.1 g'lık örnekler 140 rpm çalkalama hızında farklı sürelerde çalkalandı. Bu tipteki kinetik çalışma her iki boyarmadde için üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 40 °C ve 55 °C) yapıldı. Brilliant yeşilinin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisi pH=4.35, pH=4.56 ve pH=4.88'de ve metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisi ise pH=6, pH=7 ve pH=8'de benzer şekilde çalışıldı. Brilliant yeşiline ilişkin çözeltilerin pH'sı 0.1 M HCl kullanılarak ve metilen mavisine ilişkin çözeltilerin pH'sı ise  $Na_2HPO_4/KH_2PO_4$  ve  $NH_3/NH_4Cl$  tamponları ile 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlandı.



**Şekil 5.2.** Adsorplanan olarak kullanılan boyarmaddelerin molekül yapıları: **(a)** brillant yeşili, **(b)** metilen mavisi.

Ayrıca her iki boyarmadde için izoterm çalışması yapıldı. Bunun için boyarmaddelerin farklı derişime sahip çözeltilerinden 50'şer mL alınarak 0.1 g'lık TAC örnekleri ile denge temas sürelerince 140 rpm çalkalama hızında çalkalandı.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 6.1. Chitosanın Ftalik Anhidrit, Maleik Anhidrit Ve Trimellitik Anhidrit İle Etkileştirilmesine İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Şekil 1 chitosanın FTIR spektrumunu göstermektedir. Chitosan öncelikle ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidrit ile etkileştirildi. Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4 sırasıyla ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidrit ile etkileştirilen chitosanın FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlara bakıldığı zaman chitosan ile yukarıdaki halkalı anhidritler arasında bir iyon çiftinin oluştuğu görülmektedir. Trimellitik anhidrit ile etkileştirilen chitosanın (TAC) BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla  $1.728 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0.003 \text{ cc/g}$  olarak belirlendi. Şekil 5 TAC'ın SEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu fotoğraflara bakıldığı zaman TAC'ın heterojen bir yapıya ve farklı büyüklüklerdeki gözeneklere sahip olduğu; ancak çoğunlukla makro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir.

### 6.2. TAC İle Sulu Çözeltilerden Brillant Yeşilinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 1 ve Şekil 6 sırasıyla brillant yeşilinin çalışma doğrusuna ilişkin deneysel verileri ve çalışma doğrusunu göstermektedir. Çizelge 2 chitosan, FAC, MAC ve TAC ile sulu çözeltilerden brillant yeşilinin yüzde adsorpsiyonuna ilişkin tek nokta sonuçlarını göstermektedir. Bu çizelgeye bakıldığı zaman brillant yeşilinin TAC tarafından daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sebepten dolayı bu dört maddeden biri olan TAC brillant yeşili ve metilen mavisi için adsorplayıcı olarak seçildi. Etkileştirme sonrası oluşan yapılar (FAC, MAC ve TAC) tarafından brillant yeşilinin ve metilen mavisinin daha fazla adsorplanması önemli ve arzu edilen bir sonuçtur. Çünkü bazik boyarmaddelerin chitosan tarafından çok az adsorplandığı bilinmektedir [82].

Çizelge 3 ve Şekil 7 sırasıyla TAC ile sulu çözeltilerden brillant yeşilinin adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin deneysel sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 3'deki deneysel sonuçlara ve Şekil 7'ye bakıldığı zaman brillant yeşilinin  $313 \text{ K}$ 'de daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu durum ilginçtir. Çünkü sırasıyla  $313 \text{ K}$ 'den daha düşük ve daha yüksek olan  $298 \text{ K}$  ve  $328 \text{ K}$  sıcaklıklarında daha az adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Bu durum ilk

bakışta ne fiziksel adsorpsiyonla ne de kimyasal adsorpsiyonla açıklanabilir. Çünkü bilindiği üzere fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Ancak izoterm çalışması yapıldığı zaman neden böyle bir sonucun ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Bu durum daha sonra izoterm kısmında açıklanacaktır.

Şekil 8 ve Şekil 9 sırasıyla sulu çözeltilerden brilliant yeşili adsorplamış TAC'ın FTIR spektrumunu ve SEM fotoğraflarını göstermektedir. TAC'ın sulu çözeltilerden brilliant yeşilini adsorplamadan önceki ve adsorpladıktan sonraki FTIR spektrumlarının birbirine çok benzer çıkması önemli bir kimyasal etkileşmenin olmadığını göstermektedir. TAC'ın brilliant yeşilini adsorpladıktan sonraki SEM fotoğraflarının brilliant yeşilini adsorplamadan önceki SEM fotoğraflarına göre daha düzgün olması, brilliant yeşilin TAC tarafından fiziksel olarak adsorplandığının diğer bir kanıtıdır.

Çizelge 4 ve Şekil 10 sırasıyla TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 1.16.) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Şekil 10'daki çizimler doğrusal olmadığından dolayı  $k_1$  sabitleri belirlenemedi. Çizelge 5 ve Şekil 11 sırasıyla TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mckay denkleminde (Denklem 1.20) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 6 TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitlerini ve belirleme katsayılarını göstermektedir. Çizelge 7 ve Şekil 12 sırasıyla TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde (Denklem 1.22.) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 8 TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitlerini ve belirleme katsayılarını göstermektedir. Gözenek difüzyon hız sabitleri Şekil 12'deki çizimlerin doğrusal kısımlarından hesaplandı.

Çizelge 9 ve Şekil 13 sırasıyla TAC ile sulu çözeltilerden brilliant yeşilin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin tek nokta sonuçlarını ve şeklini göstermektedir. Çizelge 9'daki deneysel veriler ve Şekil 13'e bakıldığı zaman pH yükseldikçe brilliant yeşilin TAC üzerinde daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Chitosanın yapısındaki amin grubu asidik ortamda



pozitif yüklenir [100]. Ortam ne kadar asidik olursa o kadar fazla sayıda amin grubu pozitif yüklenir. Brillant yeşili ise katyonik bir boyarmaddedir. Bu sebepten dolayı fiziksel adsorpsiyon yanında az da olsa kimyasal bir adsorpsiyon TAC ile brillant yeşili arasında gerçekleşiyorsa bu etkileşme giderek azalır ve adsorplanan miktar da azalmış olur. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin ayrıntılı kinetik çalışma yapılamadı. Çünkü brillant yeşilin üzerine baz eklendiği zaman rengi berraklaşıyor ve asit eklendiği zaman rengi koyulaşıyordu. Ayrıca adsorplayıcı ilave edildiği zaman ilk başlarda adsorplanan miktarlar negatif çıkıyordu. Bu sebepten dolayı TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin çalışma dar bir pH aralığında ve tek nokta olarak yapıldı.

Çizelge 10 ve Şekil 14 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verileri ve şekli göstermektedir. 298 K'deki adsorpsiyon izotermine Langmuir adsorpsiyon izotermine ve 313 K ile 328 K'deki adsorpsiyon izotermine ise Giles ve arkadaşları tarafından [98,99] yapılan izoterm sınıflandırılmasındaki S-b izotermine uydukları görülmektedir. Bilindiği üzere Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyona ve S-b izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Kinetik kısmında da belirtildiği gibi brillant yeşili TAC üzerinde 313 K' de daha fazla adsorplanmıştır. Aynı adsorpsiyon izotermine uyan 313 K ve 328 K'deki adsorpsiyon izotermi kendi aralarında karşılaştırıldıkları zaman fizisorpsiyon gerçeğine uygunluk görülmektedir.

TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K'deki adsorpsiyon izotermine ilişkin Langmuir denklemindeki b sabitinin değeri sırasıyla Denklem 1.5 ve 6.1'de değerlendirildi.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad \dots(6.1)$$

Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ )= -8.04 kJ/mol ve boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü ( $R_L$ ) ise  $7.8 \times 10^{-4}$  olarak belirlendi. Bilindiği üzere  $\Delta G$  değerinin negatif olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden olduğunu gösterir. Ayırma faktörü değerinin sıfırdan büyük birden küçük olması ise TAC'ın brillant yeşili için uygun bir adsorplayıcı olduğunu gösterir. Çünkü  $R_L > 1$  olduğu zaman izoterm tipinin uygun olmadığı,  $R_L = 1.0$  olduğu zaman izoterm

tipinin doğrusal olduğu,  $0 < R_L < 1.0$  olduğu zaman izoterm tipinin uygun olduğu ve  $R_L=0$  olduğu zaman ise izoterm tipinin tersinmez olduğu belirtilmiştir [101].

Çizelge 11 ve Şekil 15 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 12 TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin Langmuir sabitlerini ( $q_m$  ve  $b$ ) ve belirleme katsayısını göstermektedir.

### **6.3. TAC İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi**

Çizelge 13 ve Şekil 16 sırasıyla metilen mavisinin çalışma doğrusuna ilişkin deneysel verileri ve çalışma doğrusunu göstermektedir. Çizelge 14 ve Şekil 17 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin deneysel sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 14'deki deneysel sonuçlara ve Şekil 17'ye bakıldığı zaman metilen mavisinin sıcaklık düştükçe daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuç metilen mavisinin TAC üzerinde fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

Şekil 18 ve Şekil 19 sırasıyla sulu çözeltiden metilen mavisini adsorplamış TAC'ın FTIR spektrumunu ve SEM fotoğraflarının göstermektedir. TAC'ın sulu çözeltiden metilen mavisini adsorplamadan önceki ve adsorpladıktan sonraki FTIR spektrumlarının birbirine benzer çıkması önemli bir kimyasal etkileşmenin olmadığını göstermektedir. TAC'ın metilen mavisini adsorpladıktan sonraki SEM fotoğraflarının metilen mavisini adsorplamadan önceki SEM fotoğraflarına göre daha düzgün olması metilen mavisinin TAC tarafından fiziksel olarak adsorplandığının diğer bir kanıtıdır.

Çizelge 15 ve Şekil 20 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 1.16.) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Şekil 20'deki çizimler doğrusal olmadığından dolayı  $k_1$  sabitleri belirlenemedi. Çizelge 16 ve Şekil 21 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-Mckay denkleminde (Denklem 1.20) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli

göstermektedir. Çizelge 17 TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci dereceden hız sabitleri ve belirleme katsayılarını göstermektedir. Çizelge 17'deki  $k_2$  sabitleri Arrhenius denklemine (Denklem 1.18) uygulandı (Çizelge 18) ve Çizelge 18'deki değerler kullanılarak TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin  $1/T - \log k_2$  grafiği çizildi (Şekil 22). Daha sonra Şekil 22'deki çizimin eğiminden TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) yaklaşık olarak 62.1 kJ/mol olarak bulundu. Çizelge 19 ve Şekil 23 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde (Denklem 1.22.) değerlendirilmesine ilişkin sonuçları ve şekli göstermektedir. Şekil 23'deki çizimler doğrusal olmadığından dolayı TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri belirlenemedi.

Çizelge 20 ve Şekil 24 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin deneysel sonuçları ve şekli göstermektedir. Çizelge 20'deki deneysel sonuçlara ve Şekil 24'e bakıldığı zaman pH yükseldikçe metilen mavisinin TAC üzerinde daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Chitosanın yapısındaki amin grubu asidik ortamda pozitif yüklenir [100]. Ortam ne kadar asidik olursa o kadar fazla sayıda amin grubu pozitif yüklenir. Metilen mavisini katyonik bir boyarmaddedir. Bu sebepten dolayı fiziksel adsorpsiyon yanında az da olsa kimyasal bir adsorpsiyon TAC ile metilen mavisi arasında gerçekleşiyorsa, bu etkileşme giderek azalır ve adsorplanan miktar giderek azalmış olur.

Çizelge 21 ve Şekil 25 sırasıyla TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verileri ve şekli göstermektedir. Şekil 25'deki adsorpsiyon izotermine Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Bu durum gösteriyor ki TAC'ın yüzeyi metilen mavisinin adsorpsiyonu için heterojen bir yapı göstermektedir. Şekil 25'deki adsorpsiyon izotermine Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğundan dolayı Çizelge 21'deki deneysel veriler Freundlich adsorpsiyon izotermine çizgisel haline uygulandı (Çizelge 22) ve Çizelge 22'deki veriler kullanılarak Şekil 26 çizildi. Şekil 26'daki çizimlerin eğimlerinden Çizelge 23'deki TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin Freundlich sabitleri belirlendi.

**Çizelge 1:** Brillant yeşilinin çalışma doğrusuna ilişkin veriler.

A	C (mg L <sup>-1</sup> )
0.2322	2.5
0.2817	3.0
0.3312	3.5
0.3806	4.0
0.4300	4.5
0.4795	5.0
0.5290	5.5

**Çizelge 2:** Sulu çözeltiden chitosan ve modifiye edilmiş chitosanlarla (FAC, MAC, TAC) brillant yeşilinin (C<sub>0</sub>:50 mg L<sup>-1</sup>) ve metilen mavisinin (C<sub>0</sub>:50 mg L<sup>-1</sup>) adsorpsiyonuna ilişkin tek nokta sonuçları.

% C <sub>a</sub> (mg L <sup>-1</sup> )							
Brillant yeşili				Metilen mavisi			
FAC	MAC	CHİTOSAN	TAC	FAC	MAC	CHİTOSAN	TAC
41.07	19.91	9.82	70.57	43.38	38.24	41.65	71.86

**Çizelge 3:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

298 K		313 K		328 K	
t (dak)	C (mg L <sup>-1</sup> )	t (dak)	C (mg L <sup>-1</sup> )	t (dak)	C (mg L <sup>-1</sup> )
3	45.9991	3	44.8900	3	45.8333
6	41.1080	6	40.8667	6	42.1667
9	36.5076	9	38.1482	9	38.6107
12	32.9054	12	35.8021	12	35.4262
15	30.9073	15	34.1533	15	32.7615
18	29.9045	18	32.8867	18	29.2332
23	26.7251	23	30.5255	23	27.2067
30	27.2399	30	29.7208	30	24.8477
39	26.2329	39	28.5949	39	24.5459
50	24.8401	50	26.1431	50	22.7350
63	24.0006	63	25.2330	63	21.9594
78	23.5086	78	22.6412	78	21.2648
95	23.0924	95	20.4643	95	22.3098
114	23.7001	114	19.9380	114	21.0246
135	23.3002	135	18.3537	135	20.7149
158	23.5071	158	17.2907	158	18.4904
183	23.2987			183	20.3483
210	23.5079				

**Çizelge 4:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		313 K		328 K	
t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)
3	1.0510	3	1.1850	3	1.0234
6	0.9445	6	1.1239	6	0.9504
9	0.8129	9	1.0770	9	0.8414
12	0.6720	12	1.0321	12	0.7283
15	0.5682	15	0.9975	15	0.6039
18	0.5049	18	0.9690	18	0.3528
23	0.2064	23	0.9101		
30	0.2709	30	0.8880		
39	0.1343	39	0.8552		
50	-0.1765	50	0.7737		
63	-0.6085	63	0.7390		

**Çizelge 5:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		328 K	
t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )
3	1.4997	3	1.1742	3	1.4402
6	1.3495	6	1.3139	6	1.5318
9	1.3341	9	1.5188	9	1.5803
12	1.4040	12	1.6904	12	1.6468
15	1.5713	15	1.8931	15	1.7403
18	1.7914	18	2.1036	18	1.7336
23	1.9764	23	2.3621		
30	2.6362	30	2.9587		
39	3.2819	39	3.6440		
50	3.9746	50	4.1917		
63	4.8463	63	5.0874		

**Çizelge 6:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri ve belirleme katsayıları.

T (K)	$k_2 \times 10^3$ (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
298	7.4148	0.9846
313	4.9358	0.9989
328	0.4532	0.9795

**Çizelge 7:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		313 K		328 K	
t <sup>1/2</sup> (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	t <sup>1/2</sup> (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	t <sup>1/2</sup> (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )
1.7320	2.0004	1.7320	2.5550	1.7320	2.0830
2.4495	4.4460	2.4495	4.5666	2.4495	1.5318
3.0000	6.7462	3.0000	5.9259	3.0000	5.6950
3.4641	8.5473	3.4641	7.0990	3.4641	7.2870
3.8730	9.5464	3.8730	7.9234	3.8730	8.6190
4.2426	10.0478	4.2426	8.5566	4.2426	10.383
4.7958	11.6374	4.7958	9.7372		
5.4772	11.3800	5.4772	10.1396		
6.2450	11.8835	6.2450	10.7025		
7.0711	12.5800	7.0711	11.9284		
7.9372	12.9997	7.9372	12.3835		

**Çizelge 8:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri ve belirleme katsayıları.

T (K)	k <sub>p</sub> (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
298	3.6714	0.9089
313	2.2189	0.9675
328	3.0333	0.9557

**Çizelge 9:** TAC ile sulu çözülden brillant yeşilinin ( $C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$ ) adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin tek nokta sonuçları.

% $C_a$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
pH: 4.88	pH: 4.56	pH: 4.35
61.98	57.96	31.11

**Çizelge 10:** TAC ile sulu çözülden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

298 K		313 K		328 K	
$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
1.5000	0.6251	1.4472	0.1106	1.2859	0.3075
4.0000	1.4583	2.6007	0.1708	2.9958	0.2918
5.8330	2.0047	3.8502	0.4166	4.7755	0.504
8.0000	2.5417	5.2228	0.5433	7.3236	0.7669
11.0459	3.2501	6.5834	1.1118	9.5108	0.7805
13.6003	3.7917	7.4427	1.8272	11.0821	1.284
15.2941	4.1083	9.2945	2.9235	13.0009	1.6667
18.2700	4.5417	11.3333	5.5002	14.7211	2.321
20.3330	4.7625	11.5510	4.1667	16.7917	3.0833
		11.7221	7.2582	18.6366	4.0032
		12.1177	8.5266	20.475	5.4167
		12.9382	10.3155	21.8833	6.8333
		13.3045	10.9421	22.9667	8.3333
		13.9215	11.5175	23.6598	10.0609
		14.4512	11.9657	24.6399	11.5931
		15.5010	12.8333	25.5667	13.3333
				26.325	15.2501
				28.1667	17.3333
				30.4864	19.0844



**Çizelge 11:** TAC ile sulu çözülden brillant yeşilinin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K	
$C_e/q_e$ (g L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )
2.3996	1.5000
2.7429	4.0000
2.9097	5.8330
3.1475	8.0000
3.3986	11.0459
3.5869	13.6003
3.7227	15.2941
4.0227	18.2700
4.2694	20.3330

**Çizelge 12:** TAC ile sulu çözülden brillant yeşilinin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin Langmuir sabitleri ve belirleme katsayısı.

298 K		
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$
10.9087	25.6900	0.9973

**Çizelge 13:** Metilen mavisinin çalışma doğrusuna ilişkin veriler.

<b>A</b>	<b>C (mg L<sup>-1</sup>)</b>
0.169	15
0.217	20
0.265	25
0.314	30
0.362	35
0.410	40
0.458	45

**Çizelge 14:** TAC ile sulu çözültiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

<b>298 K</b>		<b>313 K</b>		<b>328 K</b>	
<b>t (dak)</b>	<b>C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>t (dak)</b>	<b>C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>t (dak)</b>	<b>C (mg L<sup>-1</sup>)</b>
3	44.1007	3	41.8191	3	46.2556
7	40.8020	7	40.4082	7	45.6802
15	38.9134	15	39.6608	15	45.6108
30	38.0508	30	39.1732	30	45.3306
60	37.5009	60	38.6905	60	45.1573
120	37.6005	120	38.7108	120	45.2051
180	37.4502	180	38.7204	180	45.2367
240	37.4008	240	38.7009	240	45.2429
300	37.5924	300	38.5283	300	45.2162
360	37.4986	360	38.6868	360	45.2665

**Çizelge 15:** TAC ile sulu çözültiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		313 K		328 K	
t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)
3	0.5186	3	0.1951	3	-0.2840
7	0.2180	7	-0.0650	7	-0.6345
15	-0.1500	15	-0.3125	15	-0.7055
30	-0.5591	30	-0.6126	30	-1.2441

**Çizelge 16:** TAC ile sulu çözültiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		313 K		328 K	
t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )
3	1.0170	3	0.7335	3	1.6026
7	1.5221	7	1.4595	7	3.2407
15	2.7061	15	2.9014	15	6.8337
30	5.0209	30	5.5422	30	12.8480

**Çizelge 17:** TAC ile sulu çözültiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri ve belirleme katsayıları.

T (K)	k <sub>2</sub> ×10 <sup>2</sup> (dak g mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
298	3.64	0.9996
313	7.59	0.9999
328	35.38	0.9997

**Çizelge 18:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \times 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\log k_{ads,2}$
3.3557	-1.4389
3.1949	-1.1198
3.0488	-0.4512

**Çizelge 19:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber- Morris denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		313 K		328 K	
$t^{1/2} \text{ (dak}^{1/2}\text{)}$	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$t^{1/2} \text{ (dak}^{1/2}\text{)}$	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$t^{1/2} \text{ (dak}^{1/2}\text{)}$	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
1.7320	2.95	1.7320	4.09	1.7320	1.872
2.6458	4.599	2.6458	4.796	2.6458	2.16
3.8730	5.543	3.8730	5.17	3.8730	2.195
5.4772	5.975	5.4772	5.413	5.4772	2.335

**Çizelge 20:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.

pH: 6		pH: 7		pH: 8	
$t \text{ (dak)}$	$C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (dak)}$	$C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (dak)}$	$C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
3	48.7506	3	48.5033	3	46.0019
7	48.003	7	46.8827	7	43.7406
15	47.6400	15	46.1933	15	42.1009
30	47.3950	30	45.6433	30	41.504
60	47.2920	60	45.368	60	41.5433
120	47.2908	120	45.368	120	41.6333
180	47.3133	180	45.4607	180	41.3791
240	47.2667	240	45.7478	240	41.5667
300	47.2928	300	45.4315	300	42.0117

**Çizelge 21:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.

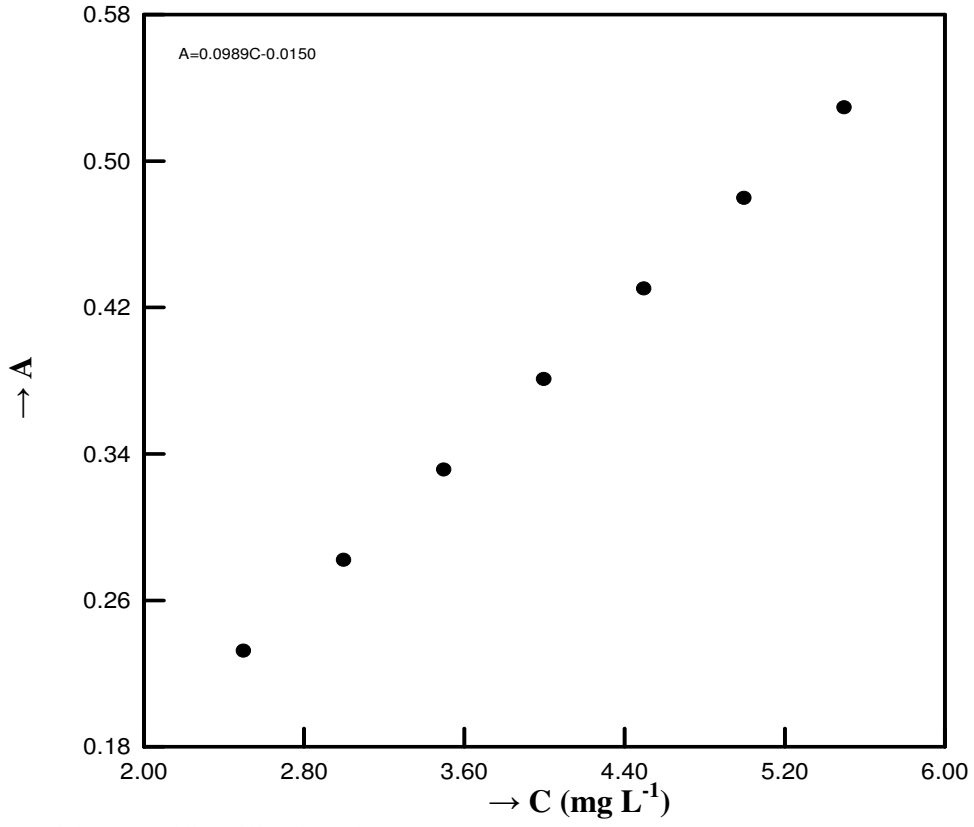
298 K		313 K		328 K	
$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
0.3837	0.1901	0.2121	0.0133	0.5333	0.0149
0.7901	0.2757	1.1217	0.1466	1.1075	0.0397
1.0791	0.3774	2.5637	0.3333	2.1405	0.0723
1.3996	0.5201	3.1574	0.4133	3.0002	0.1024
2.2073	0.6947	5.1519	0.6533	4.4217	0.1456
2.6085	0.787	7.0601	0.8133	6.056	0.2122
6.8947	1.4007	8.7003	0.9387	7.2108	0.2256
13.1209	1.9467	10.433	1.0667	10.2247	0.2882
17.1582	2.1718	13.8232	1.2533	13.5423	0.3245
22.2153	2.6066	16.6683	1.4002	15.7778	0.3757
2.8169	0.9277	20.8569	1.6008	19.4442	0.4260
3.6004	1.0267	24.423	1.7867	24.3696	0.4998
5.4856	1.2068	25.8975	1.8667	29.4502	0.5936
6.8305	1.3826	28.8103	1.9733	31.1565	0.6259
9.1709	1.5936	32.9179	2.1601		
18.2593	2.3333	34.9814	2.2667		
21.1622	2.5333	37.1893	2.381		
24.1335	2.7867				
30.1624	3.2002				
33.07	3.3733				
34.3853	3.4552				

**Çizelge 22:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerinin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

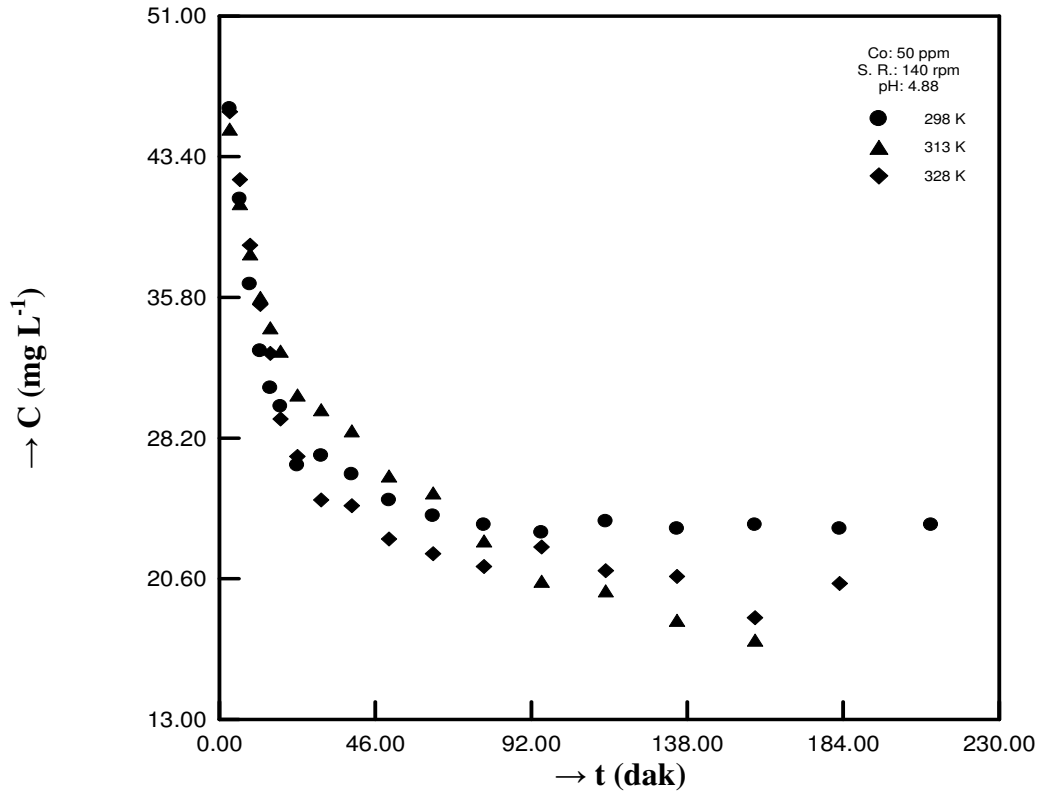
298 K		313 K		328 K	
$\log C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\log q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\log C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\log q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\log C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\log q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
-0.4160	-0.7210	-0.6734	-1.8761	-0.2730	-1.8268
-0.1023	-0.5596	0.0499	-0.8339	0.0443	-1.4012
0.0331	-0.4232	0.4089	-0.4772	0.3305	-1.1409
0.1460	-0.2839	0.4993	-0.3837	0.4772	-0.9897
0.3439	-0.1582	0.7110	-0.1849	0.6456	-0.8368
0.4164	-0.1040	0.8488	-0.0897	0.7822	-0.6732
0.8385	0.1463	0.9395	-0.0275	0.8580	-0.6467
1.1180	0.2893	1.0184	0.0280	1.0096	-0.5403
1.2345	0.3368	1.1406	0.0980	1.1317	-0.4888
1.3466	0.4161	1.2219	0.1462	1.1980	-0.4252
0.4498	-0.0326	1.3192	0.2043	1.2888	-0.3706
0.5564	0.0114	1.3878	0.2520	1.3868	-0.3012
0.7392	0.0816	1.4132	0.2711	1.4691	-0.2265
0.8344	0.1407	1.4595	0.2952	1.4935	-0.2035
0.9624	0.2024	1.5174	0.3345		
1.2615	0.3680	1.5438	0.3554		
1.3256	0.4037	1.5704	0.3768		
1.3826	0.4451				
1.4795	0.5052				
1.5194	0.5280				
1.5364	0.5385				

**Çizelge 23:** TAC ile sulu çözülden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin Freundlich sabitleri.

<b>T (K)</b>	<b>n</b>	<b>k (L g<sup>-1</sup>)</b>
<b>298</b>	1.0582	0.4571
<b>313</b>	1.5040	0.2109
<b>328</b>	1.3635	0.0494

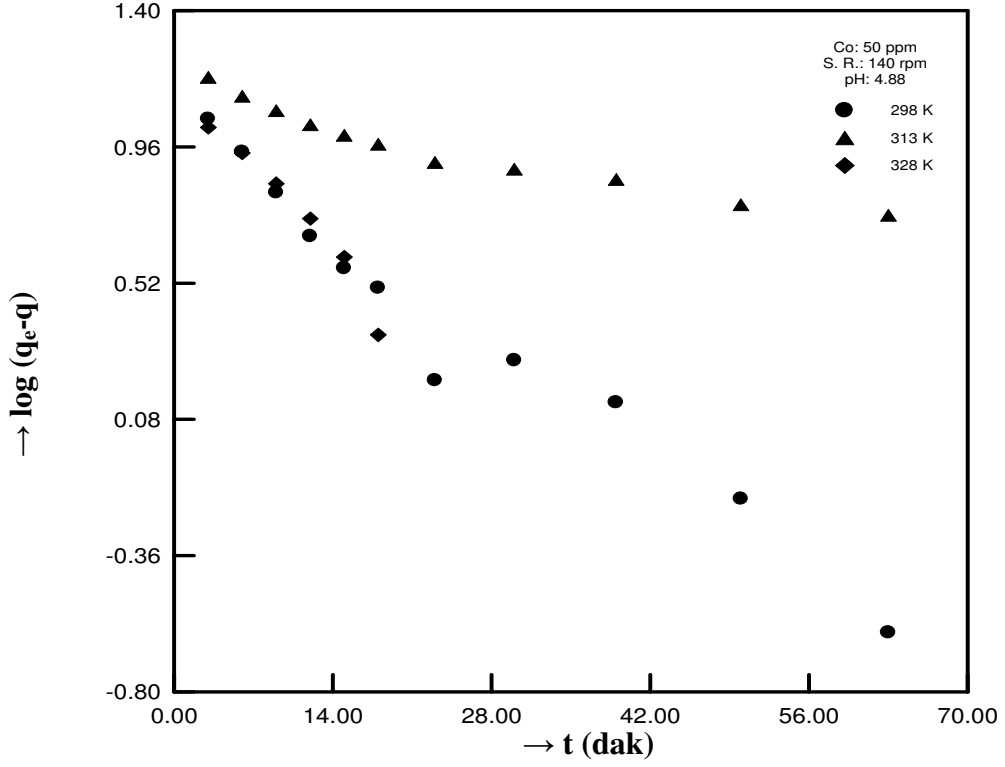


Şekil 6. Brillant yeşiline ilişkin çalışma doğrusu.

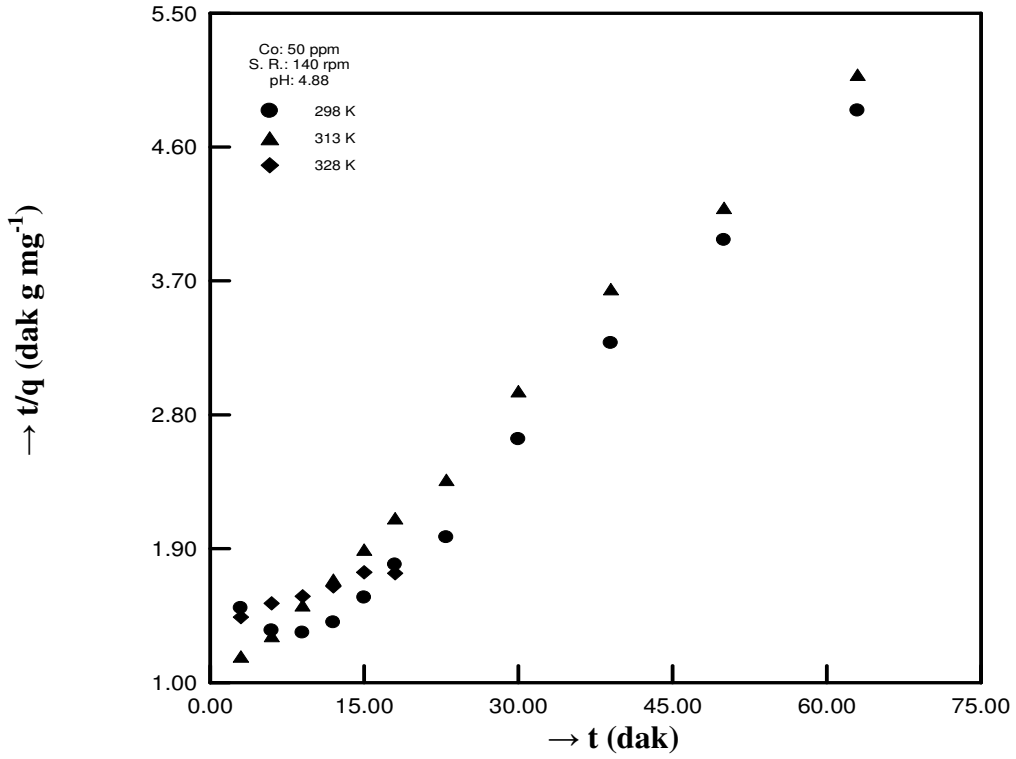


Şekil 7. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.

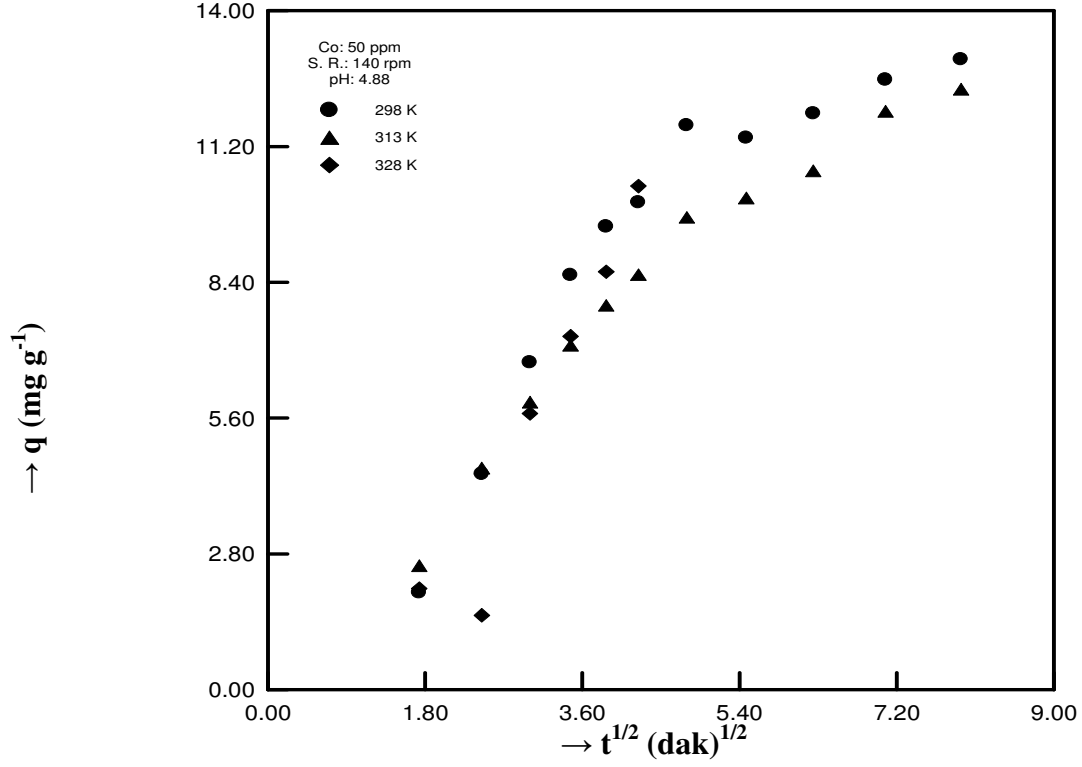




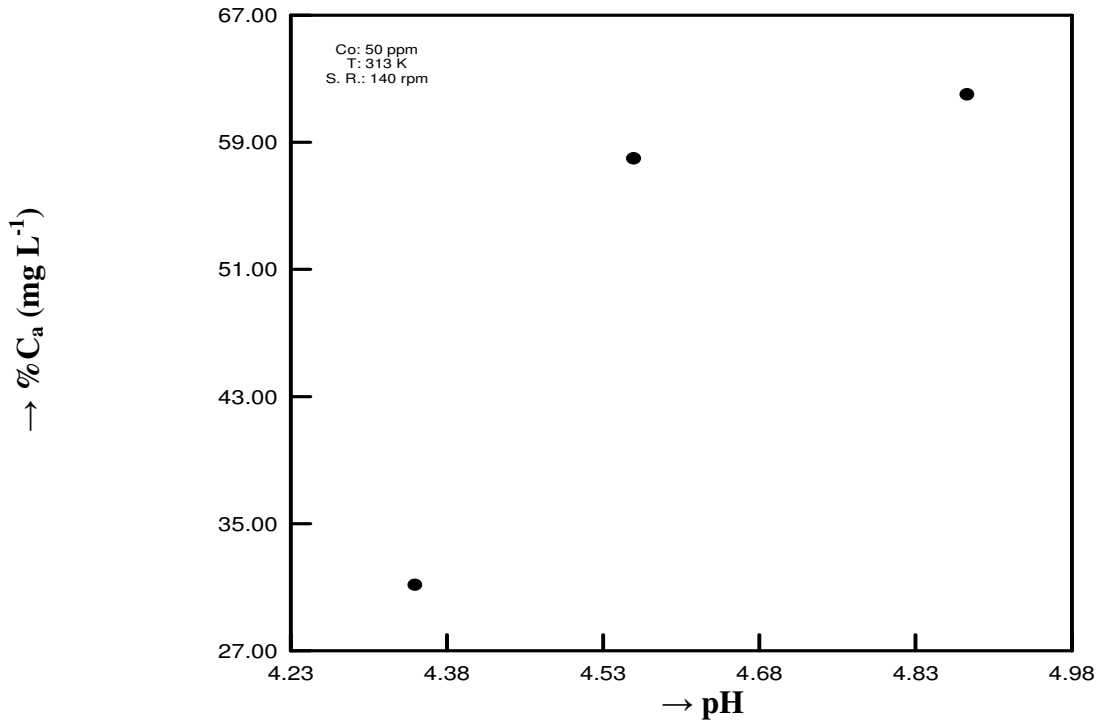
Şekil 10. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



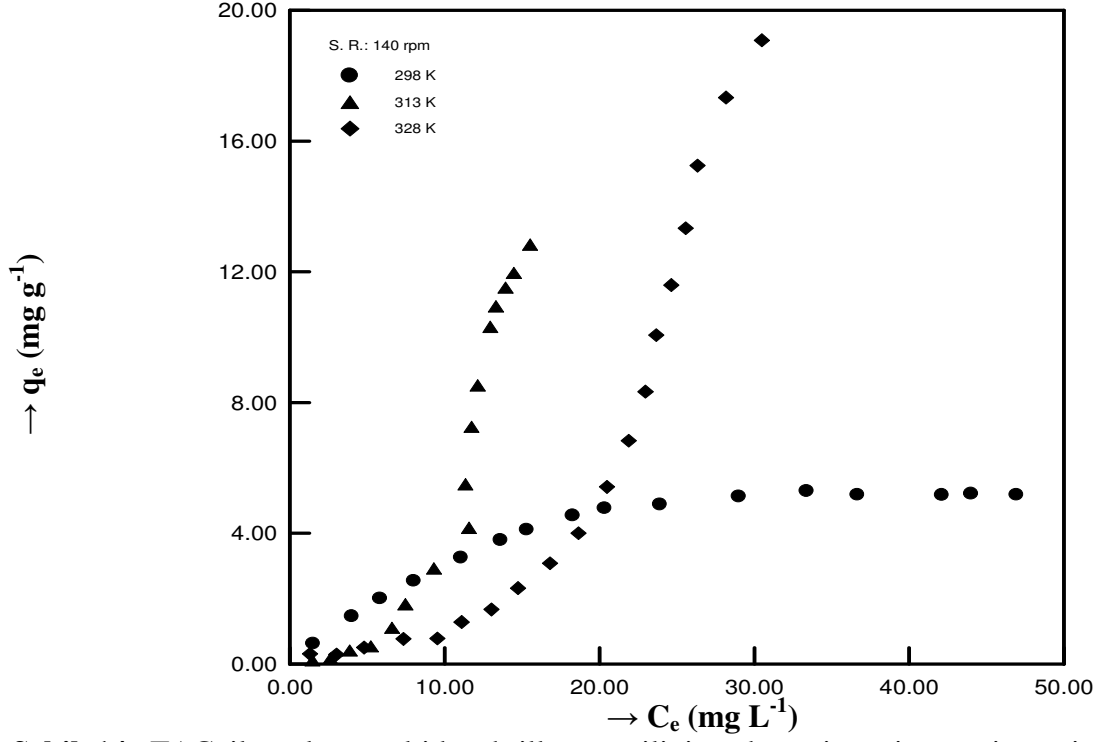
Şekil 11. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



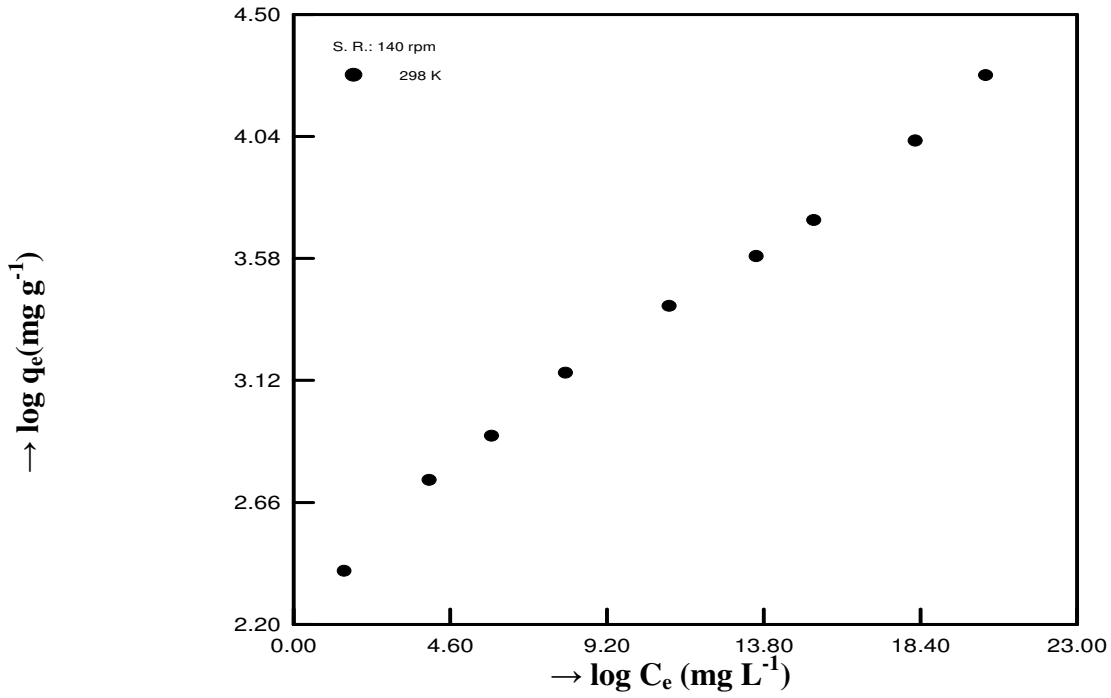
Şekil 12. TAC ile sulu çözeltiden brilliant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



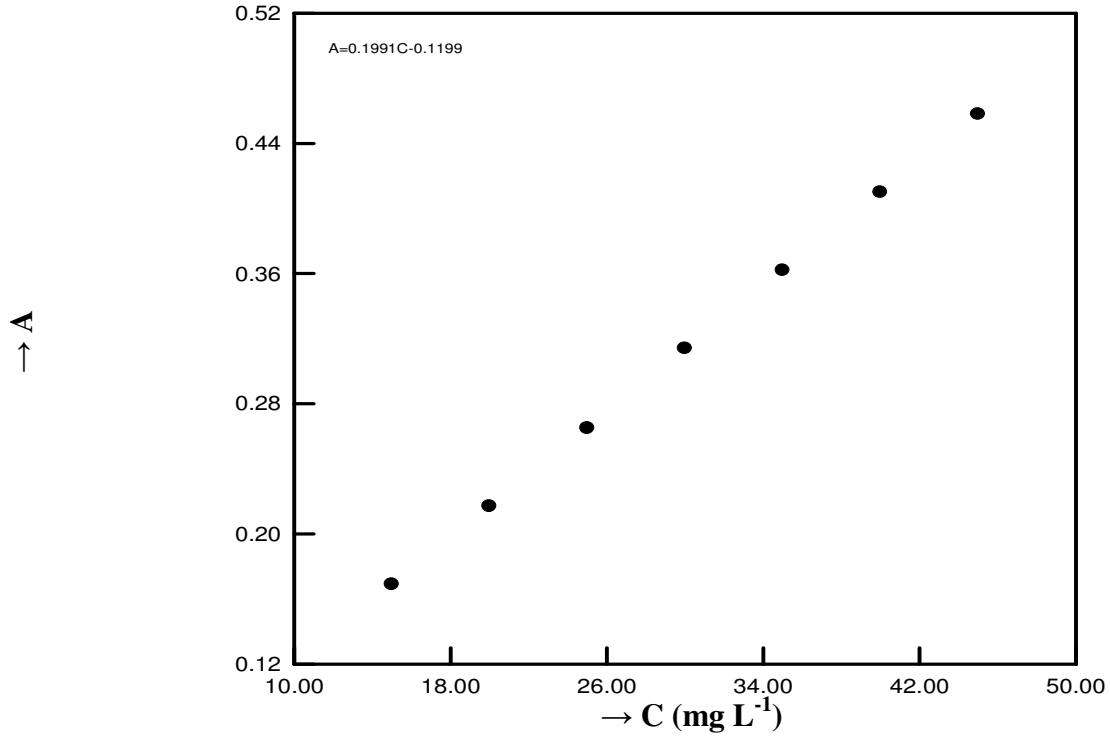
Şekil 13. TAC ile sulu çözeltiden brilliant yeşilin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.



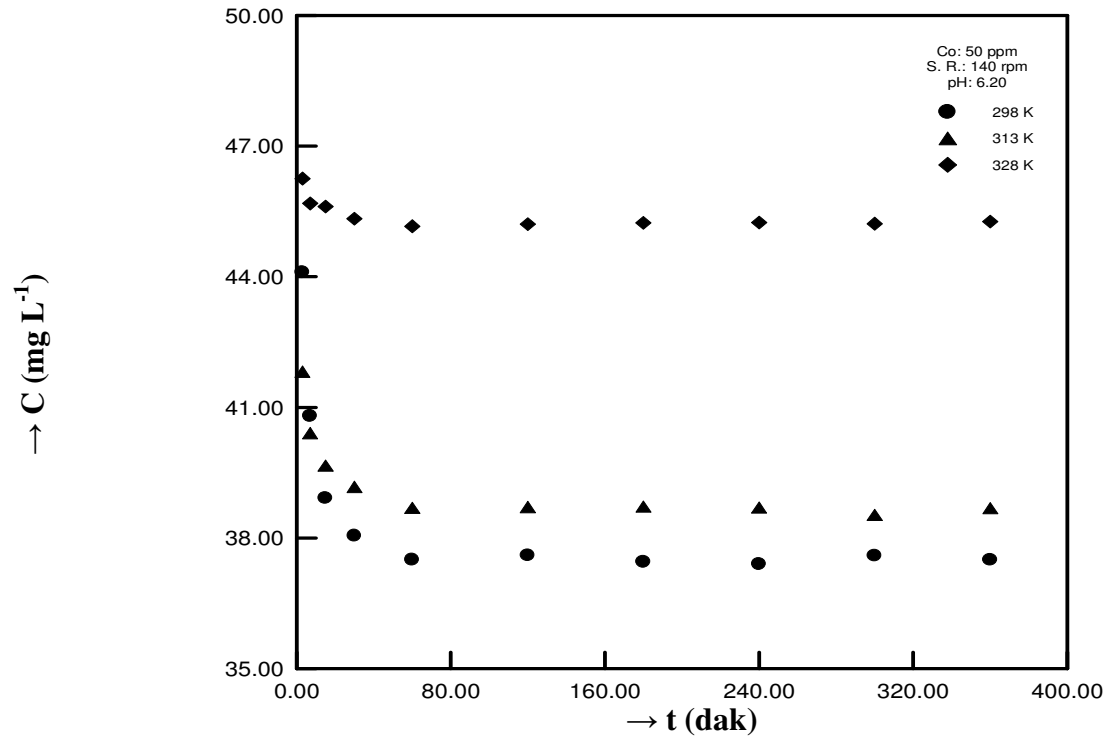
Şekil 14. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.



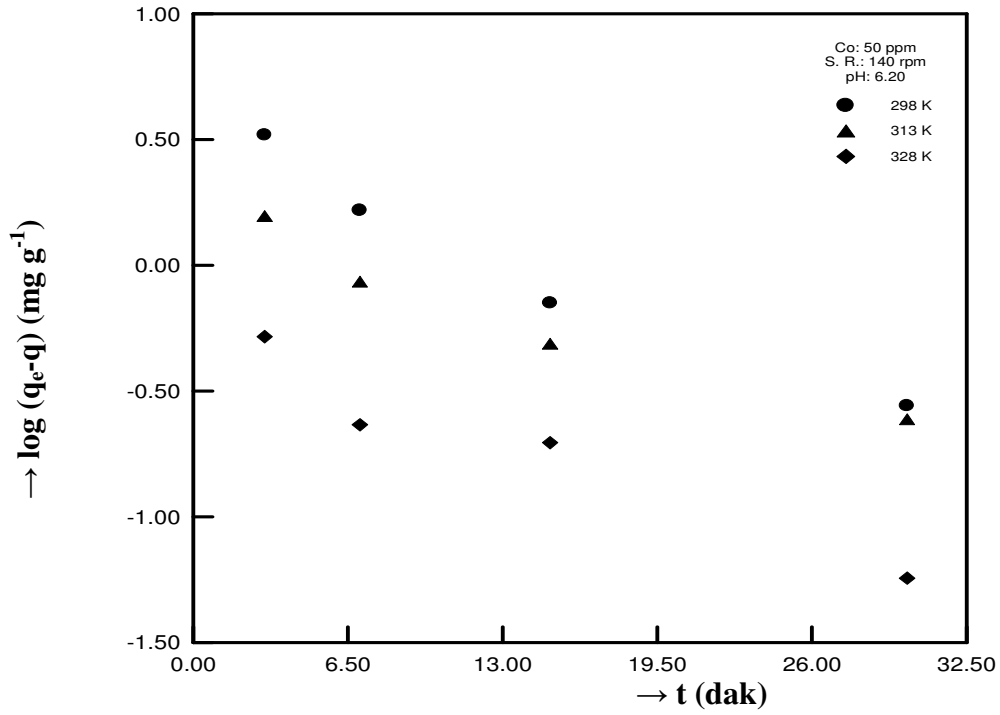
Şekil 15. TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K sıcaklıktaki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi.



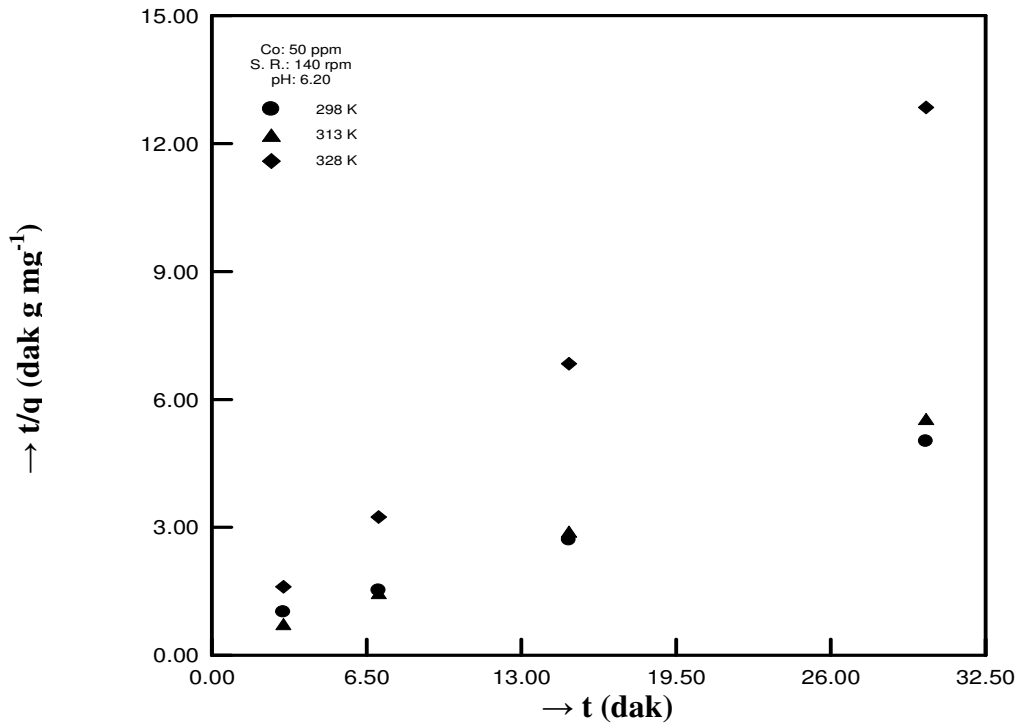
Şekil 16. Metilen mavisine ilişkin çalışma doğrusu.



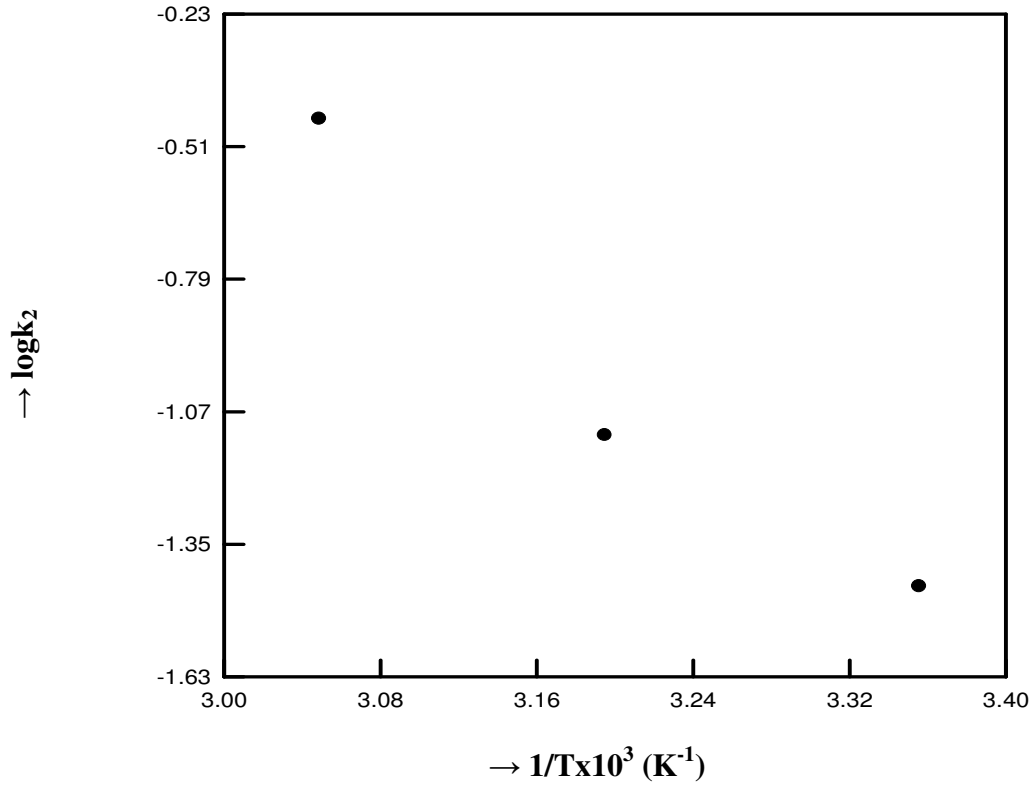
Şekil 17. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.



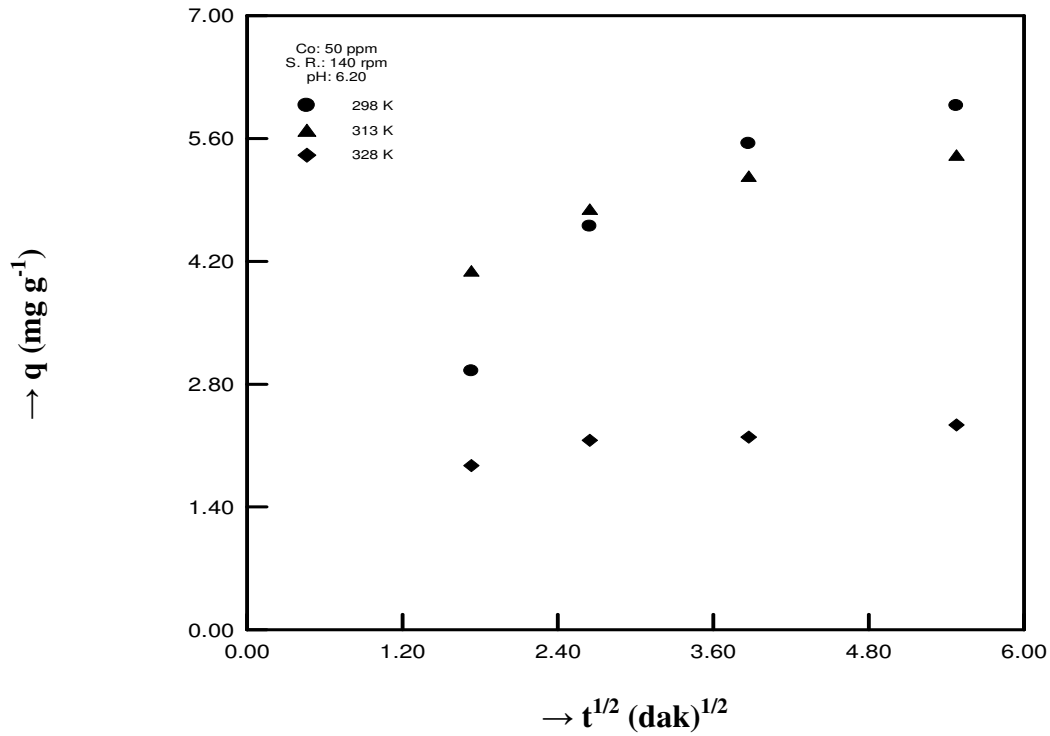
Şekil 20. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



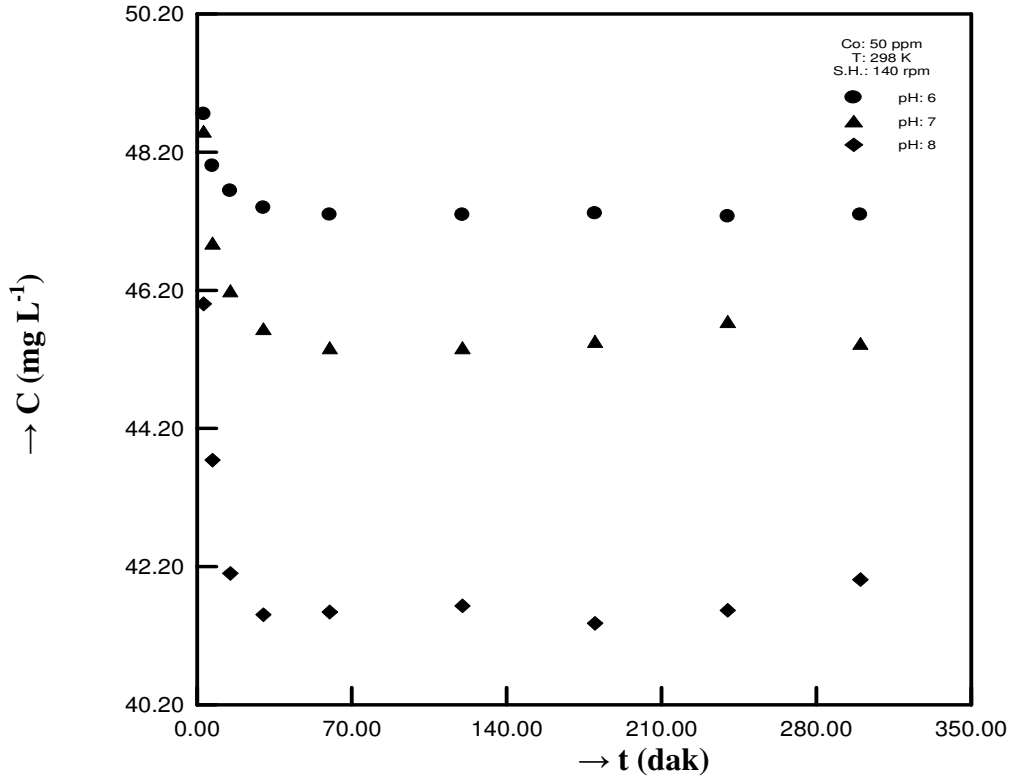
Şekil 21. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



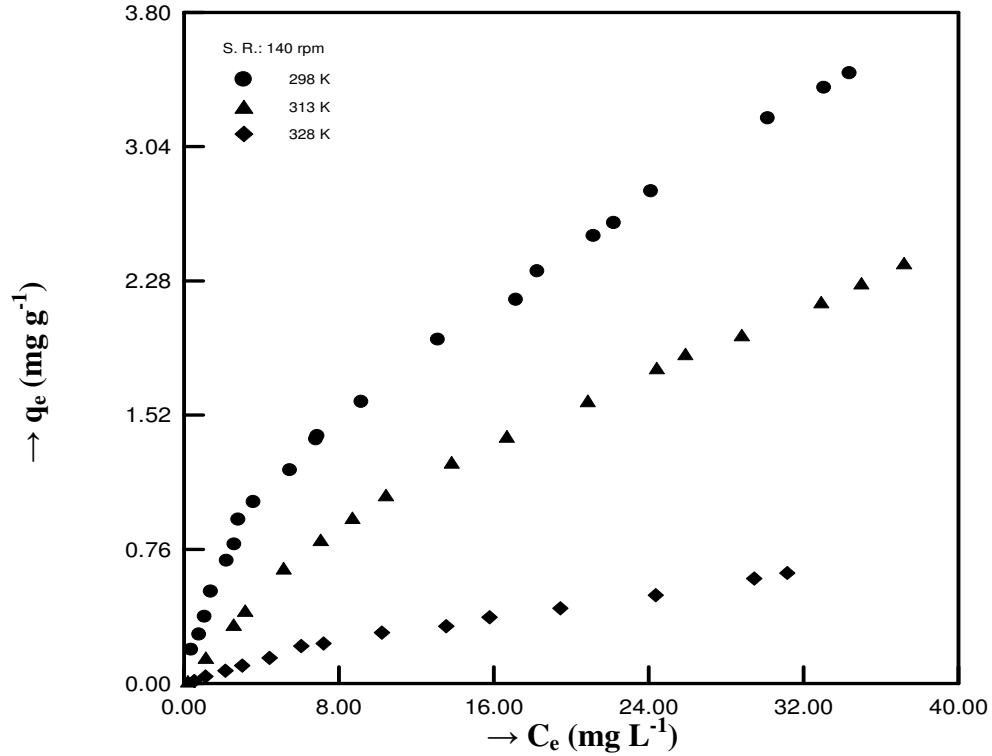
Şekil 22. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



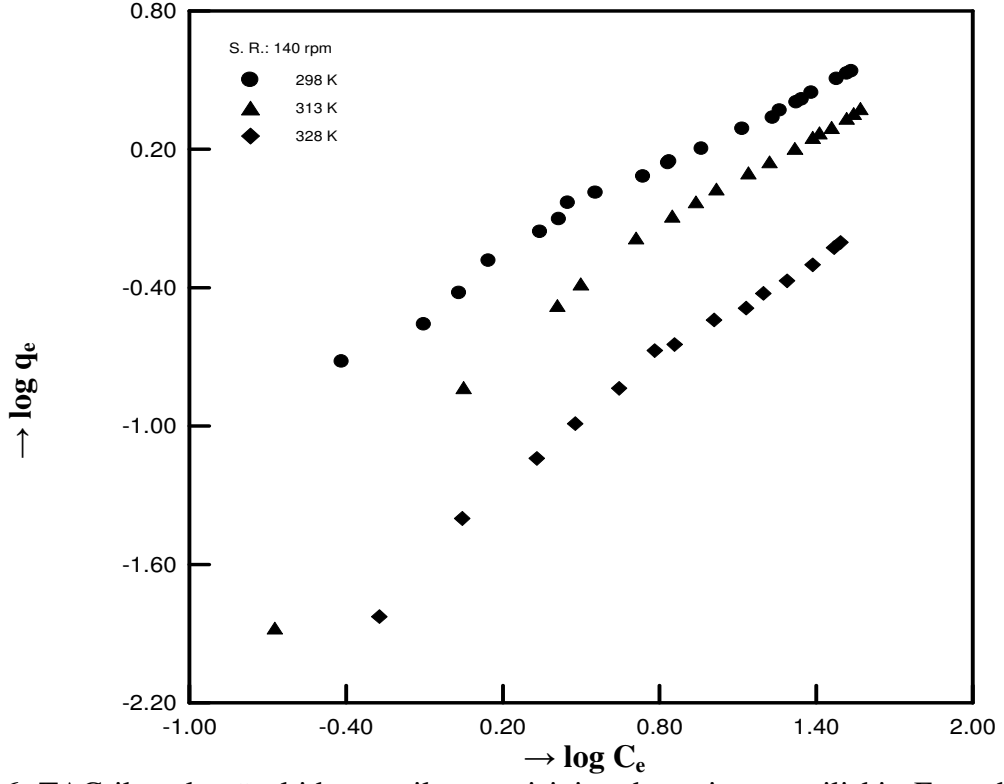
Şekil 23. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



Şekil 24. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.



Şekil 25. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.



Şekil 26. TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermi.



## ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 1:** Brillant yeşilinin çalışma doğrusuna ilişkin veriler.
- Çizelge 2:** Sulu çözeltiden chitosan ve modifiye edilmiş chitosanlarla (FAC, MAC, TAC) brillant yeşilinin ( $C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$ ) ve metilen mavisinin ( $C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$ ) adsorpsiyonuna ilişkin tek nokta sonuçları.
- Çizelge 3:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.
- Çizelge 4:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 5:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 6:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri ve belirleme katsayıları.
- Çizelge 7:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 8:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri ve belirleme katsayıları.
- Çizelge 9:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin ( $C_0:50 \text{ mg L}^{-1}$ ) adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin tek nokta sonuçları.
- Çizelge 10:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.
- Çizelge 11:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerinin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 12:** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilinin 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon izotermine ilişkin Langmuir sabitleri ve belirleme katsayısı.
- Çizelge 13:** Metilen mavisinin çalışma doğrusuna ilişkin veriler.
- Çizelge 14:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.
- Çizelge 15:** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

- Çizelge 16:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 17:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri ve belirleme katsayıları.
- Çizelge 18:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki pseudo ikinci-dereceden hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 19:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber -Morris denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 20:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.
- Çizelge 21:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.
- Çizelge 22:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin deneysel verilerinin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.
- Çizelge 23:** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerine ilişkin Freundlich sabitleri.

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.** Chitosanın FTIR spektrumu.

**Şekil 2.** FAC'ın FTIR spektrumu.

**Şekil 3.** MAC'ın FTIR spektrumu.

**Şekil 4.** TAC'ın FTIR spektrumu.

**Şekil 5.** TAC'ın SEM fotoğrafları.

**Şekil 6.** Brillant yeşiline ilişkin çalışma doğrusu.

**Şekil 7.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.

**Şekil 8.** Brillant yeşili adsorplamış TAC'ın FTIR spektrumu.

**Şekil 9.** Brillant yeşili adsorplamış TAC'ın SEM fotoğrafları.

**Şekil 10.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil 11.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.

**Şekil 12.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.

**Şekil 13.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

**Şekil 14.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.

**Şekil 15.** TAC ile sulu çözeltiden brillant yeşilin 298 K sıcaklıktaki adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izotermi.

**Şekil 16.** Metilen mavisine ilişkin çalışma doğrusu.

**Şekil 17.** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.

**Şekil 18.** Metilen mavisi adsorplamış TAC'ın FTIR spektrumu.

**Şekil 19.** Metilen mavisi adsorplamış TAC'ın SEM fotoğrafları.

**Şekil 20.** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil 21.** TAC ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.

**Şekil 22.** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

**Şekil 23.** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.

**Şekil 24.** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

**Şekil 25.** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyon izotermleri üzerinde sıcaklığın etkisi.

**Şekil 26.** TAC ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izotermleri.

## KAYNAKLAR

1. GULNAZ, O., KAYA, A., DINCER, S., 2006. The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye, J. of Hazardous Materials, B134: 190-196.
2. GÖNDER, Z. B., BARLAS, H., 2005. Fenton Prosesi İle Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-18 Kasım 2005 İstanbul, 562-567. <http://www.istanbul.edu.tr/mbgak/bildiriler/Cevre/C1-7.pdf>, (Erişim tarihi: 22.04.08)
3. DEMİR, A., KANAT, G., DEBIK, E., AĞAÇCIOĞLU, H., 2000. Endüstriyel Atıksularının Arıtım, Denetim ve Kontrolü (Seminer notları). Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
4. ÖZCAN, A.S., ÖZCAN, A., 2004a. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, 276, 39–46.
5. MAHRAMANLIOĞLU, M., ARKAN, B., 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215.
6. KARAPINAR KAPDAN, İ., KARGI, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. Tübitak Turk J Engin EnvironSci, 24(2000), 161-169.
7. AKBAL, F., 2005. Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder. Journal of Colloid and Interface Science, 286, 455–458.
8. SMITH, J.M., (1981). “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw-Hill International Book London.
9. PATTERSEN S., MURRAY H., 1970, Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.
10. BRUNADER, S., 1942. The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford University Pres, LONDON.
11. Yıldız, S., 1995, Fizikokimya-I, Bizim Büro Basımevi, Konya.
12. CATALFAMO P., ARRIGO I., PRIMERANO P., CORIGLIANO F., 2005. Efficiency of zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent, Journal of Hazardous Materials, Basımda, 1 Aralık 2005.
13. <http://ozkan.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon.htm> (Erişim tarihi: 20.04.2010)

14. GÜZEL, F., 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR
15. <http://www.kimyaevi.org> (Erişim tarihi: 15.04.2010)
16. MORGAN I., FINK C. E. (1989): “Activated Carbon Production”, Chem. Ind. Eng. 2, 219
17. NORIT (1983): “Activated Carbon” Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands.
18. [www.desikimya.com](http://www.desikimya.com) (Erişim tarihi: 15.04.2010)
19. DYER, A., “An Introduction To Zeolite Molecular Sieves”, (1988), John Willey
20. GOTTARDI, G. AND GALLI, E., “Natural Zeolites Mineral and Rock”, Springer Verlag, Berlin, (1985), 409 s
21. FRAISSARD, J. AND CONNER, C.W., “Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications”, Kluwer Academic Publishers, (1997), pp 430-459
22. KOCAKUŞAK, S., SAVAŞÇI, Ö.T. VE AYOK, T., “Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları”, M.A.M. Raporu, (2001), No: KM362, Kocaeli
23. TEZ, Z., YURDAKOÇ, K., UZUN, T., 1998, Fizikokimya Laboratuar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12
24. RAJI C., ANIRUDHAN T.S., 1998. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics, Water Research, 32, 3772-3780.
25. SAWYER, C. N., McCARTY, P. L., 1978. Chemistry For Environmental Engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
26. SMITH, J. M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, Znd Ed., Mc Graw – Hill Camp., N. Y., LONDON
27. AKPINAR, D., 1998, Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
28. WEBER, W.J. ve MORRIS, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J. San. Engt. Div., 89: 31-39
29. BERNARDIN, F.E., 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.
30. BAJPAI, I., SHRIVASTAVA, R., BAJPAI, A, K., 2004. Colloids and Surfaces, 236, 81-90.
31. GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of

- Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 111:3973-3993.
32. HO, Y.S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., 2005. *Process Biochemistry*, 40, 119-124.
  33. KIPLING J., J., 1965, Adsorption from solutions on Non- Electrolytes, Academic Press London and New York, The Whitefriars Press Ltd. London.
  34. SARIKAYA, Y., 1993. *Fizikokimya*, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
  35. DURSUN, Y. A., 2006. *Biochemical Engineering*, 28, 187 – 195.
  36. AKSU, Z., YENER, J., 2001. A Comperative Adsorption/Biosorption Study Of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702.
  37. AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMIRCAN, Z., 1999. Biosorption Of Iron (III)-Cyanide Complex Anions To *Rhizopus arrhizus*: Application Of Adsorption Isotherms. *Process Biochem.*, 34:483-491.
  38. NG, CHEUNG, J.C.Y., MCKAY, W.H., G., 2003. Equilibrium Studies For The Sorption Of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52:1021-1030.
  39. WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., 2004. Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39:693-702.
  40. DURSUN, Y. A., 2006. *Biochemical Engineering*, 28, 187-195
  41. BENEFIELD, L. D., JUDKINS, J. F., WEAND, B. L., (1982), “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
  42. LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-8
  43. FREUNDLICH, H., 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, LONDON
  44. THOMAS, J. M., THOMAS, W. J., 1967. *Introduction to the Principles of Heterrogeneous Catalysis*, Academic Pres, N. Y.
  45. ACEMIOĞLU, B., 2004. *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 371-379.
  46. HOBSON, J. P., 1969. *J. Phys. Chem.*, 73, 2720.
  47. RIEMANN, W., WALTON, H., 1970. *Ion Exchange in analytical Chemistry*, Vol. 38, Pergaman Pres, OXFORD.
  48. LONGHINOTTI, E., POZZA, F., FURIAN, L., SANCHEZ, M. M. N., KLUG, M., LARANJEIRA, C. M. M., FAVERE, T. V., 1998. *J. Braz. Chem. Soc.*, 103- 5053
  49. SUEN, S-Y.,(1997). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, 278-286

50. TEMKIN, M., J., PYZHEV, V., 1940. *Acta. Physiol. Chem. USSR*, 12, 271.
51. SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., 2004. *Cdloid Interface Sci.*, 279, 307.
52. LAGERGREN, 1898. S. Zur theorie der sogenannten adsorption gđöster stoffe. *Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Hardlingar*, 24, 1 – 39.
53. MCKAY, G., HO, Y. S., 1999. *Process Biochemistry*, 34, 451- 65
54. HO, Y. S., WANG, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ion Onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39:759-763.
55. SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., *Chemical Engineering Kinetics*, third ed., SINGAPORE; McGRAVW HILL, 1987.
56. WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. *J. San. Eng. Div. ASCE*, 89, 31-59
57. HO, Y. S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34:451-465.
58. CHU, H. C. and CHEN, K. M., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. *Process Bio.*,37:595-600.
59. KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2):179-183.
60. WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUDATRACHDE, M., UPATHAM, E. S., 2003. *Environ. Pollut.*, 125 – 385 – 392.
61. BOYD, G.E., ADAMSON, A. M., MYERS, I. S., 1949, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836 – 2842
62. AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004. *Sep. Purif. Technol.*, 35, 223
63. USLU, G., TANYOL, M., 2006. *Journal of Hazardous Materials*
64. Başer İ. ; İnanıcı Y., “Boyarmadde Kimyası”, İstanbul (1990).
65. GUANG, W.Y, 2002, The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University
66. EL-TAHLAWY K.F., EL-BENDARY M.A., ELHENDAWY A.G., HUDSON S.M., 2005, The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 60, p. 421-430.
67. AYHAN H., 2002, *Kompozitler*, Temmuz, *Bilim ve Teknik Dergisi*, p.11.
68. ÇALKI, S., KILINÇ, B., 2004, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, Cilt: 21, Sayı: 1-2; p. 145-152
69. KHOR, E., 2001, *Chitin, Fulfilling a Biomaterials Promise*, Dept. Of Chemistry, National



University of Singapore, Rep. Of Singapore

70. LIM, S.H., 2002, Synthesis Of A Fiber-Reactive Chitosan Derivative And its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing-Improving Agent.
71. JONATHAN Z. KNAUL, SAMUEL M. HUDSON, KATHERINE A. M. Creber, Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanis, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 37, 1079–1094 (1999)
72. VILCHEZ, S., JOVANCIC, P., MANICH, A.M., JULIA M. R., ERRA P., 2005, Chitosan Application on Wool Before Enzymatic Treatment, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, p. 1938-1946.
73. AGBOH O.C., QIN Y., 1997, Chitin and Chitosan Fibers, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 8, p. 355-365
74. KNITTEL, D., SCHOLLMEYER, E., 1998, Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgangsposition, Textilveredlung 33, Nr. ¾
75. MONTAZER, M., AFJEH, G., 2007, Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, p. 178-185.
76. BERGER, J., REIST, M., MAYER, J.M., FEL, O., PEPPAS, N.A., GURNY, R., 2004, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 57, p.19–34
77. CHO Y.W., CHUNG S.H., YOO G., KO S. W., 1999, Water soluble chitin as a wound healing accelerator, Biomaterials, Vol. 20, p. 2139-2145.
78. SHAHIDI, F., ARACHCHI J.K.V., JEON, Y.J., 1999, Food Applications of chitin and chitosans, Trends in Food Science & Technology 10, p. 37-51
79. DUMAN, S.S., SENEL, S., 2004, Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, Veteriner Cerrahi Dergisi, 10 (3-4), p. 62-72
80. DEMIR A., SEVENTEKIN N. “Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları” Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi 2009, 3(2) 92-103
81. CRİNÌ , G., GİMBERT, F. , ROBERT, C., MARTEL, B., ADAMA, O., CRİNÌ, N. M., GİORGÌ, F., BADOT, P. M., 2008. Journal of Hazardous Materials, 153, 96–106.
82. UZUN, İ., GÜZEL, F., 2004. Journal of Colloid and Interface Science, 274, 398 – 412.

83. DOS ANJOS, F. S. C., VIEIRA, F.E.E., CESTARI, R. A., 2002. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 243 – 246.
84. SAKKAYAWONG, N., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., 2005. *Journal of Colloid Interface Science*, 286, 36 – 42.
85. NANDI, B.K., GOSWAMI, A., PURKAIT, M.K., 2009. *Applied Clay Science*, 42, 583–590.
86. MANE, V. S., MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., 2007. *Dyes and Pigments*, 73, 269-278.
87. MITTAL, A., KAUR, D., MITTAL, J., 2008. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 8–17.
88. MANE, V. S., MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., 2007. *Journal of Environmental Management*, 84, 390–400.
89. BHATTACHARYYA, K. G., SARMA, A., 2003. *Dyes and Pigments*, 57, 211–222.
90. DOĞAN, M., ALKAN, M., TÜRKYILMAZ, A., ÖZDEMİR, Y., 2004. *Journal of Hazardous Materials*, B109, 141–148.
91. CHAKRABARTI, S., DUTTA, B. K., 2005. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 807–811.
92. EL QADA, E.N., ALLEN, S. J., WALKER, G. M. 2006. *Chemical Engineering Journal*, 124, 103–110.
93. ÖZER, D., DURSUN, G., ÖZER, A. 2007. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 171–179.
94. WENG, C., PAN, Y., 2007. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 355–362.
95. BUKALLAH, S. B., RAUF, M.A., ALALI, S.S. 2007. *Dyes and Pigments*, 74, 85-87.
96. PEKKUZ, H., UZUN, İ., GÜZEL, F., 2008. *Bioresource Technology*, 99,2009–2017.
97. Q. WANG, A. Q. WANG, J. *Funct. Polym.* 17 (2004) 51 (Chinese)
98. GILES, C. H., SMITH, D. 1974. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
99. D’SILVA, A.P., EASTON, I. A. 1974. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47,766-778.
100. MUZARELLI, R.A.A. “Chitin” Pergemen ,London ,1977
101. K.R. HALL, L.C. EAGLETON, A.ACRIVOS, T. VERMEULEN, Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind.Eng. Chem. Fund.* 5 (1996) 212- 219

**ÖZGEÇMİŞ**

**Adı soyadı:** Hatice KARAER

**Doğum yeri:** DİYARBAKIR/Merkez

**Doğum tarihi:** 14.09.1984

**Medeni hali:** Bekar

**Yabancı dili:** İngilizce

**Eğitim durumu (kurum ve yıl)**

**Lise:** Süleyman Demirel Lisesi /1998-2001

**Lisans:** Dicle Üniversitesi / 2002-2007

**Yüksek lisans:** Dicle Üniversitesi/ 2008-2010





