

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

**SULU ÇÖZELTİDEN CHITOSAN VE CHITOSAN TÜREVİ
İLE BAZI TOKSİK BOYARMADDELERİN
ADSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Selma ATIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**DIYARBAKIR
Eylül- 2008**

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

**SULU ÇÖZELTİDEN CHITOSAN VE CHITOSAN TÜREVİ
İLE BAZI TOKSİK BOYARMADDELERİN
ADSORPSİYONUNUN KİNETİK VE TERMODİNAMİK
OLARAK İNCELENMESİ**

Selma ATIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Fuat GÜZEL**

**DİYARBAKIR
Eylül- 2008**

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Fuat GÜZEL'in danışmanlığında yürütülmüştür. Bu olanağı sağladıklarından ve her türlü yakın ilgilerinden ötürü kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmama katkılarından dolayı Prof. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim. Yine yüksek lisans öğrenimim sırasında manevi desteklerini benden eksik etmeyen arkadaşlarım Gülbahar Akkaya ve Remziye Erdem'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, yaşamım boyunca her anlamda yanımda olan başta sevgili annem ve babam olmak üzere bütün aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Selma ATİÇ

AMAÇ

Boyarmaddeler cisimleri renkli hale getirmede kullanılan organik bileşiklerdir. Sentetik boyarmaddeler; bileşimlerinde benzen, toluen, ksilen, antrasen gibi birimleri bulunduran kompleks aromatik bir yapıya sahiptir. Bu kompleks aromatik yapı, boyarmaddelerin oldukça kararlı ve biyokimyasal bozunmaya karşı dayanıklı olmalarını sağlar.

Sentetik boyarmaddelerin tekstil, deri, kauçuk, gıda, kağıt, plastik, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde ticari olarak elde edilebilen 100.000'in üzerinde boyarmadde çeşidi vardır ve yıllık boyarmadde üretimi 7.10^5 ton civarındadır. Endüstriyel işlemlerde kullanıldıktan sonra su birikintilerine bırakılan boyarmaddeler, insanlarda ve suda yaşayan canlılarda bazı zararlı etkiler bırakır. Bu zararlı etkilere sahip olan boyarmaddelerin çoğu toksik ve kanserojendir. Isı, ışık ve yükseltgen maddelere karşı oldukça dayanıklı olan boyarmaddeleri atık sulardan uzaklaştırmak için bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik dekolorizasyon metodları geliştirilmiştir: Kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu, ozonlama, oksidasyon, iyon değişimi, ışınlama ve adsorpsiyon. Bunların arasında en iyi sonuç veren ve düşük maliyetli olan işlem adsorpsiyon tekniğidir.

Biz bu çalışmada, toksikliği yüksek olan indigo karmen ve tripan mavisi boyarmaddelerinin sulu çözeltiden chitosan ve chitosan türevi olan chitosan ftalat ile adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak inceledik.

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen ve tripan mavisi gibi bazı toksik boyarmaddelerin adsorpsiyonları sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Her bir boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler değişik kinetik denklemlerde (Lagergren denklemi, Weber – Morris denklemi, Mckay denklemi) değerlendirilerek değişik kinetik parametreler hesaplandı. Ayrıca her bir boyarmadde için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılarak izoterm eğriler elde edildi. Bu izoterm eğriler uydukları izoterm denklemlerin çizgisel ifadelerinde değerlendirilerek izoterm sabitleri ve adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan boyarmaddeler için, Langmuir b sabiti termodinamik bağıntılarda değerlendirilerek termodinamik parametreler hesaplandı.

Daha sonra chitosan modifiye edilerek yüzey özelliği değiştirildi. Sulu çözeltilerden bu modifiye edilmiş chitosan (chitosan ftalat) ile indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonları sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Her iki boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler yukarıda belirtilen kinetik denklemlerde değerlendirilerek kinetik parametreler hesaplandı. Ayrıca her iki boyarmadde için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılarak izoterm eğriler elde edildi.

SUMMARY

In this study, the adsorption of some toxic dyestuffs (Indigo Carmine, Trypan Blue) by chitosan from aqueous solution were investigated as dependent on temperature. Kinetic data obtained for each dyestuff at different temperatures were applied to various kinetic equations (Lagergren equation, Weber – Morris equation and McKay equation) and various kinetic parameters were calculated. Besides, isotherm curves being done isotherm study for each dyestuff at different temperatures were obtained. These experimental data were applied to linear states of isotherm equations they fitted and isotherm constants were calculated and then for dyestuffs which adsorption isotherms of these are fitting Langmuir adsorption isotherm, Langmuir b constants were applied to thermodynamic equations and thermodynamic parameters were also calculated.

Then, chitosan was modified and its surface property was changed. The adsorptions of indigo carmine and trypan blue by this modified chitosan (chitosan phthalate) from aqueous solution were investigated as dependent on temperature. Kinetic data obtained for two dyestuffs at different temperatures were applied to above stated kinetic equations and kinetic parameters were calculated. Besides, isotherm curves being done isotherm study for two dyestuffs at different temperatures were obtained.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
AMAÇ.....	ii
ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
1.GİRİŞ.....	1
1.1.ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	1
1.1.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	2
1.1.2.Adsorpsiyon Kinetiği.....	3
1.1.3.Adsorpsiyon Dengesi.....	10
1.1.4.Adsorpsiyon İzotermeleri ve Denklemleri.....	11
1.1.5.Adsorpsiyon Termodinamiği.....	15
1.1.6.Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	17
1.1.7.Biyosorpsiyon.....	19
2.CHITOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	22
2.1.Giriş.....	22
2.2.Chitosanın Hazırlanma Yöntemleri.....	22
2.3.Chitosan Üretimini Etkileyen Faktörler.....	23
2.4.Chitosanın Özellikleri.....	24
2.5.Chitosanın Çözelti Özellikleri.....	24
2.6.Chitosanın Uygulama Alanları.....	25
3.BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	27
3.1.Boya ve Boyarmadde.....	27
3.2.Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	27
3.2.1.Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	28
3.2.2.Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	29
3.2.3.Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	32
3.2.4.Boyarmaddelerin Canlılar Üzerine Etkisi.....	33
4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
5.MATERYAL VE METOD.....	36
5.1.Kullanılan Materyaller.....	36
5.2.Uygulanan Metot ve Denklemler.....	36

6.BULGULAR.....	38
6.1.İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	38
6.2.Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	39
6.3.Sulu Çözeltiden Chitosan Ftalat ile İndigo Karmen ve Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	40
6.3.1.Chitosan Ftalatın Hazırlanışı.....	40
6.3.2. İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar.....	41
6.3.3.Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar.....	41
7.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	43
7.1.Sulu Çözeltiden Chitosan Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	43
7.2. .Sulu Çözeltiden Chitosan Üzerinde Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	45
7.3. Sulu Çözeltiden Chitosan Ftalat Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	47
7.4. . Sulu Çözeltiden Chitosan Ftalat Üzerinde Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	49
ÇİZELGE LİSTESİ.....	84
ŞEKİL LİSTESİ.....	87
KAYNAKÇA.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	92

1.GİRİŞ

1.1.ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katının yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, yüzeyinde olayın gerçekleştiği maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (1).

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir (2). Adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur (3).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır:

- a) **Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon):** Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van Der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.
- b) **Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon):** Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde cereyan etmez.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük derecesindedir.
3. 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.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
5. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalıdır.
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir (4).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon arasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi (ΔH) 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar (5).

1.1.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- a) **pH Etkisi:** Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik

bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar.

b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

d) Molekül Büyüklüğü: Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne daha uygun boyutta olan molekül diğerlerine göre daha iyi adsorplanır. Ayrıca molekül boyutu arttıkça adsorplananın çözünürlüğü azalacağından adsorpsiyonda molekül boyutu küçük olan maddelere oranla adsorpsiyon artacaktır.

e) Adsorplananın Özellikleri: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorplananın çeşitli özellikleridir. Çözücüde çözünebilen bir madde, daha az çözünen diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Sulu ortamda hidrofilik (suda çözünebilen) ve hidrofobik (suda az çözünen) olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle yarışmalı olarak adsorbe olmasıdır (6,7,8).

1.1.2.Adsorpsiyon Kinetiği:

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan-adsorplayıcı denge temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorplayıcı tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıyı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorplayıcının gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorplayıcının gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorplayıcının bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (9).

Çözeltiden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (10) ve pseudo ikinci dereceden kinetik denklemler (7) deneysel verilere uygulanmaktadır.

Birinci Derece Kinetik Denklemi

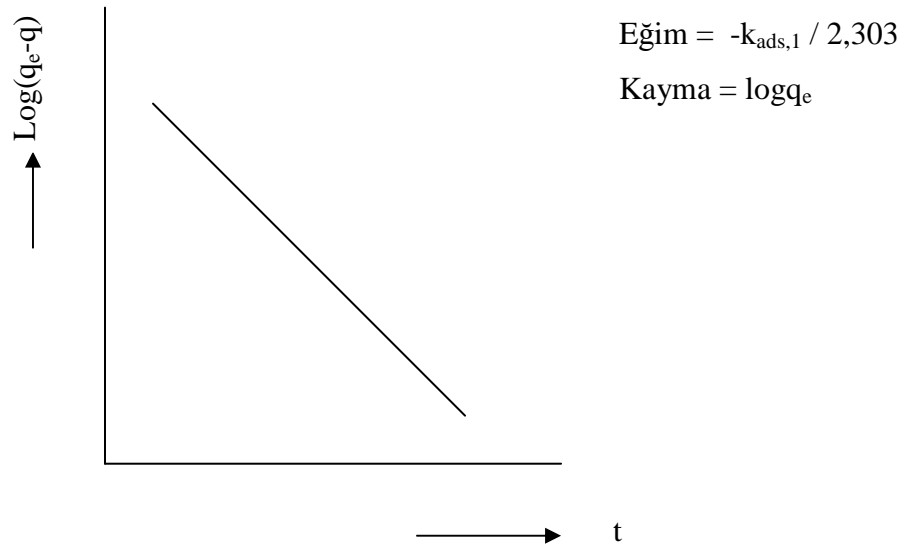
Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q) \quad \dots(1.2)$$

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

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{\text{ads},1}}{2,303} \cdot t \quad \dots(1.3)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık $\log(q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.1), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti $k_{\text{ads},1}$ ve kayma değerinden denge adsorpsiyon kapasitesi q_e bulunur:



Şekil 1.1. Lagergren denkleminin çizgisel şekli.

Lagergren denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği (ya da belirlenemediği) bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca, q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan (mgg^{-1})'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t=\infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme-yanılma yöntemi ile belirlenir.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti $k_{\text{ads},1}$ sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon enerjisi hesaplanabilir:

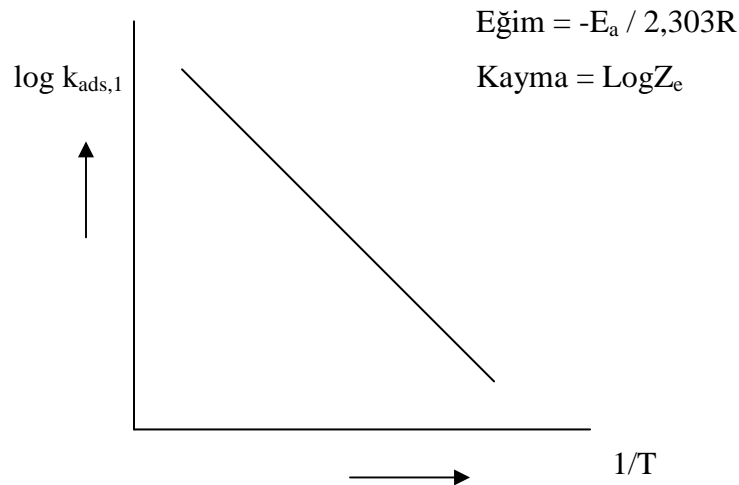
$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \dots(1.4)$$

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

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli,

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots(1.5)$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2), elde edilen doğrunun eğiminden, adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.



Şekil 1.2. 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 mertebesinde (8,4 kJ/mol – 83,7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (11).

Pseudo İkinci Derece Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren 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 (veya Ho-McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

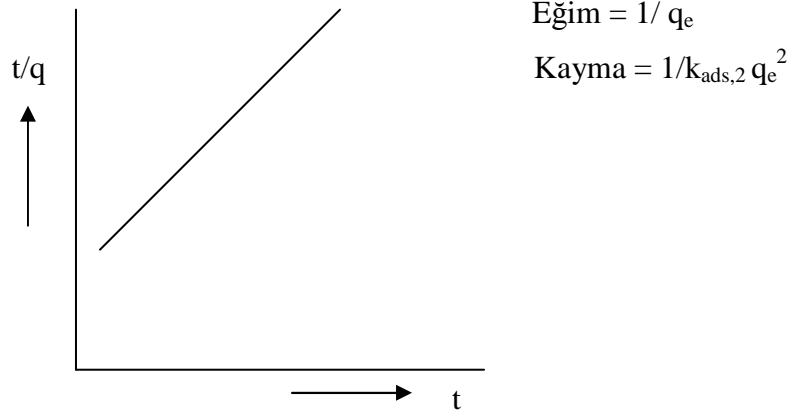
Pseudo ikinci derece hız denklemine göre adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad \dots(1.6)$$

Burada k_{ads} adsorpsiyon hız sabiti ($gmg^{-1} dk^{-1}$), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dir. Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots(1.7)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun Şekil 1.3 eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi q_e ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti $k_{ads,2}$ bulunur:



Şekil 1.3 Pseudo ikinci derece hız denkleminin çizgisel şekli (12).

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

a) Elovich Denklemi (7):

$$q = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t \quad \dots(1.8)$$

b) Gözenek Difüzyon Denklemi (13):

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots(1.9)$$

c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi (14):

$$\ln(1-F) = -kt \quad \dots(1.10)$$

Bu denklemlerde α adsorpsiyon hız sabiti β desorpsiyon hız sabiti, k_p gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise q/q_e oranıdır.

Kütle Transfer Modelleri

Çözeltilerden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur:

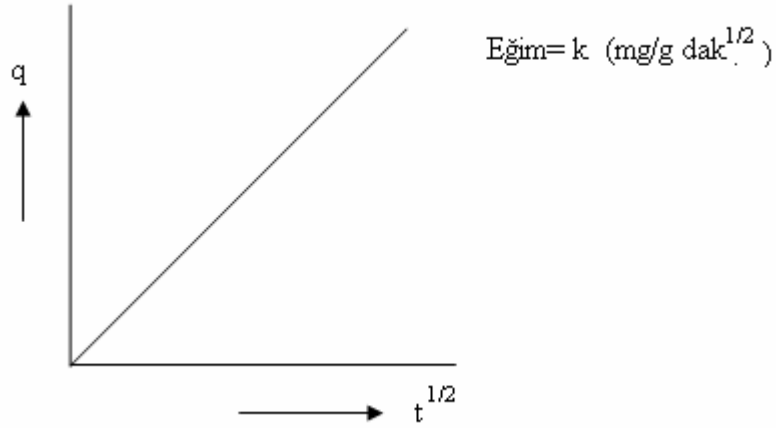
1. Adsorpsiyon sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu.
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması (15).

1. Weber – Morris Modeli: Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işlemi, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karekökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots(1.11)$$

Burada, q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_p gözenek difüzyon hız sabiti (mg g⁻¹ dak^{-1/2}) dir.

Weber – Morris modeline göre adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, orjinden geçen bir doğru Şekil 1.4 elde edilir.



Şekil 1.4 Weber – Morris denkleminin çizgisel grafiği (16).

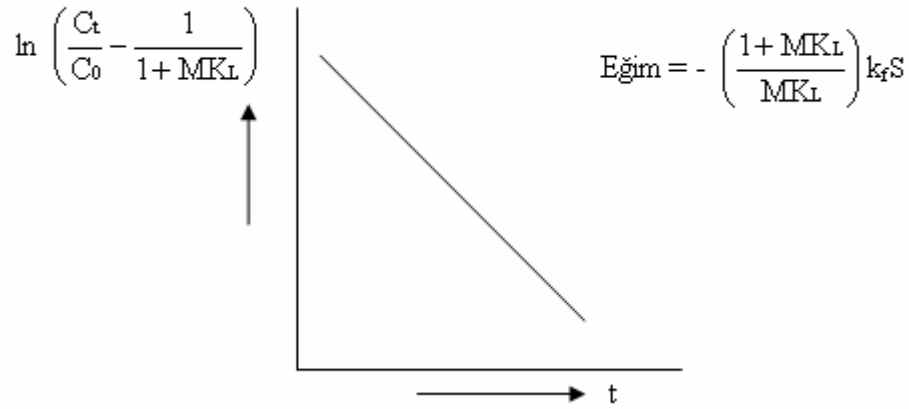
2. Frusawa – Smith Modeli: Adsorplananın, adsorplayıcı – çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + MK_L} \right) = \ln \left(\frac{MK_L}{1 + MK_L} \right) - \left(\frac{1 + MK_L}{MK_L} \right) k_f S t \quad \dots(1.12)$$

Burada K_L , Langmuir sabiti (q_m ile b nin çarpımına eşittir). (Lg^{-1}); m , adsorplayıcının kütlesi (g), S adsorplayıcının yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$), C_0 adsorplananın başlangıç derişimi (mgL^{-1}), k_f dış kütle transfer katsayısı (Cms^{-1}), C_t herhangi bir t anında adsorplanan madde derişimi (mgL^{-1}) dir.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + MK_L} \right) \text{ değerleri } t \text{ değerlerine}$$

karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden Şekil1.5 adsorpsiyona ilişkin kütle transfer katsayısı bulunur:



Şekil 1.5 Frusawa – Smith modelinin grafiksel gösterimi (17).

3. Mathews – Weber Modeli: Dış kütle transfer katsayısı, Mathews – Weber denklemi kullanılarak da hesaplanabilir (18):

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp k_f S \quad \dots(1.13)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -k_f S \quad \dots(1.14)$$

1.1.3 Adsorpsiyon Dengesi

Verilen bir gaz için, verilen adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (V_a), denge basıncının (P) ve sıcaklığın (T) bir fonksiyonudur.

$$V_a = f (P, T) \quad \dots(1.15)$$

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir (19).

a) Adsorpsiyon izotermi: sabit sıcaklıkta, adsorplanmış miktarın denge basıncına bağlılığını gösterir.

$$V_a = f (P)_T \quad \dots(1.16)$$

b) Adsorpsiyon izobarı: Sabit basınçta, adsorplanmış miktarın sıcaklığa bağlılığını gösterir.

$$V_a = f (T)_P \quad \dots(1.17)$$

c) Adsorpsiyon izosteri: Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncının adsorpsiyon sıcaklığına bağlılığını gösterir.

$$P = f (T)_V \quad \dots(1.18) \quad (5)$$

1.1.4. Adsorpsiyon izotermi 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 (20). İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir ama izotermiyle adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermiyle yararlanır (2).

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplayıcı yüzeyi adsorplama kapasitesi bakımından homojendir. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar (20). Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani aynı aktivasyon enerjisine sahiptir (21).

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots(1.19)$$

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 , maximum adsorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi) dir. b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir (22). Böylece, q_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir. b sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

$$b = b_0 \cdot \exp. Q_{ads} / RT \quad \dots(1.20)$$

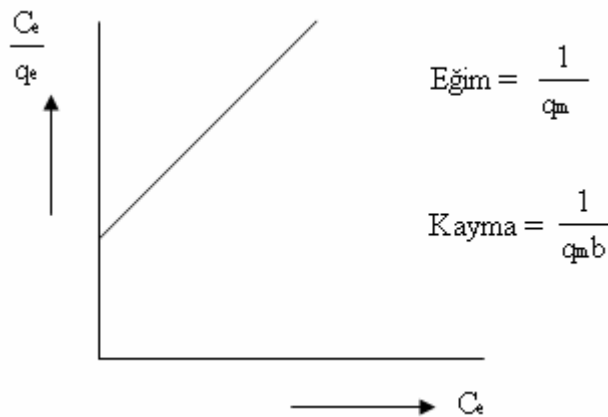
$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots(1.21)$$

bağıntısı ile verilir. b , adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça b artar (2).

Langmuir sabiti b , adsorpsiyon serbest enerjisinin (ΔG) hesaplanmasında kullanılır (23).

$$\Delta G = - RT \ln b \quad \dots(1.22)$$

C_e değerine karşılık C_e / q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6), eğimi $1/q_m$ ve kayma değeri ise $1/q_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinde q_m ve b sabitleri kullanılır.



Şekil 1.6 Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli,

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad \dots(1.23)$$

olup, V_a adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir (2).

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 ampirik olarak veren Freundlich izoterminde adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k.C_e^{1/n} \quad \dots(1.24)$$

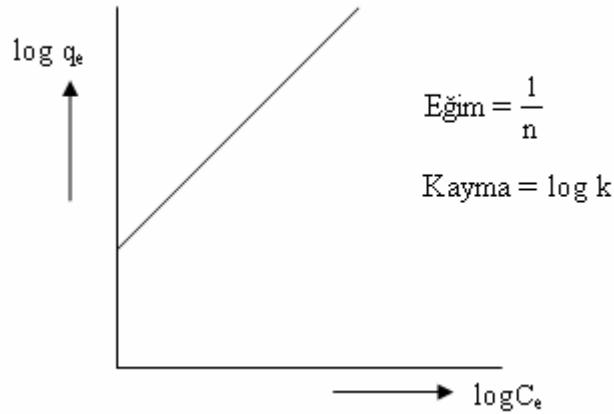
q_e , adsorplanan miktar (mg/g), C_e denge derişimi (mg/L) ve k ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili freundlich sabitleridir (24). k terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k 'ya ; b ise n 'ye karşılık gelmektedir (25).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli,

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots(1.25)$$

olup, $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.7) eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir.

Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.



Şekil1.7 Freundlich çizgisel izotermi.

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli,

$$\log V_a = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad \dots(1.26)$$

olup, V_a adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır (2).

Brunauer – Emmett – Teller (BET) Denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots(1.27)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine bağıl denge derişimi C/C_0 alınarak çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $(C-1)/V_m C$ ve $1/V_m C$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden V_m tek tabaka kapasitesiyle C sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan C sabiti

$$C = \exp \left[\frac{(q_1 - q_L)}{RT} \right] \quad \dots(1.28)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan C sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca C sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/V_m$ olur.

BET denklemindeki P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, P adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı, V_a 0°C ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi ve V_m ise daha önceden de belirtildiği gibi teorik olarak 1 gram adsorplayıcının 0°C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmidir (1).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (9).

1.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. ΔG , ΔH , ΔS gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır (26).

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu şu şekilde ifade edilebilir:

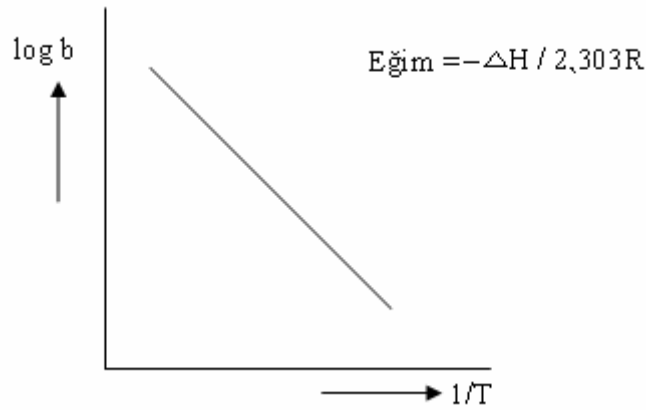
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots(1.29)$$

Burada; b Langmuir sabiti, ΔH adsorpsiyon entalpisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K) dir. Bu eşitliğe göre denge sabiti b üzerine sıcaklığın etkisi, ΔH 'ın işareti ile değerlendirilir. Böylece, ΔH pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine ΔH negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözeltiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots(1.30)$$

$\log b$ değerleri $1/T$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 1.8), belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi (ΔH) bulunur:



Şekil 1.8. Clausius – Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi.

Farklı iki sıcaklık için Clausius – Clapeyron denklemi,

$$\log \left(\frac{b_2}{b_1} \right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots(1.31)$$

'dir. Burada, b_2 ve b_1 , sırasıyla T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir. Serbest enerji değişimi ΔG ve denge sabiti b sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(1.32)$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \text{ ise} \quad \dots(1.33)$$

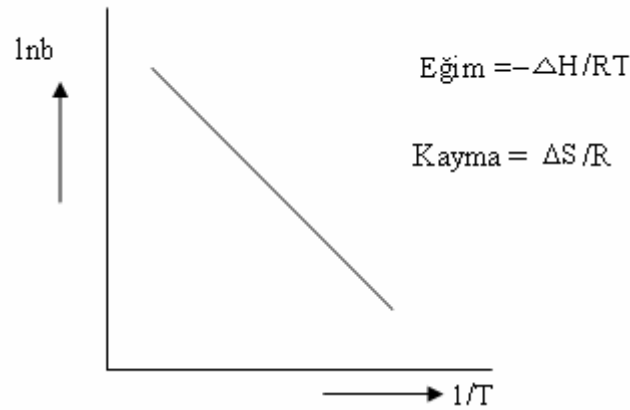
$$-RT \ln b = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(1.34)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölüldüğünde

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots(1.35)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$ değerlerine karşılık $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.9) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur.



Şekil 1.9 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi (27).

1.1.6 Çözümlenmiş Adsorpsiyon

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözümlenmiş maddeleri de bazı durumlarda çözümlenmiş de adsorbe eder. Çözünen maddenin molekül kütlesi büyüdükçe, adsorpsiyon artacağından, molekül kütlesi büyük olan bir çözümlenmiş, önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözümlenmiş yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir(28). Çözümlenmişin hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözümlenmişin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözümlenmişin adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözümlenmişin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir (29).

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözümlenmişin adsorpsiyonunda durum karışıktır.

Adsorplayıcı yüzey çıplak kalamaz ya çözücü ya da çözünmüş madde tarafından daima örtülüdür (2).

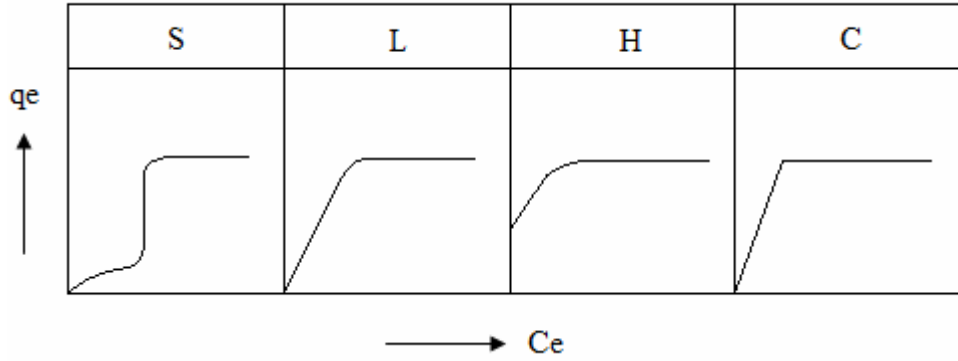
Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel etkenler: polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Çözünürlüğü yüksek olan moleküller, güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanır. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir (29,30).

Genelde sıvı-katı ara yüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyona etki eden etmenler şunlardır(31):

- 1) Polar katılar üzerinde polar bileşiklerin, polar olmayan bileşiklere göre daha kuvvetle adsorlandığını ve bunun tersinin de polar olmayan katılar için doğru olduğu söylenebilir.
- 2) Homojen bir yüzey, ikili bir karışımın bir bileşenini ötekenden daha kuvvetli olarak adsorplayabilirse, bu durum U şeklinde bir karma izotermle sonuçlanır. Oksit adsorplayıcılarda genelde durum böyledir.
- 3) Başka etkiler mevcut olmadığında verilen bir çözünen madde, genel olarak zayıf çözücülerdeki çözeltilerinden kuvvetli çözücülerdekine oranla daha kuvvetli adsorplanabilir. Böylece çözünürlük arttıkça adsorpsiyon azalır(8,32).

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan değişimi, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözünmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözeltiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.10 da görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.10 Giles izoterm sınıflandırması (31,33)

S – TİPİ: Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının mono fonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L – TİPİ: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru iç bükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H – TİPİ: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C – TİPİ: Orjinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır (34).

Çözeltilerden adsorpsiyondan, boyamada, temizlik işlerinde, minarelerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözeltileri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanılır (35).

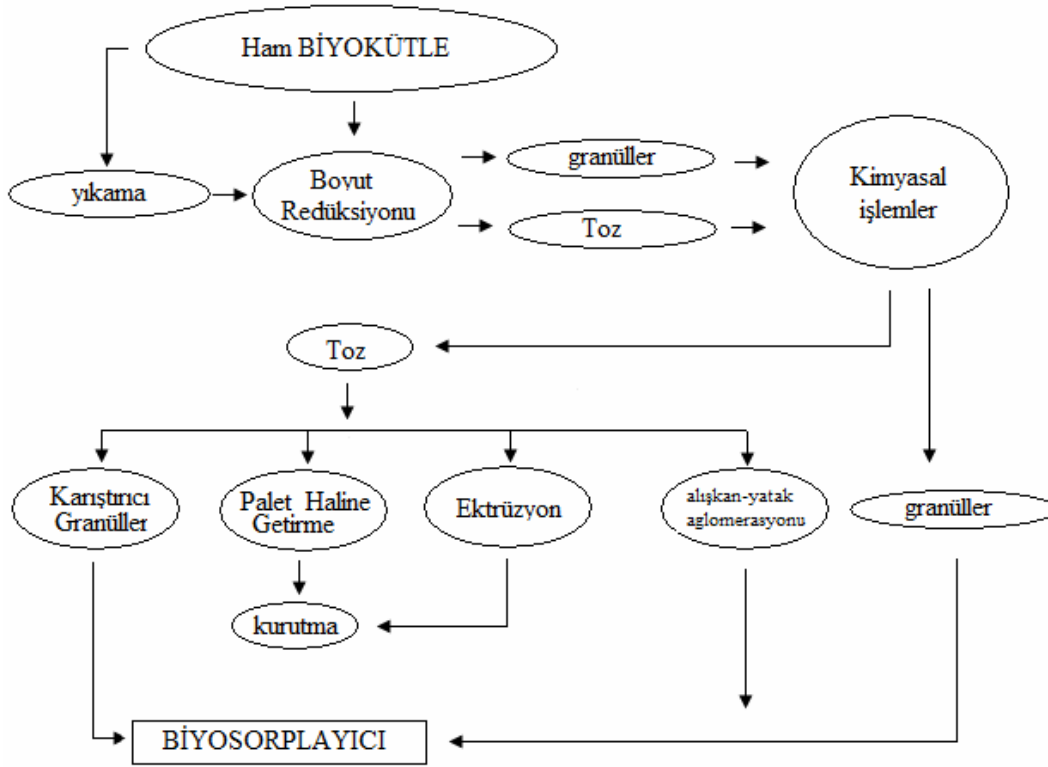
1.1.7 Biyosorpsiyon

Çeşitli maddelerin buldukları ortamdan biyokütle ile adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmalarına Biyosorpsiyon denir. Biyosorpsiyon; cansız biyokütlenin çok seyreltik çözeltilerden bile maddeleri adsorplama özelliğidir. Biyokütle bu özelliğiyle, tıpkı bir kimyasal madde gibi davranır; biyolojik bir iyon değiştirici görevini görür. Biyosorpsiyon yöntemi, su birikintilerinde bulunan başlıca kirleticilerin (boyar maddeler ve ağır metaller)

gideriminde, kullanımı gün geçtikçe önem kazanan düşük maliyetli ve oldukça etkili bir alternatif yöntemdir.

Biyosorpsiyonda çeşitli bileşenlerin alınımını sağlayan biyokütle, doğada bulunan organizmalardan (su yosunları, küf ve mantarlar, bakteriler ve yengeç, böcek v.b kabukları) ya da endüstriyel atıklardan (özellikle fermantasyon endüstrisi ve karbonhidratça zengin gıda (süt, kola v.b) endüstrisi) elde edilir.

Selülozik maddeler, potansiyel biyosorplayıcı materyaller olarak tanımlanır. Algler, bakteriler, mantarlar ve biyopolimerlerin (chitin, chitosan gibi selülozik yapıdaki polisakkaritler) biyosorplayıcı olarak kullanımlarının nedeni yapılarında hidroksil, karboksil, karbonil, sülfidril, tiyoeter, sülfonat, amin, imin, amit, imidazol ve fosfodiester gruplarını bulundurmalarıdır.



Şekil 1.1

AVANTAJLARI:

- Biyokütlenin besin çözeltilerinde gelişimini sağlamak için pahalı besleyici maddelere ihtiyaç olmadığından, çalışma ortamında artık besin maddeleri veya metabolik yan ürünler bulunmaz.
- Biyokütle, endüstriyel atıklardan veya doğada bulunan organizmalardan elde edilebilir.
- Biyosorpsiyon sürecinde, canlı organizmalar için gerekli olan fizyolojik şartlar aranmaz.
- Cansız biyokütle, bir iyon değiştirici gibi davrandığından dolayı olay kısa bir zamanda (birkaç dakika-saat) tamamlanır.
- Hücreler cansız olduğu için, olayın gerçekleşmesi bazı şartlarla sınırlı değildir. Diğer bir deyişle, biyosorpsiyon işlemi geniş bir pH, adsorplanan madde derişimi ve sıcaklık aralığında gerçekleşebilir.
- Biyokütle üzerinde adsorplanan madde kolaylıkla desorplanabilir.
- Biyosorpsiyon işlemi, çevre kirliliğinin kontrolünde uygulanan diğer kimyasal işlemlere nazaran oldukça düşük maliyetlidir.

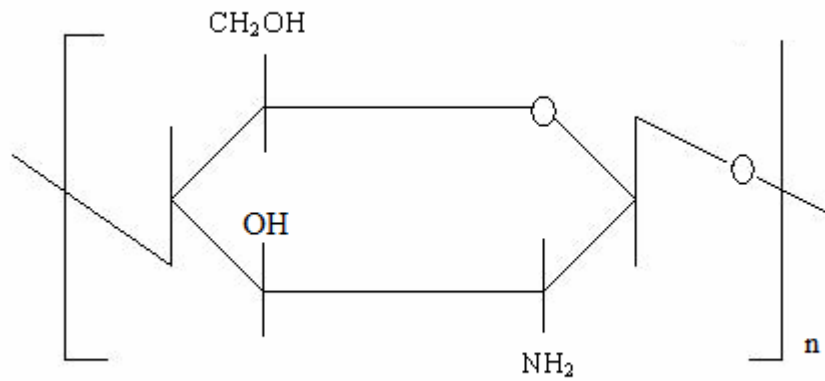
DEZAVANTAJLARI:

- Cansız biyokütlenin hücrelerinde metabolik faaliyetler olmadığından dolayı biyolojik işlemlerin ilerleyişi sınırlıdır.
- Biyosorpsiyonda dengeye çabuk gelinmesi bazı sorunlara yol açabilir (36,37).

2. CHITOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. GİRİŞ

1894 yılında Hope-Seyler 180 °C de chitin ile potasyum hidroksiti ısıttı, sınırlı asetil içeriği ile bir ürün elde etti ve bunu chitosan olarak adlandırdı (38). Şekil 2.1 de chitosanın moleküler yapısı verilmiştir. Chitin deasetilasyonu ile elde edilen chitosan bir polisakkarit olup eklem bacaklılar kolundan kabuklular ve böceklerin dış kabuğunu oluşturur.



Şekil 2.1 Chitosanın moleküler yapısı (39)

Yapısında bulunan amino ve hidroksil gruplarının şelatlayıcı birer ligand olarak davrandıkları düşünülmektedir. Hidroksil grubu adsorpsiyonu uyarma yeteneğine sahiptir. Bu etki pKa değeri 6.3'tür. Ayrıca amino grubu pH 6.9'da bile pozitif olarak yüklenir (40).

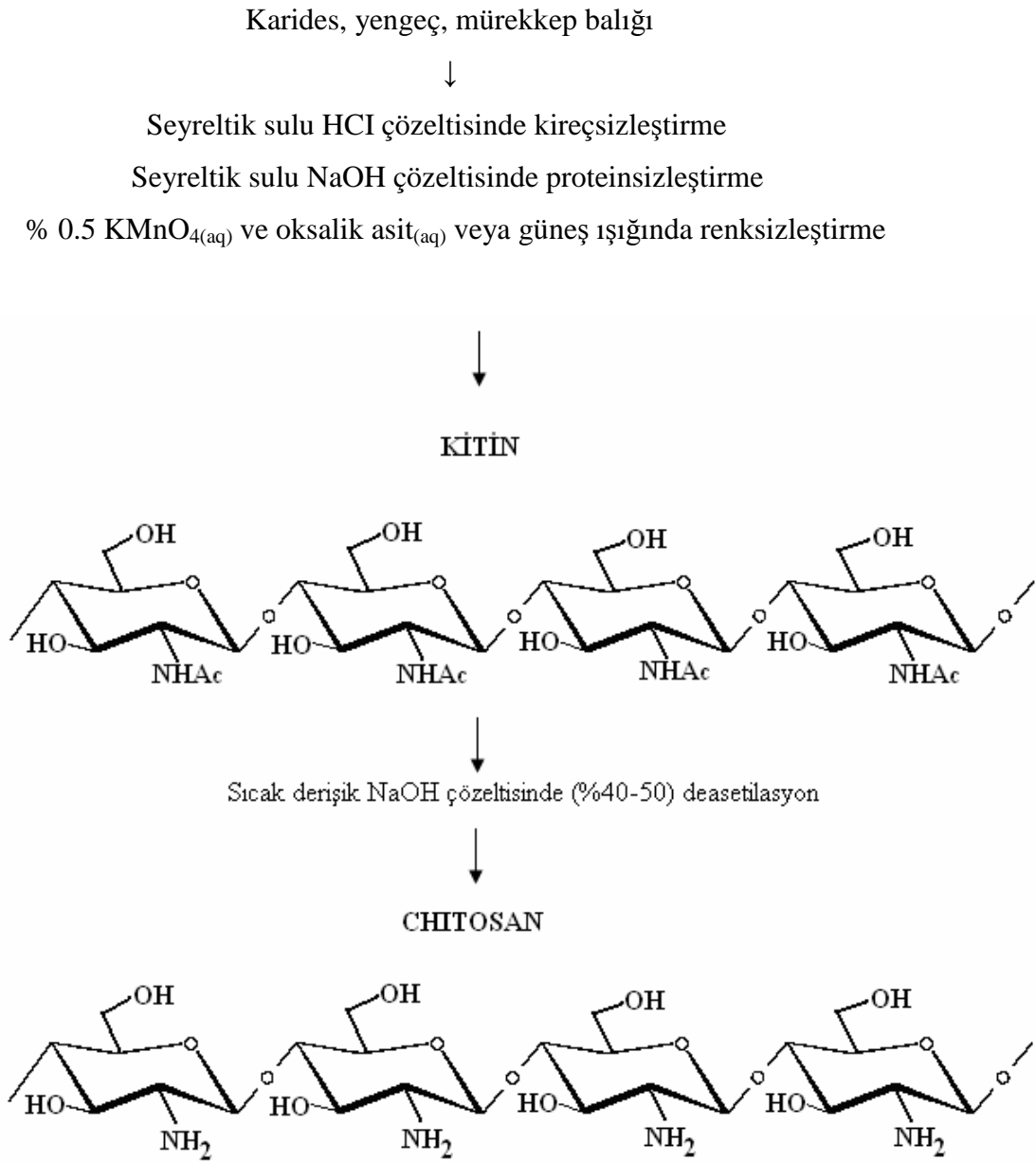
2.2. Chitosanın Hazırlanma Yöntemleri:

Chitosanın en önemli hazırlanma yöntemleri aşağıda verilmiştir.

- 1) Horowitz, Roseman, Blumenthal (1957), Horton ve Lineback Yöntemi (1965)
- 2) Rigby (1936), Wolfrom, Maher, Chaney (1958), Wolfrom ve Shen-Han Yöntemi
- 3) Broussignac Yöntemi (1968)
- 4) Fujitsu Yöntemi (1970)
- 5) Peniston ve Johnson Yöntemi (1975)

2.3. Chitosan Üretimini Etkileyen Faktörler (41):

- 1) Deasetilasyon sıcaklığı
- 2) Deasetilasyon süresi ve bazik derişim
- 3) Chitin izolasyonunda uygulanan işlem koşullarının etkisi
- 4) Atmosfer
- 5) Chitin bazik çözeltiye oranı
- 6) Parçacık boyutu



Şekil 2.2. Chitosanın Hazırlanışı (40).

2.4. Chitosanın Özellikleri (38,40,41):

Chitosanın Kimyasal Özellikleri

1. Doğrusal poliamin (poli -o- gulkonsamin) özelliğine sahiptir.
2. Reaktif amino grupları vardır.
3. Kullanılabilir reaktif hidroksil grupları vardır.
4. Birçok geçiş metal iyonlarını şelatlar.

Chitosanın Biyolojik Özellikleri

1. Biyouyumludur.
 - a) Doğal polimerdir.
 - b) Normal vücut bileşenlerine biyokimyasal olarak bozunabilir.
 - c) Güvenilirdir, zehirli değildir.
2. Memeli hayvana ait ve mikrobiyal hücrelere agresif olarak bağlar.
3. Bağlayıcı sakız dokusu üzerinde rejeneratif etkiye sahiptir.
4. Kemik oluşumundan sorumlu osteoblastların oluşumunu hızlandırır.
5. Hemostatik etkiye sahiptir.
6. Fungistatik etkisi vardır.
7. Spermicidal etkiye sahiptir.
8. Antitümör etkisi vardır.
9. Antikolesteremik etkiye sahiptir.
10. Kemik oluşumunu hızlandırır.
11. Merkezi sinir sistemini yatıştırıcı etkiye sahiptir.
12. İmmunoadjuvanttır.

2.5. Chitosanın Çözelti Özellikleri (38,40,41)

Chitosan kendine has çözelti özelliklerine sahiptir. Aşağıdaki çizelge chitosanın iki amin şeklinin anahtar çözelti davranışlarını verir.

Serbest Amin (-NH₂)

1. Asidik çözeltilerde çözünür.
2. 6.5' den büyük pH'larda çözünmez.
3. Sülfürik asitte çözünmez.
4. Fosforik asitte sınırlı olarak çözünür.

5. Çoğu organik çözücülerde çözünmez.

Katyonic Amin ($-NH_3^+$)

1. 6.5'den küçük pH'larda çözünür.
2. Viskoz çözeltiler oluşturur.
3. Çözeltiler incelmeyi keser.
4. Polianyonlarla jeller oluşturur.
5. Bazı alkol-su karışımlarında çözünür.

2.6. Chitosanın Uygulama Alanları (38,40,41)

- Atıksu İşlemi
 - Metal iyonlarının uzaklaştırılması
 - Hocoquant / Pıhtılaştırıcı
 - Protein
 - Boya
 - Aminoasitler
- Gıda Sanayi
 - Boya, süspansiyon halindeki katılar vs. uzaklaştırılması
 - Koruyucu
 - Renk stabilizasyonu
 - Hayvansal gıda katkı maddesi
- Tıp
 - Sargılar
 - Kan kolesterol kontrolü
 - İlaçların kontrollü salıverilmesi
 - Deri yanması
 - Kontakt lens
- Vs.
- Biyoteknoloji
 - Enzim sabitleştirilmesi
 - Protein ayırımı
 - Hücre iyileşmesi

- Kromatografi
- Hücre sabitleştirilmesi

- Tarım
 - Tohum kaplama
 - Gübre
 - Tarım kimyasal maddelerinin kontrollü salıverilmesi
- Kozmetik
 - Nemlendirici
 - Yüz, el ve vücut kremleri
 - Banyo losyonu
 - Vs.
- Kağıt hamur ve kağıt
 - Yüzey işlemi
 - Fotoğrafik kağıt
- Membran
 - Geçirgenlik kontrolü
 - Ters ozmoz

3. BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. (Alm. Farbenkörper, İng. Pigment, Paint, Fr. Colorant) Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbiri 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 sanatkar, ressam, badanacı v.b. ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. (örneğin; sülyen, ultramin, v.b.) Ancak organik yapıda da olabilirler. (ftalosiyaninler v.b.) Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise boyarmadde denir. (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff, Fr. Teinture) 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 birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

3.2. 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.

3.2.1. 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 suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik Suda Çözünebilen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt 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 HCl veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik 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 spray 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 prensibe uygulanırlar.

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 ftalosiyanimler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler

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

3.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

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

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. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil

tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3^-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asidik boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeleri ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

3. Direkt Boyarmaddeler (Substansif boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, 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 düzeltilir.

4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; 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 oluşturur. 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, 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 çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava 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 gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

7. İnkişaf Boyarmaddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilin bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen önce 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 ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. 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 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, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

3.2.3. 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 Nitrozo Boyarmaddeleri
3. Polimetin Boyarmaddeleri
4. Arilmetin Boyarmaddeleri

5. Aza[18]annulen Boyarmaddeleri

6. Karbonil Boyarmaddeleri

7. Kükürt Boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (42).

3.2.4. Boyarmaddelerin Canlılar Üzerine Etkisi

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışılırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan çözeltilerini çevreye rast gele akıtmamak gerekir. Çünkü, temas ettiği zaman vücudu tahriş etmekte ve kaşımalara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rast gele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Ayrıca, aromatik grupların kanserojen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır (5).

4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

* Z. Aksu ve S.Tezer, bazı reaktif boyarmaddelerin (Remazol Black, Remazol Red ve Remazol Golden Yellow) *Chlarella vulgaris* biyokütlesi yoluyla sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişler ve değişik sıcaklıklarda elde ettikleri izotermilerin, Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson ve Koble – Corrigan izoterm denklemlerine uygunluklarını araştırmışlardır (43).

* A. Özer ve arkadaşları, *Enteromorpha prolifera* biyokütlesi ile sulu çözeltiden Acid Red 337 ve Acid Blue 324 toksik boyarmaddelerinin uzaklaştırılmasını incelemişler. Bu çalışmada biyosorpsiyon üzerine pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi için gerekli optimum pH ve sıcaklık belirlenmiştir (44).

* İ.Uzun ve F. Güzel chitosan ve MCM chitosan ile sulu çözeltiden bazı toksik boyarmaddelerin (orange – 2, crystal violet, reactive blue 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 (45).

* Z. Aksu ve Ş. Çağatay, reaktif bir boyarmadde olan Gemazol Turquoise Blue-G'nin sulu çözeltiden *Rhizopus arrizhus* fungal biyokütlesi ile biyosorpsiyonuna sıcaklık, pH, boyarmadde derişimi ve biyosorplayıcı miktarının etkisini araştırmışlar. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplamışlar (46).

* I.A. Stephen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise kuzdu kullanılarak yapılan bu boyarmadde adsorpsiyonunda izoterm denklemleri karşılaştırılmıştır. Sulu çözeltiden Basic Yellow 21 ve Bask Red 22 boyarmaddelerinin kuzdu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson , Temkin izoterm denklemleri kullanılmıştır. Ayrıca kuzdunun aktive edilmiş kömüre bir alternatif olduğu belirtilmiştir (47).

* P. Waranusantigul ve çalışma arkadaşları *Spiradella Polyrrhiza* biyokütlesi üzerinde metilen mavisinin biyosorpsiyonunu kinetik olarak incelemişlerdir ve pH, denge temas süresi, biyosorplayıcı miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak, biyosorpsiyon hız sabitleri ve gözenek difüzyon hız sabitlerini belirlemişlerdir (16).

* V.K. Gara ve arkadaşları, formaldehit ile işlenmiş talaş ve sülfürik asit ile işlenmiş talaş üzerinde, toksik bir boyarmadde olan malachite yeşilinin biyosorpsiyonuna;

pH, biyosorplanan derişimi, çalkalama hızı ve biyosorplayıcı miktarının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda sülfürik asitle işlenmiş talaşın, formaldehitte işlenmiş talaştan daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir (48).

* A.K. Jain ve çalışma arkadaşları bazı anyonik maddelerin (etil orange, metanil yellow ve acid blue 113) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak bazı endüstriyel atıkları kullanmışlardır ve bu boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerine denge temas süresi, adsorplanan derişimi, adsorplayıcının parçacık boyutu ve sıcaklık etkisini incelemişlerdir (49).

* R.Gonoy ve çalışma arkadaşları, fındık kabuklarından elde ettikleri biyokütle ile anyonik ve katyonik bazı boyarmaddelerin biyosorpsiyonu üzerine amino, karboksil ve hidroksil fonksiyonel gruplarının etkisini ve biyosorplayıcı üzerindeki kimyasal modifikasyonun biyosorpsiyona karkısını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, karboksil gruplarının anyonik boyarmaddelerin biyosorpsiyonunu arttırdığını, hidroksil gruplarının hem anyonik hem de katyonik boyarmaddeler üzerinde etkili olduğunu ve amino gruplarının biyosorpsiyon üzerinde bir etkisi olmadığını belirlemişlerdir (50).

* N.Saka Yawong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerden 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 gerçekteştiği gözlenmiştir. Ayrıca asidik koşullarda sadece kimyasal adsorpsiyon, bazik koşullarda ise hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun olduğu belirtilmiştir (51).

* F.S.C. Dos Anjos ve arkadaşları, toksik bir boyarmadde olan İndigo Carmine'in sulu çözeltilerden chitosan yoluyla uzaklaştırılmasını termodinamik olarak incelemişler ve chitosan üzerinde İndigo Carmine biyosorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ayrıca hem Langmuir hem de Freundlich izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir (52).

5.MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan materyal

Bu çalışmada adsorplayıcı adsorplanan ve yüzey değiştirici olarak kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

Madde İsmi	Firma	Katalog No
Chitosan	Sigma	C3646
İndigo karmen	Aldrich	13,116-4
Trypan mavisi	Aldrich	30,264-3
Asetik asit	Merck	
NaOH	Merck	
Metanol	Reidel – De Haen	24229
Acetone	Merck	
Dietil eter	Merck	
Ftalik asit anhidriti	Aldrich	

5.2. Uygulanan Metot ve Denklemler

Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin sulu çözeltilerden maksimum çalışma dalga boyu belirlenmesinde SHIMADZU UV – 160 görünür alan spektrofotometresi kullanıldı. Sonra bulunan maksimum dalga boyunda, boyarmaddelerin çeşitli derişimlerine karşılık gelen absorbanlar (A) belirlendi. Bu veriler Lambert – Beer yasasının matematiksel bağıntısında değerlendirilerek çalışma eğrisi elde edildi.

$$A = \varepsilon \ell C \quad \dots (5.1)$$

Daha sonra sulu çözeltilerden chitosanla boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla boyarmaddelerin sabit başlangıç derişimli ve belirli hacimdeki çözeltileri, yine belirli ve sabit hızda ve farklı sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonucunda çözeltilerin adsorplanmadan ortamda kalan derişimleri belirlendi. Sonra zamana karşı derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süreleri belirlendi.

Bu işlem üç ayrı sıcaklıkta yapıldı. Elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) değerlendirilerek $t - \log (q_e - q)$ grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlendi. Belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde değerlendirilerek $(1/T - \log k_{ads})$ grafiği çizildi.

Elde edilen kinetik veriler Ho-McKay denkleminde değerlendirilerek $(t-t/q)$ grafikleri ve çizildi. Yine kinetik veriler Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilerek $(t^{1/2} - q)$ grafikleri çizildi.

Bu kinetik çalışmadan sonra, sulu çözülden boyarmaddelerin chitosanla uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izoterm deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki adsorplayıcı sabit hızla çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözümler adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan miktarlar (q_e) ise adsorplanmadan kalan miktarlara karşı grafiğe geçirilerek üç farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermi Langmuir izotermine uyduğu görülerek, Langmuir çizgisel izotermi değerlendirildi. Daha sonra adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabiti C_m ve adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabiti b hesaplandı. Hesaplanan b sabitleri Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilerek ΔH , entalpi değişimleri bulundu. Yine b sabiti Denklem 1.33'de değerlendirilerek ΔG (serbest entalpi değişimi); ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS (serbest entropi değişimi) değerleri belirlendi.

6. BULGULAR

6.1. Chitosan Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Ön çalışma olarak indigo karmenin sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu SHIMADZU UV – 160 görünür alan spektrofotometresinde $\lambda_{\max} = 588$ nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda çeşitli indigo karmen derişimlerine karşılık gelen absorpsanslar (A) belirlendi (Çizelge 1). Bu veriler Lambert – Beer yasasının matematiksel bağıntısında (Denklem 5.1) değerlendirilerek indigo karmen için çalışma eğrisi (Şekil 1) elde edildi.

Daha sonra kinetik çalışma için 50'şer ml'lik rodajlı erlenlere 0,1'er gram chitosan bırakıldı. Chitosanların üzerine 50'şer ml 200 ppm derişimli indigo karmen çözeltileri eklenerek sırasıyla 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalama sonunda elde edilen kinetik verilerden (Çizelge 2) (t-C) grafiği çizildi (Şekil 2). Grafik üzerinden üç sıcaklık için denge temas süreleri belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) değerlendirilerek (Çizelge 3) (t-log(q_e-q)) grafiği çizilerek Şekil 3 elde edildi. Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 4). Daha sonra bulunan bu hız sabitleri (Çizelge 5) Arrhenius denkleminde (Denklem 1.5) değerlendirilerek (1/T-logk_{ads}) grafiği çizildi (Şekil 4).

Kinetik veriler Weber-Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde (Denklem 1.11) değerlendirilerek (Çizelge 6) (t^{1/2}-q) grafikleri çizildi (Şekil 5) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 7). Yine kinetik veriler Ho-McKay denkleminde değerlendirilerek (Çizelge 8) (t- t/q) grafikleri çizilerek Şekil 6 elde edildi.

Bu kinetik çalışmalarından sonra 293 ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında, indigo karmenin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer ml'leri ile chitosanın 0,1'er gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan miktar (q_e) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 9).

Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra elde edilen izotermilerin Langmuir izotermine uyduğu görülerek, Langmuir çizgisel izotermine değerlendirildi. Daha sonra adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabiti C_m ve adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabiti b hesaplandı. Hesaplanan b sabitleri Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek ΔH, entalpi değişimleri bulundu. Yine b sabiti Denklem

1.33'de değerlendirilerek ΔG (serbest entalpi değişimi); ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS (serbest entropi değişimi) değerleri belirlendi.

6.2.Chitosan Üzerinde Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Ön çalışma olarak tripan mavisi sulu çözeltisinin maximum çalışma dalga boyu λ_{\max} = 602 nm olarak belirlendi. Sonra maximum çalışma dalga boyunda çeşitli tripan mavisi derişimlerine karşılık gelen absorpsanslar (A) belirlendi (Çizelge 14). Bu veriler Lambert-Beer Yasası'nın matematiksel ifadesi denkleminde (Denklem 5.1) değerlendirilerek tripan mavisi için çalışma eğrisi elde edildi (Şekil 9).

Daha sonra kinetik çalışma yapıldı. Tripan mavisi çözeltisinin başlangıç derişimi 200 ppm alındı. 293 K, 313 K ve 393 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında çalışıldı. Çalkalama sonunda elde edilen verilerden (Çizelge 15) (t-C) grafiği çizildi (Şekil 10). Grafik üzerinden her sıcaklık için denge temas süreleri belirlendi. Daha sonra farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) ve Ho-McKay denkleminde (Denklem 1.7) değerlendirilerek (Çizelge 16) (t-log(q_e-q)) ve (Çizelge 20) (t-t/q) grafikleri çizilerek sırasıyla Şekil 11 ve Şekil 13 elde edildi. Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlendi (Çizelge 17).

Kinetik veriler Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 1.11) değerlendirilerek (Çizelge 18) (t^{1/2}-q) grafikleri çizildi (Şekil 12) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 19).

Bu kinetik çalışmalarından sonra, sulu çözeltiden tripan mavisinin chitosanla uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm çalışması yapıldı. Bu amaçla, belirlenen denge temas sürelerinde 293 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında, tripan mavisinin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer ml'leri ile chitosanın 0,1'er gramlık numuneleri çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan miktar (q_e) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 21). Sonra (C_e-q_e) grafikleri çizildi (Şekil 14).

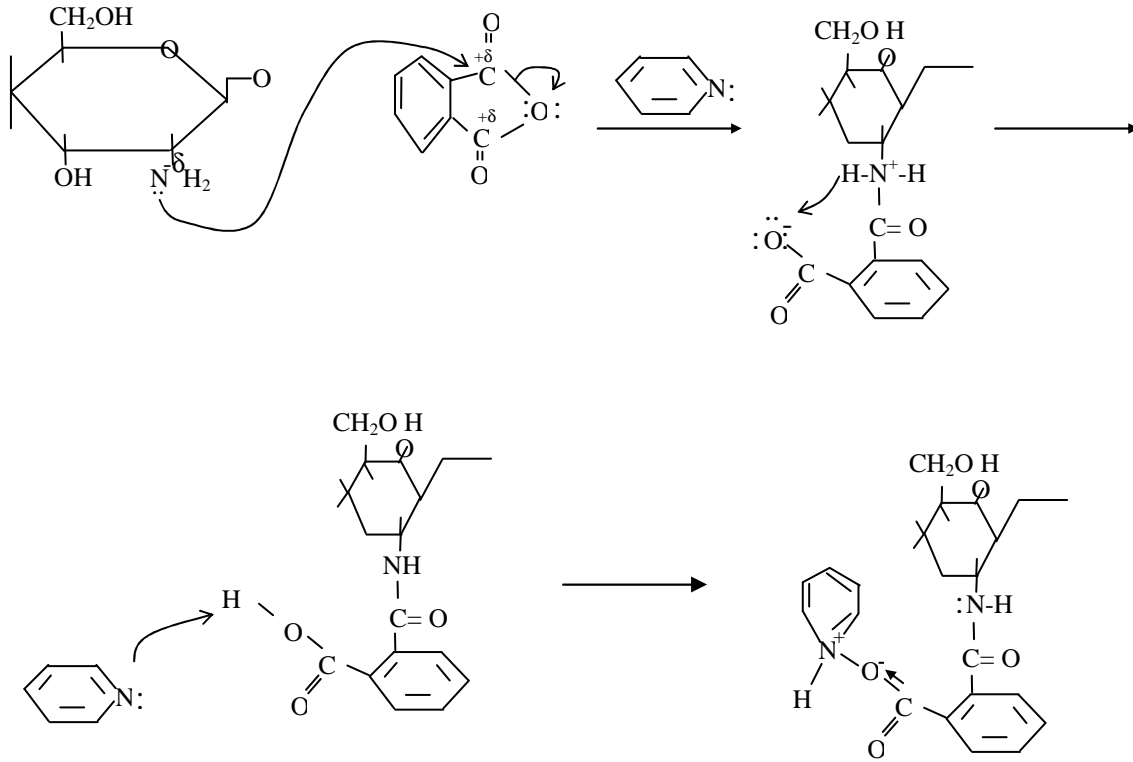
Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra elde edilen izotermilerin Langmuir izotermine uyduğu görülerek, Langmuir çizgisel izotermine değerlendirildi. Daha sonra adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabiti C_m ve adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabiti b hesaplandı. Hesaplanan b sabitleri Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek ΔH , entalpi değişimleri bulundu. Yine b sabiti Denklem

1.33'de değerlendirilerek ΔG (serbest entalpi değişimi); ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS (serbest entropi değişimi) değerleri belirlendi.

6.3. Sulu Çözeltiden Chitosan Türevi ile İndigo Karmen ve Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

6.3.1.Chitosan Türevinin hazırlanışı

Önce 1g chitosan % 1'lik 100 ml asetik asitte çözüldü. Daha sonra bu karışıma 5 ml pridin içindeki 6,25 mmol ftalik anhidrit çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Ortamın pH'ı 1 M'lık NaOH çözeltisi yardımıyla 7'ye ayarlandı. 40 dk sonra reaksiyon %20'lik, 200 ml NaCl sulu çözeltisi eklenerek sonlandırıldı. Sonuçta oluşan çökelti süzldü. Oluşan bu çökelti aseton ve dietil eterle yıkandıktan sonra chitosan ftalat oluşmak üzere kurutuldu (53).



Karboksilli Asidin Piridinyum Tuzu

6.3.2.Chitosan Ftalat Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar

Sulu çözülden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ve çalkalama hızında kinetik çalışma yapıldı. Chitosan ftalat'tan 0,1 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta indigo karmenin 50'şer ml'leri ile çalkalandı. Kinetik çalışma sonunda çeşitli zaman aralıkları için adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi (Çizelge 26). Sonra Şekil 16'da görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) değerlendirilerek (Çizelge 27) $(t-\log(q_e-q))$ grafiği çizildi (Şekil 17) ve her iki sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 28). Bu adsorpsiyon hız sabitleri de Arrhenius denkleminde (Denklem 1.5) değerlendirilerek (Çizelge 29) indigo karmen'in adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi belirlendi. Bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde de (Denklem 1.11) değerlendirilerek (Çizelge 30) $(t^{1/2}- q)$ grafiği çizildi (Şekil 18) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 31).

Bu kinetik çalışmalardan sonra, sulu çözülden indigo karmenin chitosan ftalat ile uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm çalışması yapıldı. Bu amaçla, belirlenen denge temas sürelerinde 293 ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında, indigo karmenin adsorpsiyon izotermi için stok çözülden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer ml'leri ile chitosan ftalatın 0,1 gramlık numuneleri çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan miktar (q_e) ise hesap yoluyla bulundu (Çizelge 32). Sonra (C_e-q_e) grafiği çizildi (Şekil 19). Elde edilen izotermin Giles izoterm sınıflandırmasına göre H tipi izoterme uyduğu görüldü.

6.3.3.Chitosan Ftalat Üzerinde Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar

Sulu çözülden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ve çalkalama hızında kinetik çalışma yapıldı. Chitosan ftalat'tan 0,1 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta tripan mavisinin 50'şer ml'leri ile çalkalandı. Kinetik çalışma sonunda çeşitli zaman aralıkları için adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi (Çizelge 33). Sonra Şekil 20'de

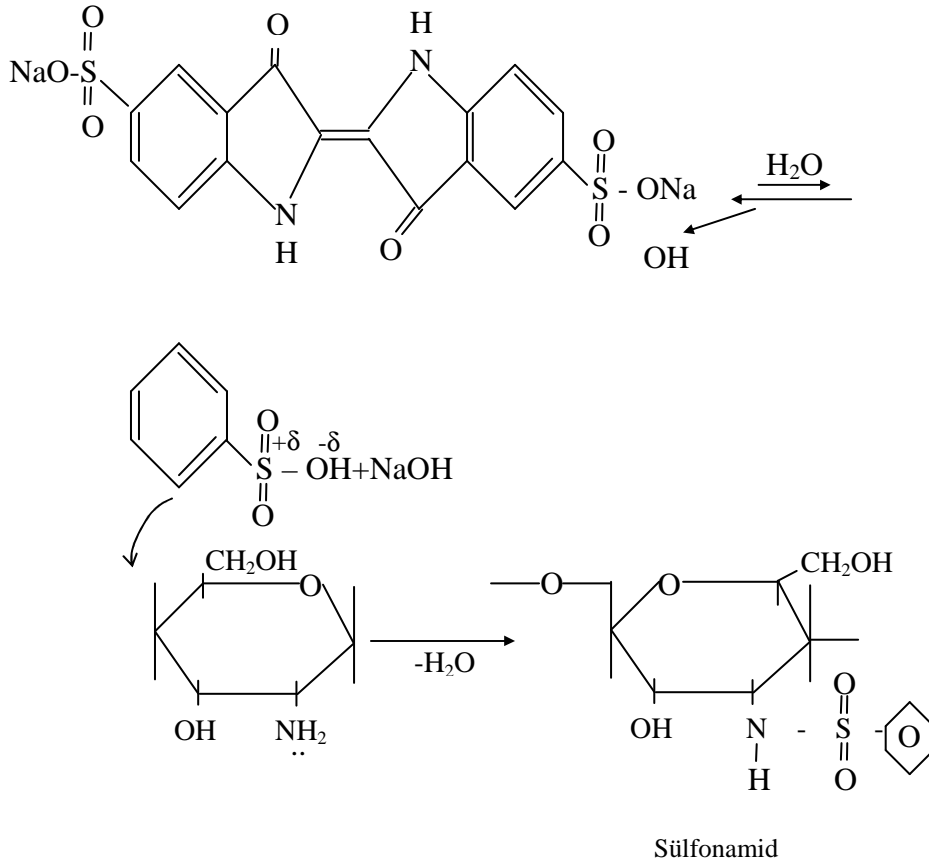
görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) değerlendirilerek (Çizelge 34) $(t-\log(q_e-q))$ grafiği çizildi (Şekil 21) ve her iki sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 35). Bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde de (Denklem 1.11) değerlendirilerek (Çizelge 36) $(t^{1/2}-q)$ grafiği çizildi (Şekil 22) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 37).

Bu kinetik çalışmalardan sonra, sulu çözeltiden tripan mavisinin chitosan ftalat ile uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm çalışması yapıldı. Bu amaçla, belirlenen denge temas sürelerinde 293 ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında, tripan mavisinin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer ml'leri ile chitosan ftalatın 0,1 gramlık numuneleri çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan miktar (q_e) ise hesap yoluyla bulundu (Çizelge 38). Sonra (C_e-q_e) grafiği çizildi (Şekil 23) ve C_m ile b Langmuir sabitleri belirlendi (Çizelge 40). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 41) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 1.22'de değerlendirilerek, ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS belirlendi (Çizelge 42).

7.SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1.Sulu Çözeltiden Chitosan Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 2 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda chitosan ile indigo karmenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı indigo karmenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 2 elde edilmiştir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, indigo karmen yüksek sıcaklıkta daha hızlı ancak daha az adsorplanmıştır. Bu sonuç yine büyük bir olasılıkla chitosan ile indigo karmen arasında kimyasal adsorpsiyonla birlikte fiziksel adsorpsiyonun da yani sorpsiyon dediğimiz olayın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. İndigo karmen chitosan üzerinde kimyasal adsorpsiyondan dolayı yüksek sıcaklıkta daha istemli yani daha hızlı adsorplanırken, fiziksel adsorpsiyondan dolayı da yüksek sıcaklıkta meydana gelen desorpsiyon dolayısıyla daha az adsorplanmaktadır. Chitosanın yapısındaki amino grubunun pK_a değeri 6,3'tür ve amino grubu ($R.NH_2$) $pH=6,9$ 'da bile kısmen pozitif olarak yüklenir (5). İndigo karmen çözeltisine chitosan bırakıldığı zaman, chitosanın yapısındaki amino grubu pozitif yüklenir ve bu pozitif yük ile indigo karmenin yapısındaki $-SO_3Na^+$ grupları arasında elektrostatik bir etkileşme meydana gelir. Bu etkileşme fiziksel adsorpsiyonu açıklamaktadır. Öte yandan chitosan ile indigo karmen arasındaki kimyasal adsorpsiyon mekanizması da aşağıdaki gibidir.



Çizelge 2'deki deneysel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 1.3) uygulanması ile Çizelge 3'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 3 elde edilmiştir. Şekil 3'teki doğruların eğimlerinden indigo karmenin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4). $1/T$ 'ye karşı Çizelge 4'teki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitlerinin logaritmalı değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4 elde edilmiştir. Şekil 4'teki doğrunun eğiminden indigo karmenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi 25637.36 J/mol olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü kimyasal adsorpsiyon olduğunu doğrulamaktadır. Çizelge 2'deki deneysel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 1.11) uygulanması ile de Çizelge 6'daki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 7). Daha sonra Çizelge 2'de verilen 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki deneysel verilerin Mckay denklemine (Denklem 1.7) uygulanması ile Çizelge 8'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı t/q değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle

Şekil 6 elde edilmiştir. Çizelge 4'teki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 7'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de indigo karmenin chitosan üzerinde sıcaklık yükseldikçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 9 sulu çözülden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile indigo karmenin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarı içermektedir. C_e 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7 elde edilmiştir. Şekil 7'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı yüksek sıcaklıkta indigo karmen chitosan üzerinde daha az adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaları nedeniyle Çizelge 9'daki deneysel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 1.19) uygulanması ile Çizelge 10'daki değerler elde edilmiştir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Şekil 8 elde edilmiştir. Şekil 8'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 11). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius – Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 12) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 1.33'de değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS belirlendi (Çizelge 13). Çizelge 13'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözülden indigo karmenin chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. C_m değerleri de sulu çözülden indigo karmenin chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplandığını doğrulamaktadır.

7.2.Sulu Çözülden Chitosan Üzerinde Tripan Mavisinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 15 sulu çözülden farklı sıcaklıklarda chitosan ile tripan mavisinin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini göstermektedir. Zamana karşı tripan mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 10 elde edilmiştir. Şekil 10'dan da görülebileceği gibi, tripan mavisinin yüksek sıcaklıkta daha az adsorplanmıştır. Bu sonuç yine büyük bir olasılıkla chitosan ile tripan mavisinin arasındaki adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olmasından kaynaklanmaktadır.

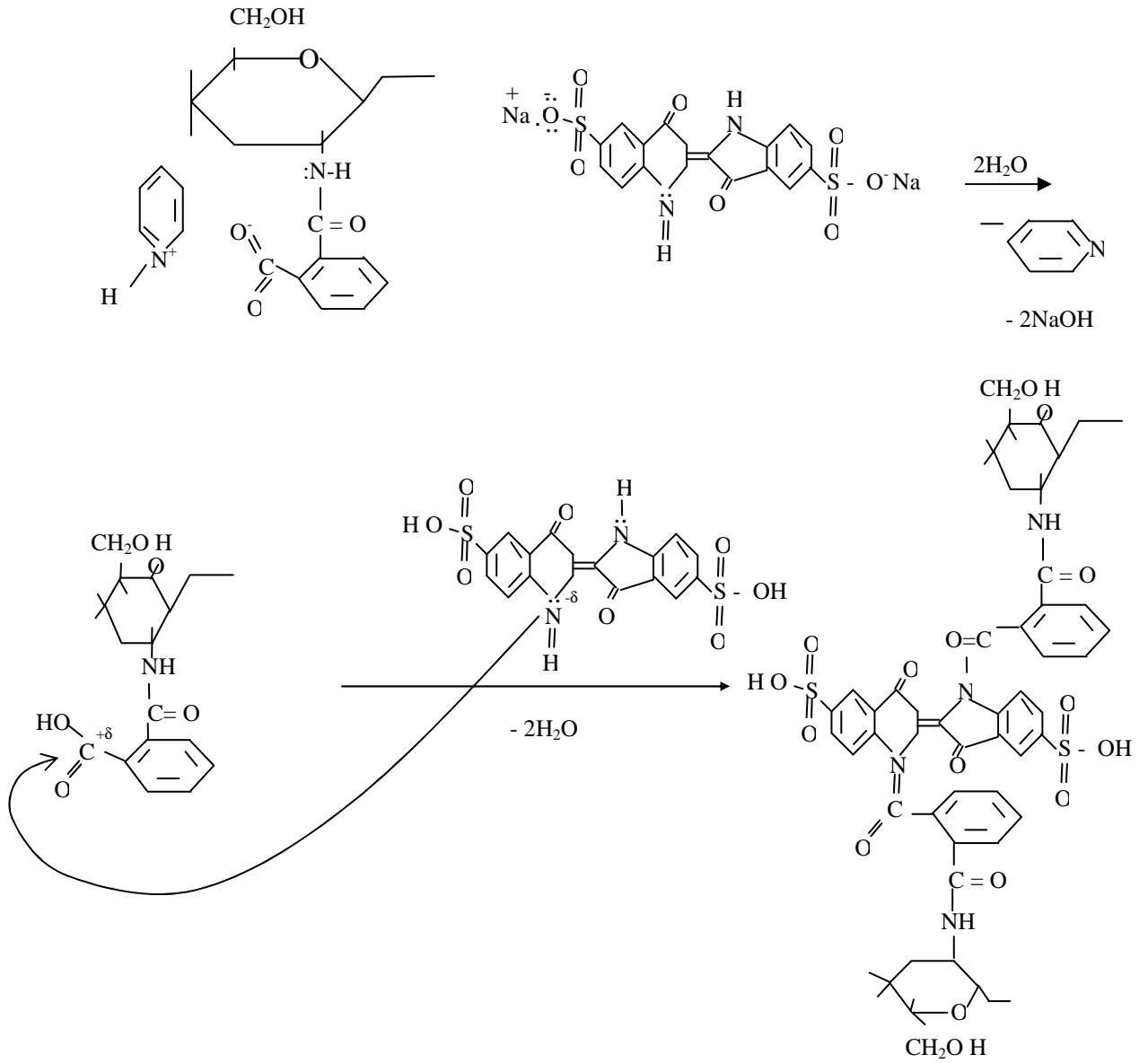
Çizelge 15'deki deneysel verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 1.3) uygulanması ile Çizelge 16'daki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 11 elde edilmiştir. Şekil 11'deki doğruların eğimlerinden tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 17).

Chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonu için E_a değeri 36,8889 J/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin küçük olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunu doğrulamaktadır. Çizelge 15'deki deneysel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 1.11) uygulanması ile de Çizelge 18'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 12 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 19). Daha sonra Çizelge 15'de verilen 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki deneysel verilerin Mckay denkleminde (Denklem 1.7) uygulanması ile Çizelge 20'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı t/q değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 13 elde edilmiştir. Çizelge 17'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 19'daki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de tripan mavisinin chitosan üzerinde sıcaklık düştükçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 21 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile tripan mavisinin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarı içermektedir. C_e 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 14 elde edilmiştir. Şekil 14'ten de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı düşük sıcaklıkta tripan mavisi chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaları nedeniyle Çizelge 21'deki deneysel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 1.19) uygulanması ile Çizelge 22'deki değerler elde edilmiştir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Şekil 15 elde edilmiştir. Şekil 15'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 23). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius – Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 24) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 1.33'de değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS belirlendi (Çizelge 25). Çizelge 25'deki ΔH değerinin negatif olması, sulu çözeltilerden tripan mavisinin chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS değerinin pozitif çıkması da yüzeye çözücü arasındaki adsorplananın yüzeye karşı yönelim ilgisinin artıp ara yüzeyde tozutmaya dediğimiz olayın gerçekleşmesiyle entropinin artışı göstermektedir. C_m değerleri de sulu çözeltilerden tripan mavisinin chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplandığını doğrulamaktadır.

7.3.Sulu Çözeltiden Chitosan Ftalat Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 26 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda chitosan ftalat ile indigo karmenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı indigo karmenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 16 elde edilmiştir. Şekil 16'dan da görülebileceği gibi indigo karmen yüksek sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla chitosan ftalat ile indigo karmen arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Chitosan ftalat'ın yapısındaki karbonil grubu karbonuyla indigo karmenin -NH grubu birbirine bağlanarak kimyasal etkileşime girer. Dolayısıyla chitosan ftalat ile indigo karmen arasındaki adsorpsiyon kimyasal bir adsorpsiyon olduğundan, yüksek sıcaklıkta indigo karmen chitosan ftalat üzerinde daha fazla adsorlanır. Kimyasal adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



Çizelge 26'daki denel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 1.3) uygulanması ile Çizelge 27'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 17 elde edilmiştir. Şekil 17'deki doğruların eğimlerinden indigo karmenin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 29). Bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denklemine (Denklem 1.5) değerlendirilerek indigo karmenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi 1559.68 J/mol olarak belirlenmiştir. Yine aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun kimyasal olduğunu doğrulamaktadır. Çizelge 26'daki deneysel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 1.11) uygulanması ile de Çizelge 30'daki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 18 elde

edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 31).

Çizelge 29'daki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 31'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de indigo karmenin chitosan ftalat üzerinde sıcaklık yükseldikçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 32 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ftalat ile indigo karmenin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarı içermektedir. C_e 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 19 elde edilmiştir. Şekil 19'dan da görülebileceği gibi daha önceden belirtilen nedenden dolayı yüksek sıcaklıkta indigo karmen chitosan ftalat üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Her iki sıcaklıktaki izoterm başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, chitosan ftalat ile indigo karmenin arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyonun diğer bir ifadesidir. Bu tip izoterm, bilindiği üzere Giles tarafından yapılan izoterm sınıflandırmasında H- tipi izoterm olarak belirtilmiştir.

7.4.Sulu Çözeltilerden Chitosan Ftalat Üzerinde Tripan Mavisinin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 33 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda chitosan ftalat ile tripan mavisinin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı tripan mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 20 elde edilmiştir. Şekil 20'den de görülebileceği gibi tripan mavisinin düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla chitosan ftalat ile tripan mavisinin arasındaki fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Tripan mavisindeki $-NH_2$ ve $-OH$ grupları birbirine yakın olduğu için bazlık özellikleri H bağı oluşumuyla yitirilmiş. Bu yüzden kimyasal etkileşim gözlenmemiştir.

Çizelge 33'deki deneysel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 1.3) uygulanması ile Çizelge 34'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 21 elde edilmiştir. Şekil 21'deki doğruların eğimlerinden tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 35). Chitosan ftalat ile tripan mavisinin adsorpsiyonunun E_a değeri de 28,0887 J/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin küçük olması da adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu doğrulamaktadır. Çizelge 33'deki deneysel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 1.11) uygulanması ile de Çizelge

36'daki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 22 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 37).

Çizelge 35'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ile Çizelge 37'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de tripan mavisinin chitosan ftalat üzerinde sıcaklık düştükçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 38 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklardaki chitosan ftalat ile tripan mavisini adsorpsiyon izotermine ait denge deşişimlerini ve adsorplanan miktarı içermektedir. C_e 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 23 elde edilmiştir. Şekil 23'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı düşük sıcaklıkta tripan mavisini chitosan ftalat üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaları nedeniyle Çizelge 38'deki deneysel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 1.19) uygulanması ile Çizelge 39'daki değerler elde edilmiştir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Şekil 24 elde edilmiştir. Şekil 24'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 40). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clauisus – Clapeyron denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 41) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 1.33'de değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 1.32'de birlikte değerlendirilerek ΔS belirlendi (Çizelge 42). Çizelge 42'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözeltiden tripan mavisinin chitosan ftalat üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. C_m değerleri de sulu çözeltiden tripan mavisinin chitosan ftalat üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplandığını doğrulamaktadır.

Genel Değerlendirme:

- Sulu çözeltiden Chitosan ve İndigo karmen ile çalışılacaksa düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır.
- Sulu çözeltiden Chitosan ve Tripan Mavisini ile çalışılacaksa düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır.
- Sulu çözeltiden Chitosan Ftalat ve İndigo Karmen ile çalışılacaksa yüksek sıcaklıkta çalışılmalıdır. Ayrıca Chitosan Ftalat İndigo Karmeni Chitosandan daha fazla adsorpladığı için Chitosanı modifiye etmek gerekir.
- Chitosan Ftalat ve Tripan mavisini ile çalışılacaksa düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır. Ayrıca Chitosan Ftalat Tripan mavisini daha az adsorpladığı için chitosanı modifiye etmeye gerek yoktur.

Çizelge 1: Indigo karmenin çalışma eğrisine ilişkin veriler.

A	C(ppm)
0,282	18
0,311	20
0,340	22
0,369	24
0,399	26
0,428	28
0,457	30
0,486	32
0,516	34

Çizelge 2: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)
7	122,64	7	120,00	7	118,18
15	122,77	15	117,33	15	112,72
30	117,87	30	114,17	30	103,50
60	115,55	60	105,00	60	92,75
120	100,21	120	90,8	120	82,87
180	89,21	180	81,80	180	75,90
240	79,67	240	75,57	240	72,90
300	71,35	300	71,80	300	74,86
360	64,33	360	67,87	360	74,74
420	59,20	420	65,83	420	72,27
480	58,00	480	65,03	480	72,00
540	58,83	540	65,05	540	72,23
600	58,00	600	64,95	600	72,20
660	58,00	660	64,85	660	72,20
720	58,00	720	64,80	720	72,00

Çizelge 3: Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log(q _e -q)	t (dak)	log(q _e -q)	t (dak)	log(q _e -q)
7	2,3614	7	2,3071	7	2,1945
15	2,3478	15	2,2840	15	2,1462
30	2,3225	30	2,2406	30	2,0558
60	2,2717	60	2,1539	60	1,8750
120	2,1702	120	1,9805	120	1,5133
180	2,0687	180	1,8071	180	1,1517
240	1,9671	240	1,6337	240	0,7900
300	1,8656	300	1,4603	300	0,4284
360	1,7641	360	1,2869	360	
420	1,6626	420	1,1135	420	

Çizelge 4: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} 10 ³ (dak ⁻¹)
293	3,9
313	6,7
393	13,8

Çizelge 5: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\log k_{\text{ads}} \text{ (dak}^{-1}\text{)}$
3,4130	-2,4089
3,1949	-2,1739
3,0030	-1,8601

Çizelge 6: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2} \text{ (dak)}$	$q \text{ (m gg}^{-1}\text{)}$	$t^{1/2} \text{ (dak)}$	$q \text{ (m gg}^{-1}\text{)}$	$t^{1/2} \text{ (dak)}$	$q \text{ (m gg}^{-1}\text{)}$
2,646	5,0900	2,646	7,4000	2,646	8,9950
3,873	4,9750	3,873	9,3900	3,873	13,7775
5,477	9,2675	5,477	13,9950	5,477	21,8525
7,746	11,2975	7,746	20,6000	7,746	31,2675
10,954	24,7325	10,954	33,0025	10,954	39,9200
13,416	34,4550	13,416	40,8850	13,416	46,2275
15,492	42,6700	15,492	46,2875	15,492	48,6250
17,321	50,0100	17,321	49,6775	17,321	49,2393
18,974	56,1575	18,974	53,0575	18,974	49,2393

Çizelge 7: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.

$T \text{ (K)}$	$k_p \text{ (dak}^{-1/2}\text{)}$
293	3,9224
313	4,0132
333	4,5349

Çizelge 8: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
t(dak)	t/q	t(dak)	t/q
7	-0,2120	7	-0,3417
15	-0,2302	15	-0,3933
30	-0,2644	30	-0,4899
60	-0,3328	60	-0,6832
120	-0,4697	120	-1,0699
180	-0,6065	180	-1,4565
240	-0,7433	240	-1,8432
300	-0,8802	300	-2,2298
360	-1,0170	360	-2,6165
420	-1,1538	420	-3,0031

Çizelge 9: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

293 K		333 K	
$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$	$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$
0,0450	0,0548	0,0650	0,0698
0,1700	0,1400	0,2050	0,1200
0,3250	1,1710	0,3700	0,1500
0,4250	0,2100	0,5130	0,2023
0,7730	0,2473	0,8650	0,2250
0,9930	0,2615	1,1480	0,2500
1,2250	0,2618	2,3000	0,2548
1,4780	0,2578	2,7500	0,2585
1,6400	0,2623	3,1200	0,2580
1,8330	0,2618	4,1950	0,2410
2,2530	0,2660		
2,8080	0,2620		
3,4030	0,2618		
3,8500	0,2618		

Çizelge 10: Sulu çözülden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)
0,9026	0,0450	1,2410	0,0650
1,2819	0,1700	1,6764	0,2050
1,7523	0,3250	2,1896	0,3700
2,0558	0,4250	2,6344	0,5130
3,1120	0,7730	3,7292	0,8650
3,7797	0,9930	4,6094	1,1480

Çizelge 11: Sulu çözülden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

293 K		333 K	
C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
0,3295	3,9620	0,3215	2,9942

Çizelge 12: Sulu çözülden chitosan ile indigo karmen izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T.10^3$ (K ⁻¹)	Log b (L.mg ⁻¹)
3,4130	0,5979
3,0030	0,4763

Çizelge 13: Sulu çözültiden chitosan ile indigo karmen izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.

293 K			333 K		
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
-5680,8	-3353,8	-7,9421	-5680,8	-3036,2	-7,9417

Çizelge 14: Tripan mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler.

A	C(ppm)
0,277	3
0,349	4
0,422	5
0,494	6
0,566	7
0,638	8
0,711	9
0,783	10

Çizelge 15: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)
7	135,76	7	136,35	7	136,56
15	135,20	15	136,00	15	136,18
30	134,70	30	135,40	30	135,79
60	134,26	60	134,95	60	135,30
120	134,00	120	134,52	120	134,98
180	133,88	180	134,39	180	134,76
240	133,92	240	134,55	240	134,70
300	133,85	300	134,39	300	134,72
360	133,70	360	134,33	360	134,69
420	133,85	420	134,30	420	134,85
480	133,90	480	134,39	480	134,67
540	133,85	540	134,40	540	134,69
600	133,85	600	134,39	600	134,52
660	133,63	660	134,67	660	134,69
720	133,85	720	134,34	720	134,69

Çizelge 16: Sulu çözüldüden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log(q _e -q)	t (dak)	log(q _e -q)	t (dak)	log(q _e -q)
7	0,8675	7	0,9042	7	0,8696
15	0,7651	15	0,8162	15	0,7968
30	0,5731	30	0,6512	30	0,6603
60	0,1891	60	0,3212	60	0,3873
120	-0,5789	120	-0,3388	120	-0,1587
180	-1,3469	180	-0,9988	180	-0,7047
240	-2,1149	240	-1,6588	240	-1,2507

Çizelge 17: Sulu çözüldüden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} 10 ³ (dak ⁻¹)
293	29,5
313	25,3
393	21,0

Çizelge 18: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2}$ (dak)	q (mgg ⁻¹)	$t^{1/2}$ (dak)	q (mgg ⁻¹)	$t^{1/2}$ (dak)	q (mgg ⁻¹)
2,646	1,0258	2,646	0,4240	2,646	0,2098
3,873	1,5970	3,873	0,7810	3,873	0,5973
5,477	2,1068	5,477	1,3930	5,477	0,9950
7,746	2,5558	7,746	1,8518	7,746	1,4950
10,954	2,8208	10,954	2,2905	10,954	1,9233
13,416	2,9433	13,416	2,4230	13,416	2,0458
15,492	2,9025	15,492	2,2598	15,492	2,1068

Çizelge 19: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.

T(K)	k_p (dak ^{-1/2})
293	0,4077
313	0,2723
333	0,2319

Çizelge 20: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
t(dak)	t/q	t(dak)	t/q
7	-1,2522	7	-1,7898
15	-1,2851	15	-1,8323
30	-1,3467	30	-1,9119
60	-1,4698	60	-2,0710
120	-1,7161	120	-2,3893
180	-1,9625	180	-2,7077
240	-2,2088	240	-3,0260

Çizelge 21: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

293 K		333 K	
$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$	$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$
0,0017	0,1600	0,0019	0,9333
0,0041	0,3281	0,0017	2,000
0,0062	0,5600	0,0076	2,5333
0,0119	0,7733	0,0116	3,2667
0,0220	1,0133	0,0144	3,7333
0,0336	1,1227	0,0205	4,4000
0,0473	1,1579	0,0309	5,2000
0,0585	1,1579	0,0365	5,3333
0,0708	1,1775	0,0475	4,7500
0,0832	1,1579	0,0563	5,5112
0,0950	1,1579	0,0654	5,5000
0,1053	1,1400	0,0771	5,5112
0,1251	1,1579	0,0890	5,5112
		0,1085	5,5112

Çizelge 22: Sulu çözümlerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)
9,7683	0,0017	21,5562	0,0019
11,3417	0,0041	25,3517	0,0017
12,6692	0,0062	29,1665	0,0076
16,3381	0,0119	34,4951	0,0116
22,8722	0,0220	38,2540	0,0144
30,3768	0,0336	46,4429	0,0205
39,2399	0,0473	60,4044	0,0309
		67,9221	0,0365

Çizelge 23: Sulu çözümlerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

293 K		333 K	
C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
0,0015	74,8844	0,00074	70,9439

Çizelge 24: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\text{Log b (L.mg}^{-1}\text{)}$
3,4130	1,8747
3,0030	1,8509

Çizelge 25: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.

293 K			333 K		
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
-1096,44	-10513,7	32,14	-1096,44	-11799,3	32,14

Çizelge 26: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler.

293 K		333 K	
t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)
7	133,353	7	129,974
15	133,086	15	128,938
30	132,362	30	125,307
60	131,285	60	122,360
120	130,00	120	117,507
180	128,666	180	114,005
240	127,733	240	110,833
300	127,127	300	108,667
360	126,659	360	107,107
420	126,204	420	105,493
480	125,637	480	105,201
540	125,595	540	104,333
600	125,307	600	103,900
660	125,988	660	103,640
720	125,133	720	103,467

Çizelge 27: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
t(dak)	log(q _e -q)	t(dak)	log(q _e -q)
7	2,4454	7	2,9529
15	2,4281	15	2,9341
30	2,3955	30	2,8990
60	2,3305	60	2,8286
120	2,2003	120	2,6879
180	2,0702	180	2,5473
240	1,9400	240	2,4066
300	1,8099	300	2,2659
360	1,6798	360	2,1252
420	1,5496	420	1,9846

Çizelge 28: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} (dak ⁻¹)
293	0,0050
333	0,0054

Çizelge 29: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

1/T.10 ³ (K ⁻¹)	logk _{ads} (dak ⁻¹)
3,4130	-2,3010
3,0030	-2,2676

Çizelge 30: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
$t^{1/2}(\text{dak})$	$q(\text{mgg}^{-1})$	$t^{1/2}(\text{dak})$	$q(\text{mgg}^{-1})$
2,646	4,8425	2,646	34,4375
3,873	7,1825	3,873	43,5125
5,477	13,5225	5,477	75,3125
7,746	22,9550	7,746	101,1225
10,954	34,2100	10,954	143,6275
13,416	45,8925	13,416	174,2975
15,492	54,0650	15,492	202,0800
17,321	59,3725	17,321	221,0500

Çizelge 31: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.

T(K)	$k_p(\text{dak}^{-1/2})$
293	3,9924
333	13,0233

Çizelge 32: Sulu çözülden chitosan ftalat ile indigo karmen izotermlerine ilişkin veriler.

293 K		333 K	
$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$	$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e(\text{mgg}^{-1})$
-0,0989	0,1142	-1,1210	0,8371
-0,0822	0,1211	-0,4879	0,8048
0,0175	0,1174	-0,0588	0,8234
0,0425	0,1412	-0,7853	1,1354
0,0422	0,1910	-0,5517	1,2096
0,2310	0,2007	0,0405	2,2133
0,4827	0,2196	0,2602	2,3330
0,7183	0,2456	0,5602	2,4001
1,1878	0,2466	0,9400	2,4400
1,6301	0,2536	1,2875	2,4401
2,0837	0,2436	1,9840	2,5002
2,6484	0,2350	2,8800	2,4008
3,2997	0,2401	3,6400	2,4267
3,9054	0,2544	4,2864	2,4063
4,5897	0,2402	5,1200	2,4533
5,2655	0,2436	5,8000	2,4430

Çizelge 33: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler.

293 K		333 K	
t(dak)	C(ppm)	t(dak)	C(ppm)
7	136,67	7	136,75
15	136,55	15	136,69
30	136,39	30	136,63
60	136,28	60	136,53
120	136,00	120	136,39
180	135,88	180	136,30
240	135,73	240	136,25
300	135,72	300	136,23
360	135,69	360	136,20
420	135,67	420	136,18
480	135,58	480	136,18
540	135,64	540	136,18
600	135,65	600	136,17
660	135,62	660	136,19
720	135,64	720	136,18

Çizelge 34: Sulu çözülden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
t(dak)	log(q _e -q)	t(dak)	log(q _e -q)
7	0,6123	7	0,3560
15	0,5795	15	0,3256
30	0,5180	30	0,2686
60	0,3950	60	0,1546
120	0,1490	120	-0,0734
180	-0,0970	180	-0,3014

Çizelge 35: Sulu çözülden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} (dak ⁻¹)
293	0,0094
333	0,0088

Çizelge 36: : Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
$t^{1/2}(\text{dak})$	$q(\text{m}g\text{g}^{-1})$	$t^{1/2}(\text{dak})$	$q(\text{m}g\text{g}^{-1})$
2,646	0,0975	2,646	0,0150
3,873	0,2200	3,873	0,0775
5,477	0,3825	5,477	0,1375
7,746	0,4950	7,746	0,2400
10,954	0,7800	10,954	0,3825
13,416	0,9025	13,416	0,4750
15,492	1,0575	15,492	0,5250

Çizelge 37: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.

T(K)	$k_p(\text{dak}^{-1/2})$
293	0,0681
333	0,0426

Çizelge 38: Sulu çözülden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin veriler.

293 K		333 K	
$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e \cdot 10^4(\text{mgg}^{-1})$	$C_e(\text{mgL}^{-1})$	$q_e \cdot 10^4(\text{mgg}^{-1})$
0,0017	0,7500	0,0022	0,2500
0,0038	1,2833	0,0041	0,5500
0,0060	1,7417	0,0065	0,8067
0,0099	2,2000	0,0104	1,2833
0,0180	2,8233	0,0187	1,9067
0,0287	3,3000	0,0303	2,4200
0,0383	3,4615	0,0399	2,5667
0,0479	3,5000	0,0466	2,6767
0,0561	3,4750	0,0562	2,7601
0,0663	3,4550	0,0650	2,7507
0,0744	3,4650	0,0732	2,7503
0,0839	3,4620	0,0821	2,8000
0,0923	3,4628	0,0906	2,7500
0,0980	3,4622	0,0990	2,6000
0,1126	3,4610	0,1069	2,7600
0,1226	3,4615	0,1212	2,7500

Çizelge 39: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		333 K	
C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)	C_e/q_e (g/L)	C_e (mg/L)
23,7532	0,0017	69,0055	0,0022
28,8285	0,0038	73,7689	0,0041
34,1454	0,0060	79,7858	0,0065
43,5710	0,0099	89,5633	0,0104
63,1471	0,0180	110,3717	0,0187
89,0069	0,0287	139,4535	0,0303
112,2082	0,0383	163,5211	0,0399
135,4096	0,0479	180,3183	0,0466
155,2274	0,0561	204,3859	0,0562
179,8788	0,0663	226,4479	0,0650
199,4549	0,0744	247,0057	0,0732

Çizelge 40 : Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

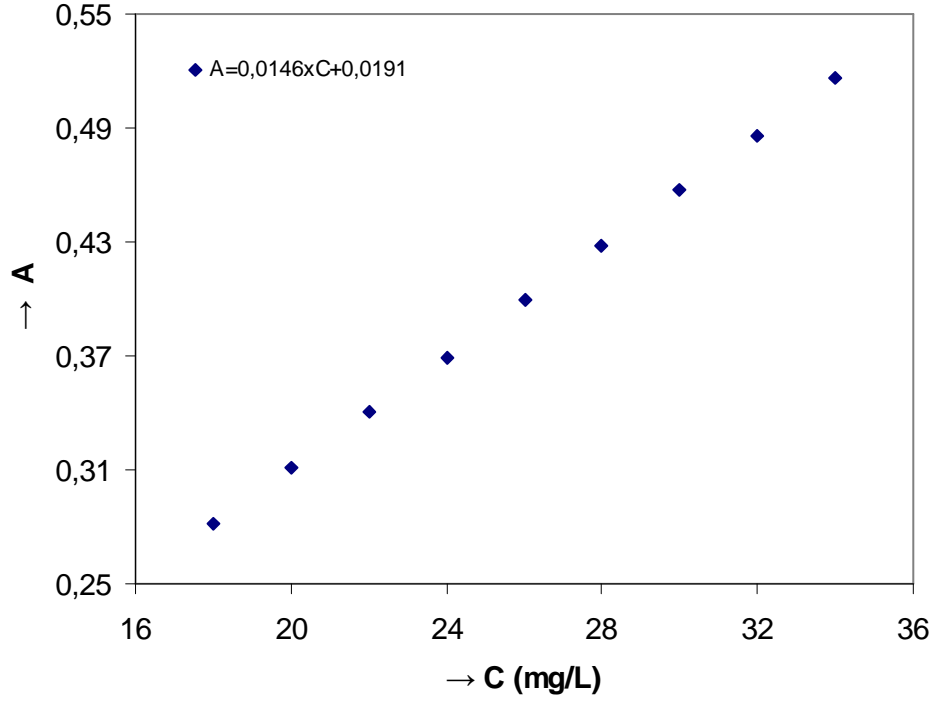
293 K		333 K	
C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	C_m (mgg ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)
$4,1377.10^{-4}$	123,0263	$3,9888.10^{-4}$	39,4868

Çizelge 41: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

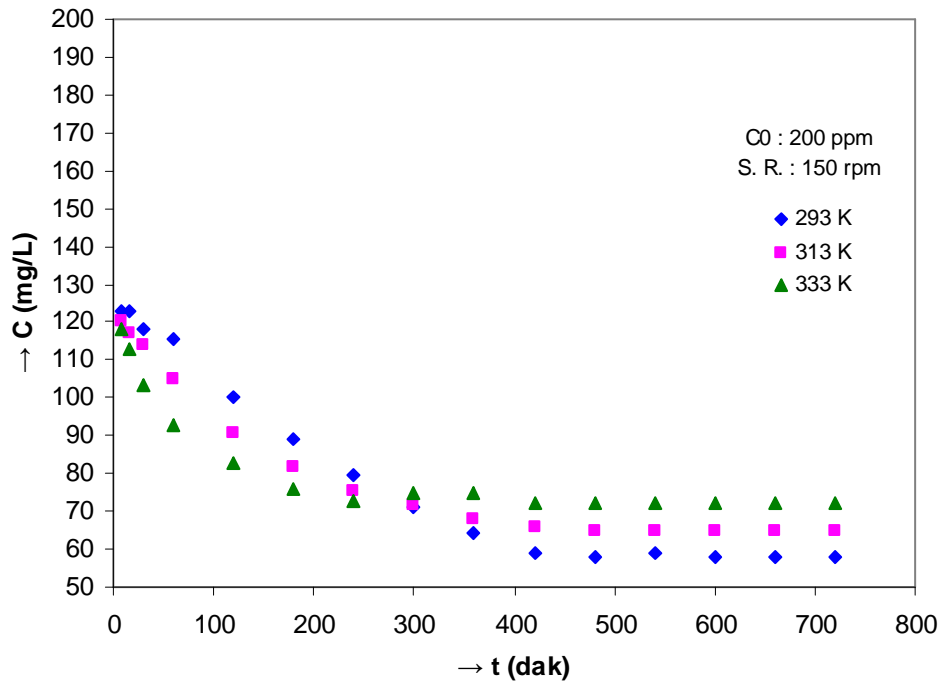
$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\text{Log } b \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$
3,4130	2,0900
3,0030	1,5965

Çizelge 42: Sulu çözümlerden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.

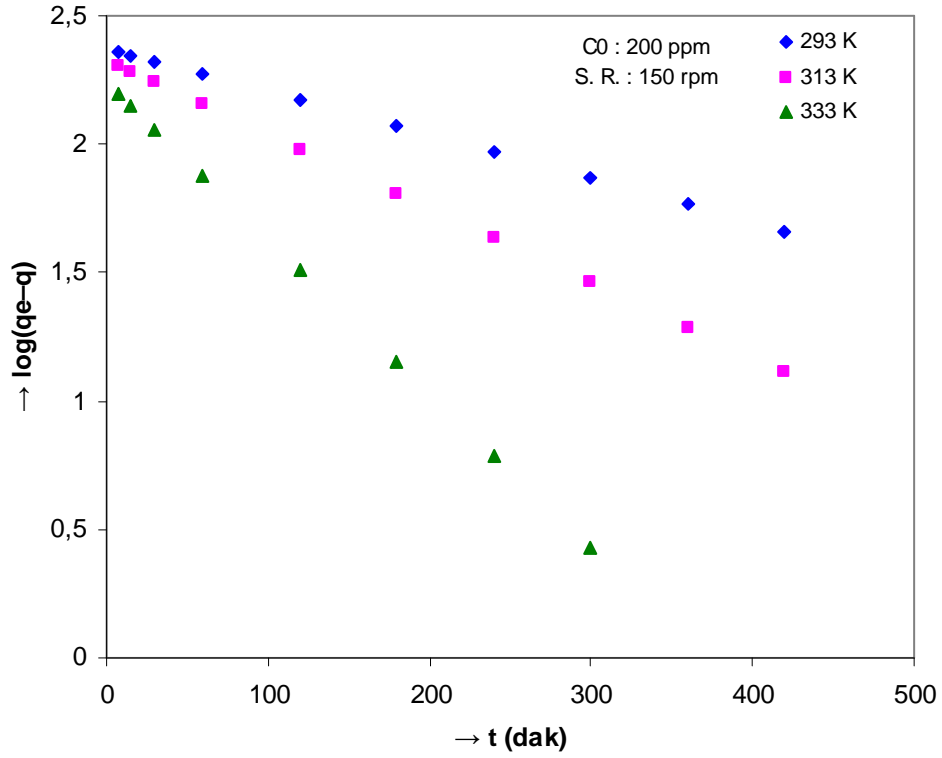
293 K			333 K		
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
-23050,7	-11723,0	-38,6611	-23050,7	-10177,1	-38,6595



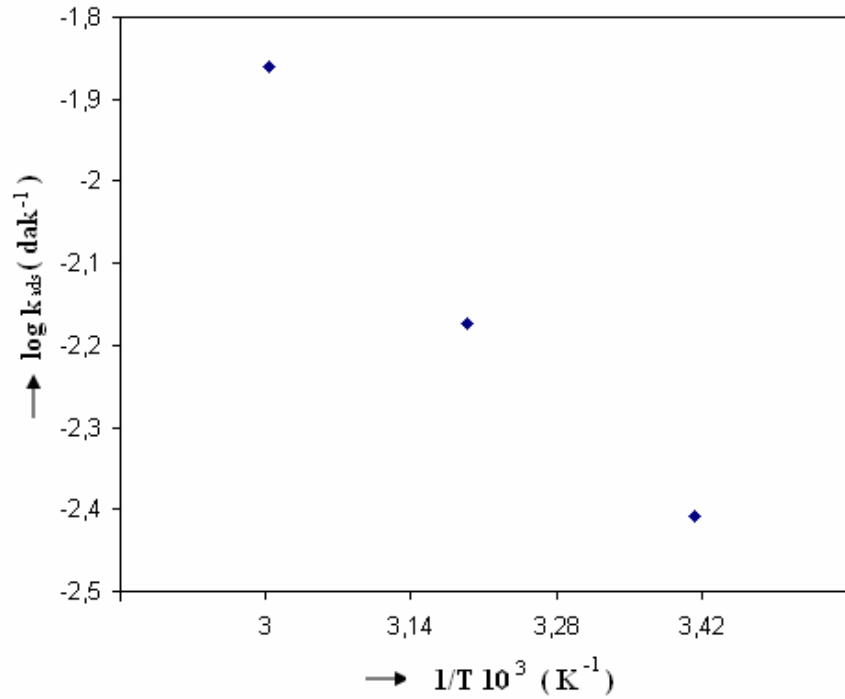
Şekil 1: İndigo karmene ilişkin çalışma eğrisi.



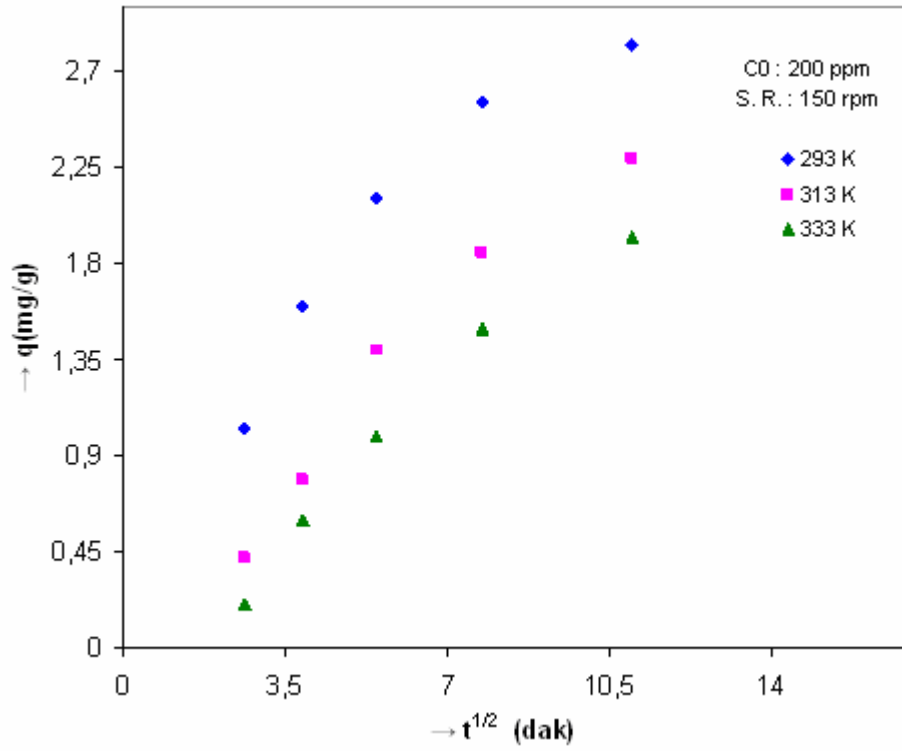
Şekil 2: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



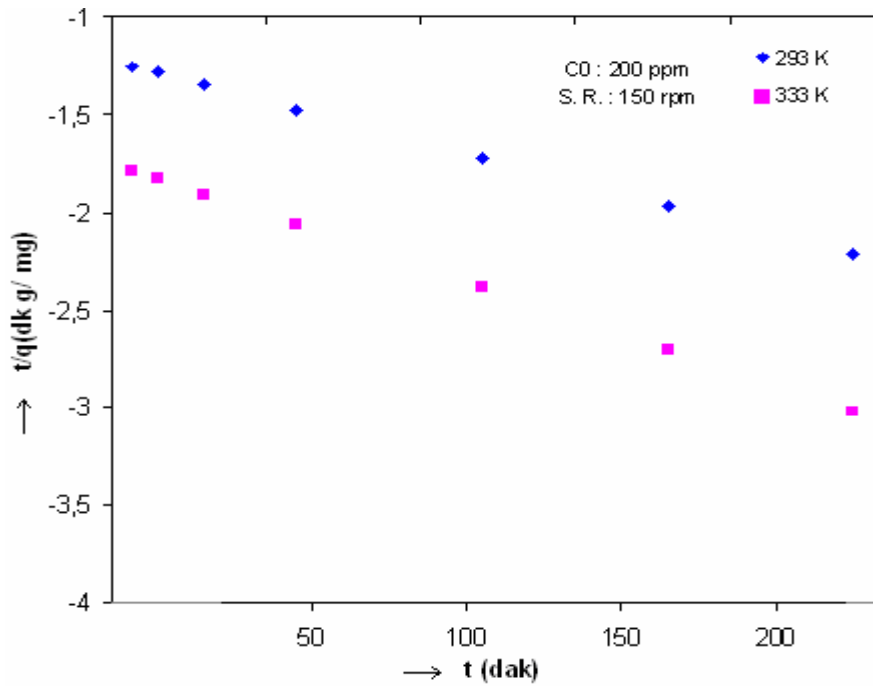
Şekil 3: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



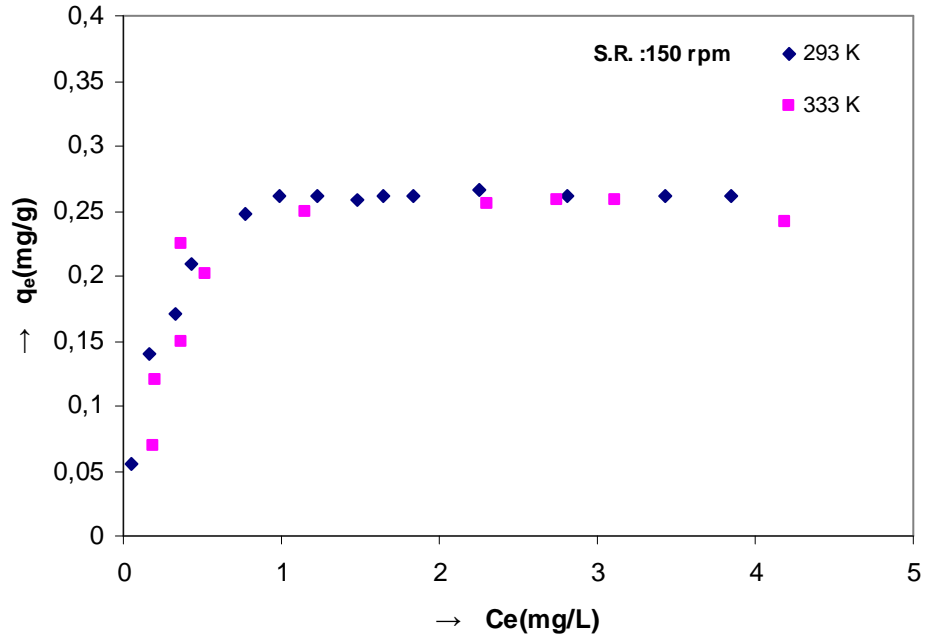
Şekil 4: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



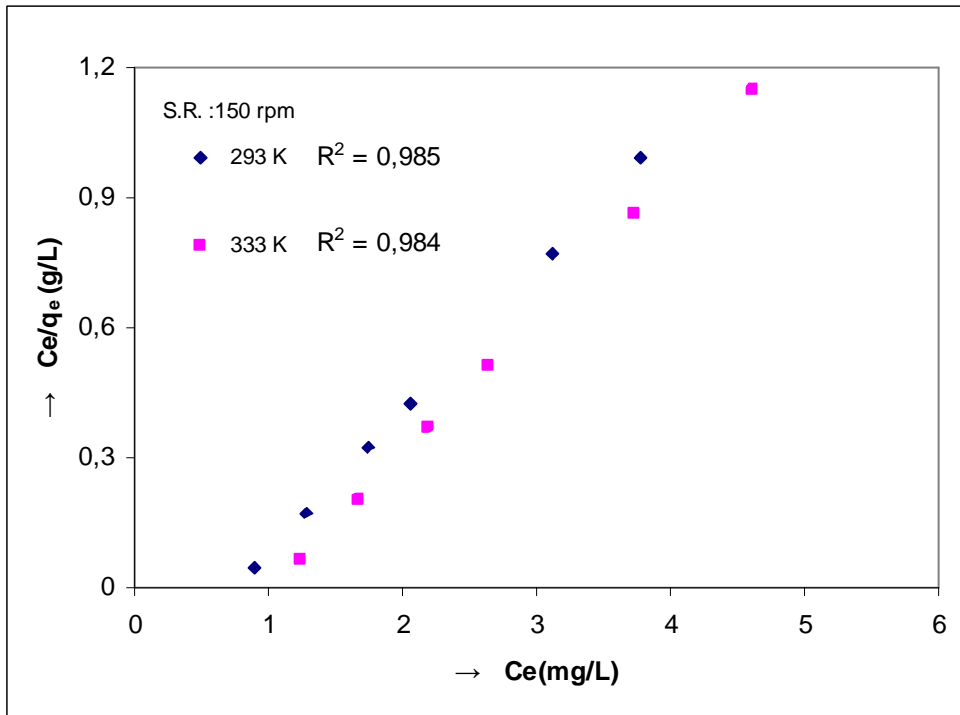
Şekil 5: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonunun gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber-Morris çizimleri.



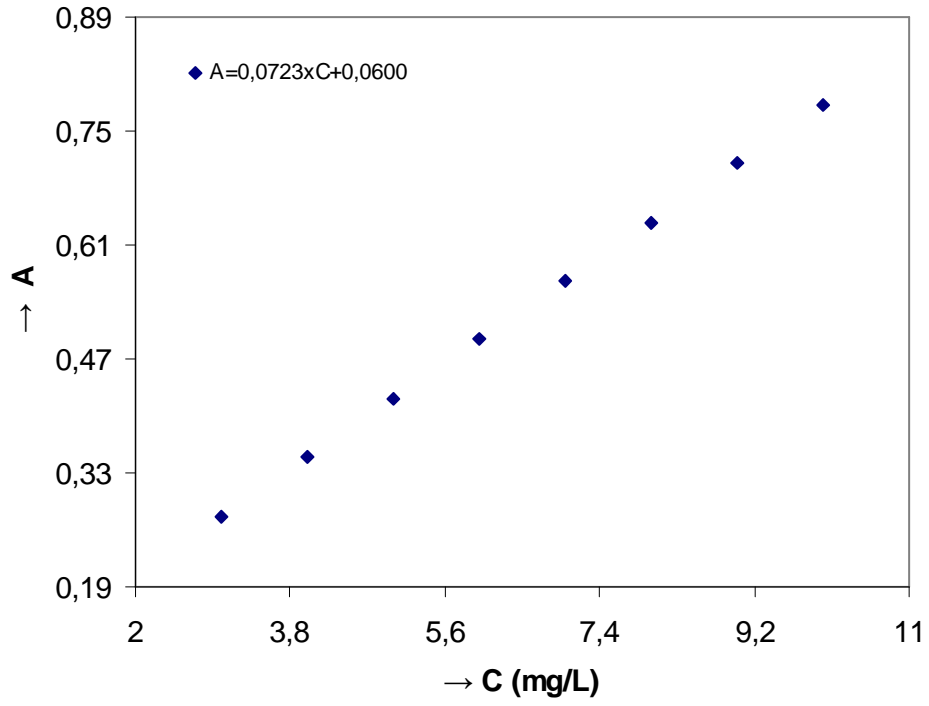
Şekil 6: Sulu çözeltilerden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay çizimleri.



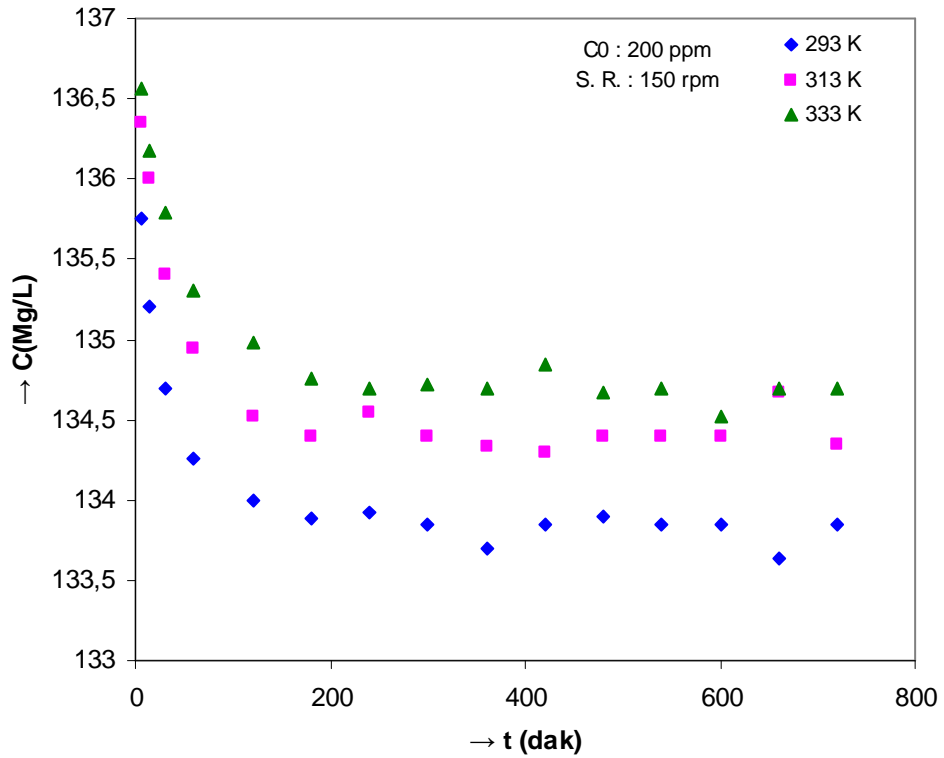
Şekil 7: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi.



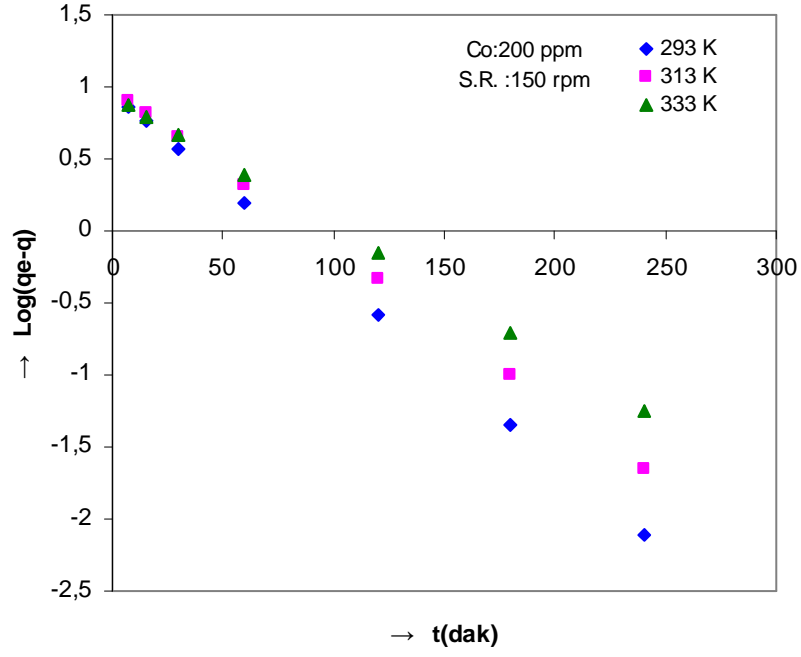
Şekil 8: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.



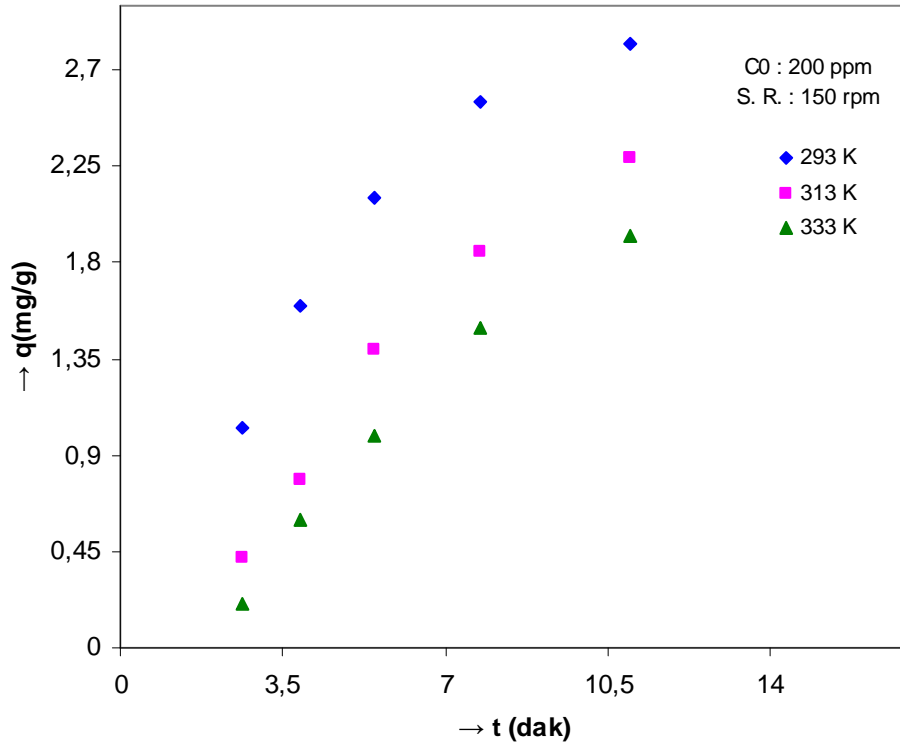
Şekil 9: Tripin mavisine ilişkin çalışma eğrisi.



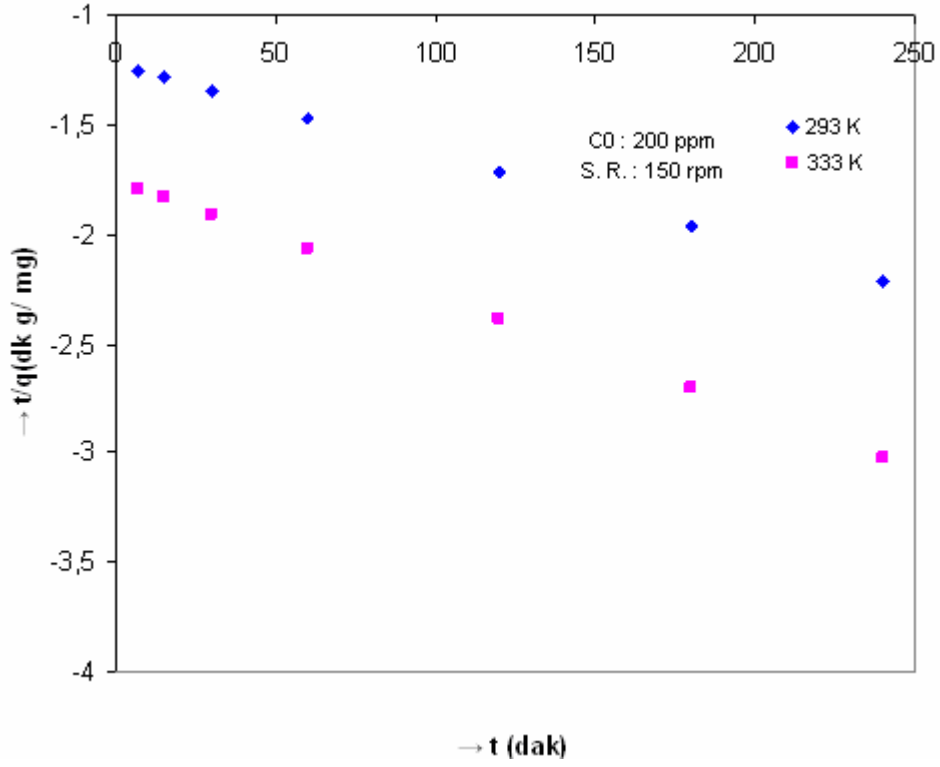
Şekil 10: Sulu çözeltiden chitosan ile tripin mavisine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.



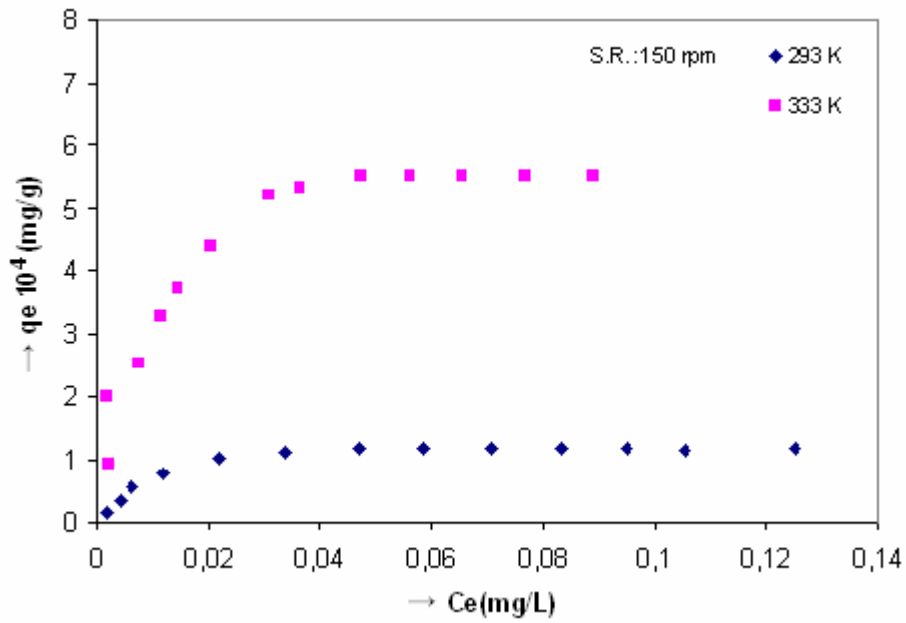
Şekil 11: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



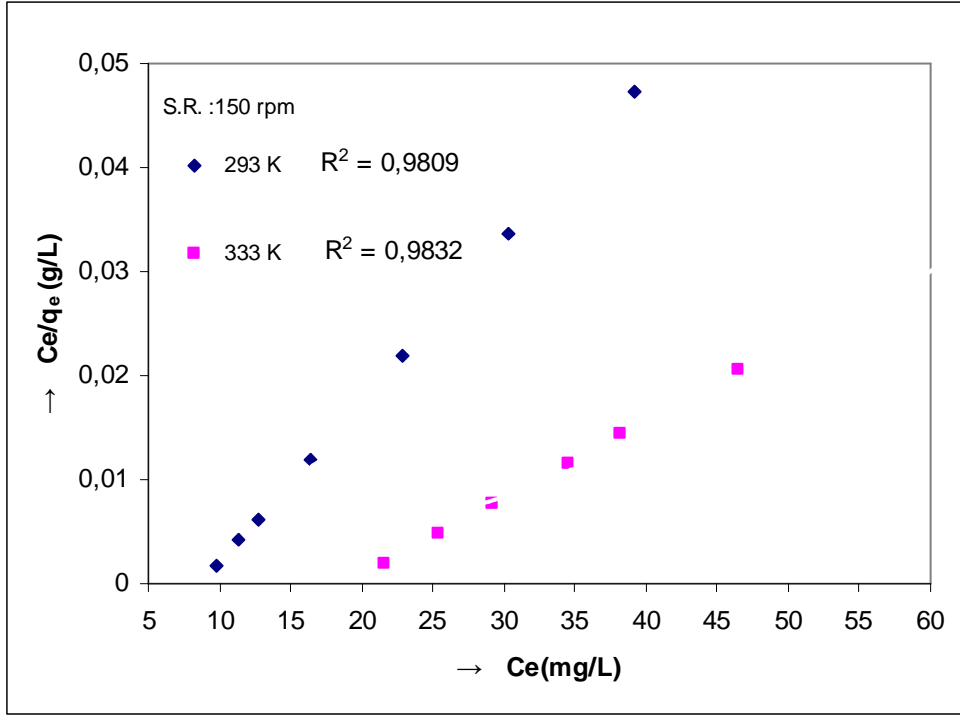
Şekil 12: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber-Morris çizimleri.



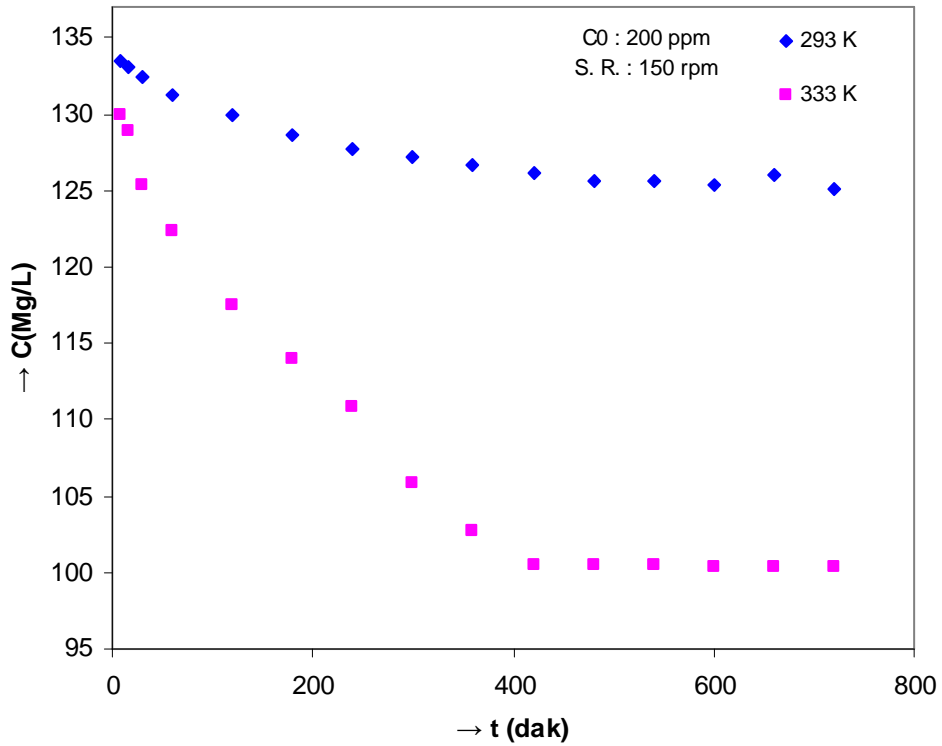
Şekil 13: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay çizimleri.



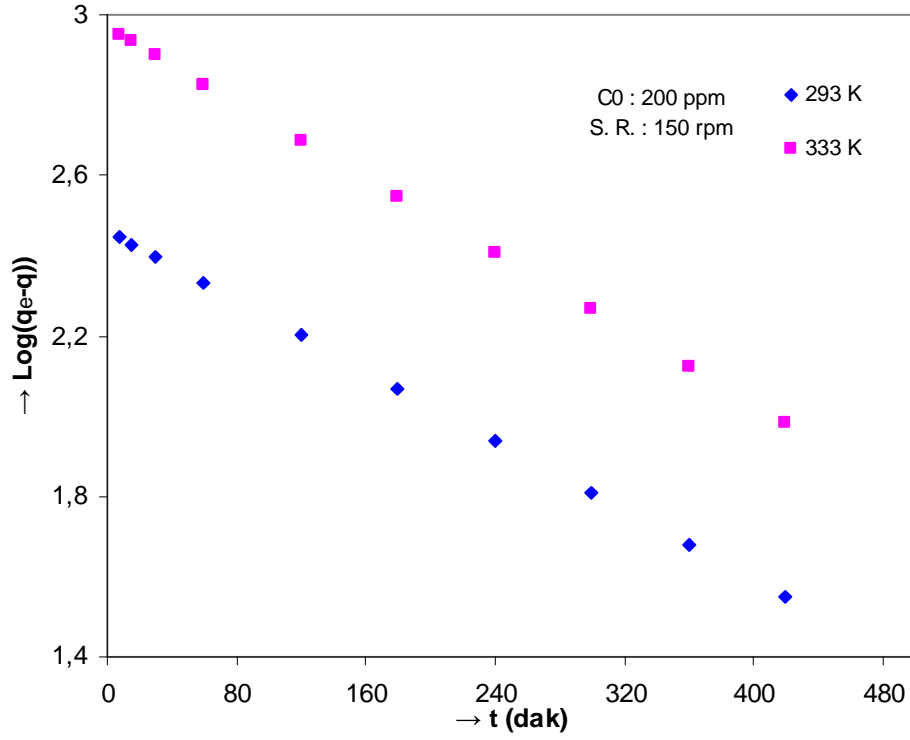
Şekil 14: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi.



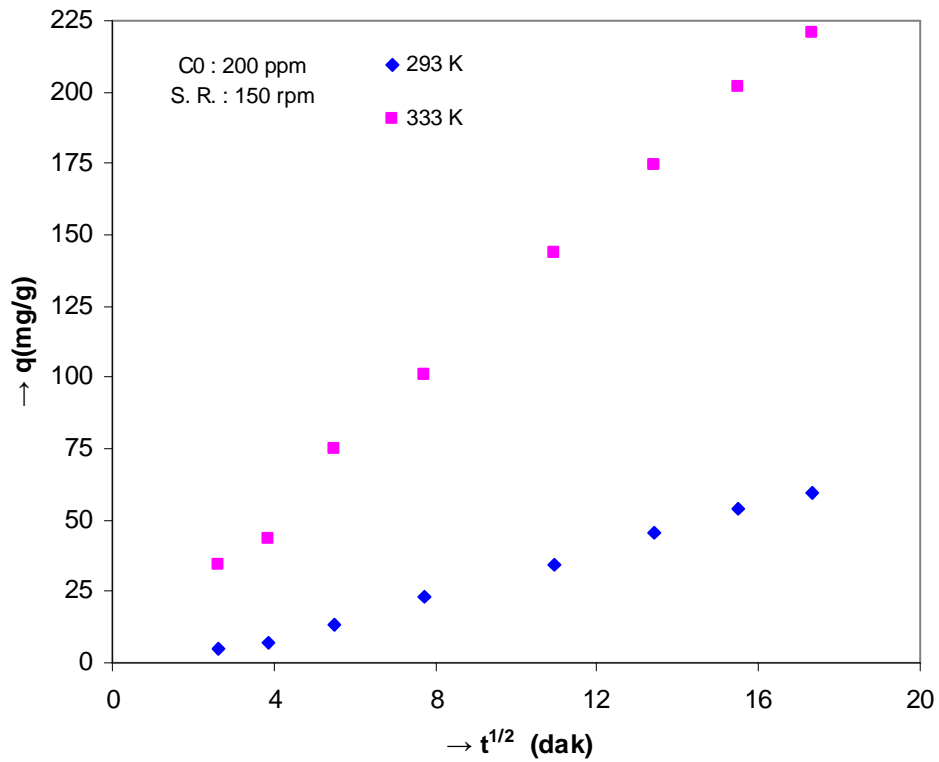
Şekil 15: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.



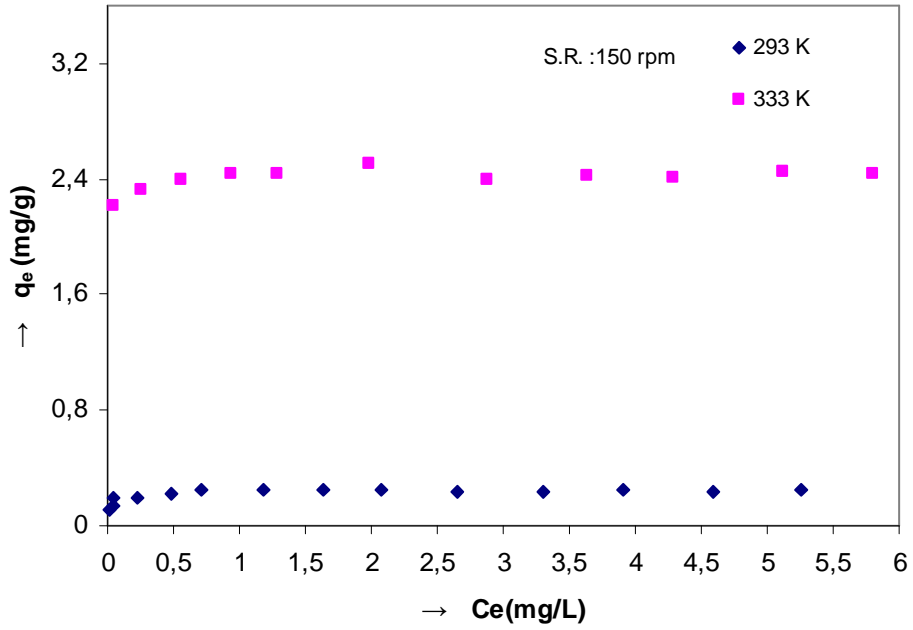
Şekil 16: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



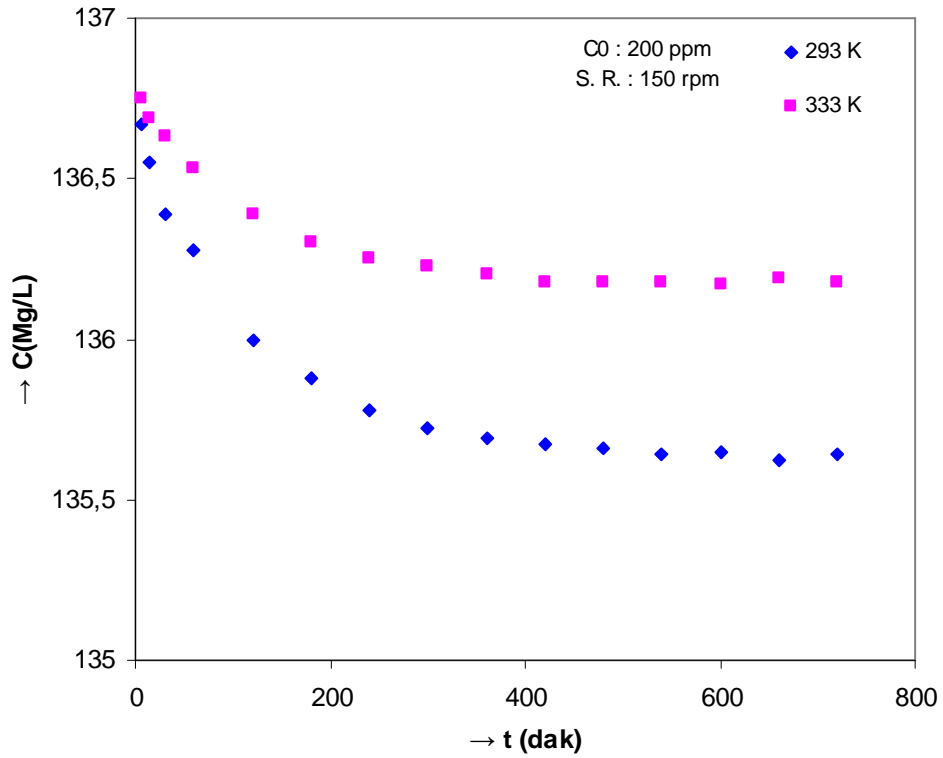
Şekil 17: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



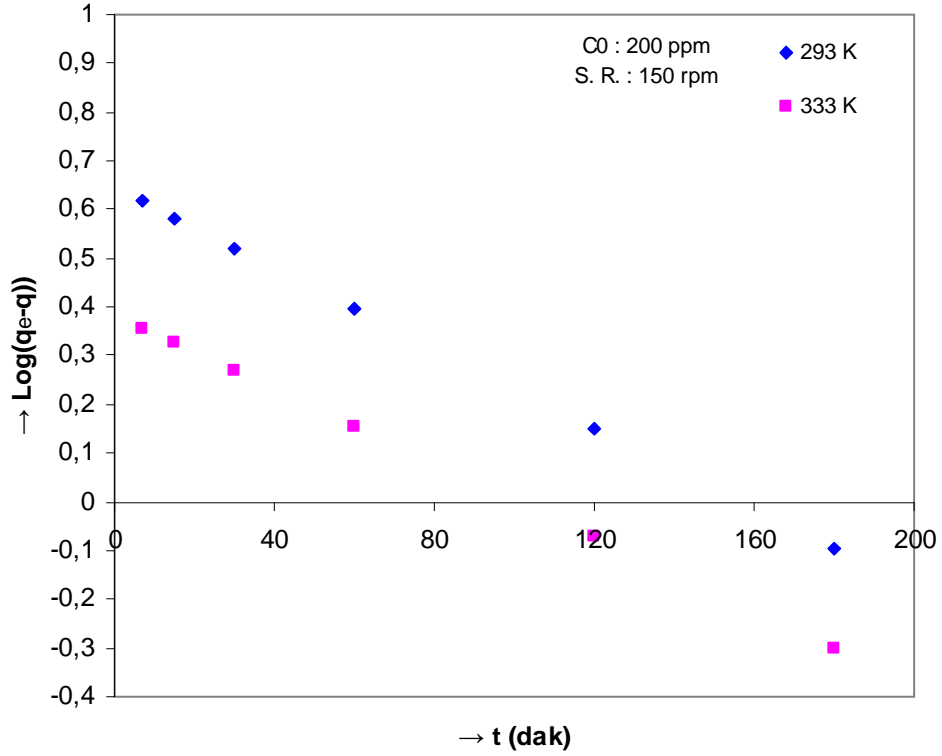
Şekil 18: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



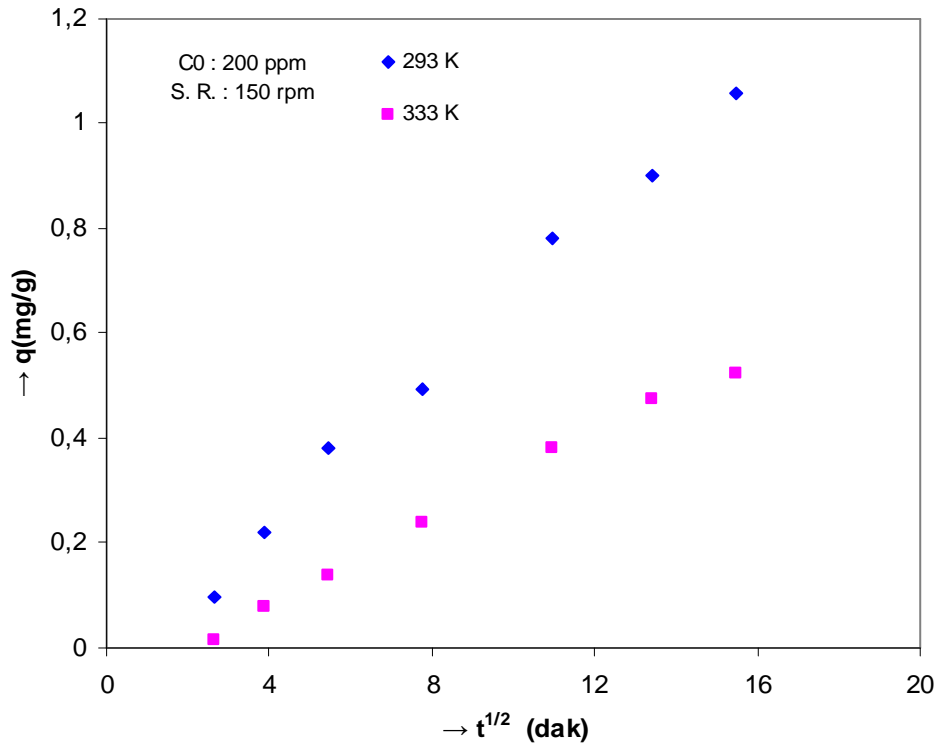
Şekil 19: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyon izoterminin sıcaklığın etkisi.



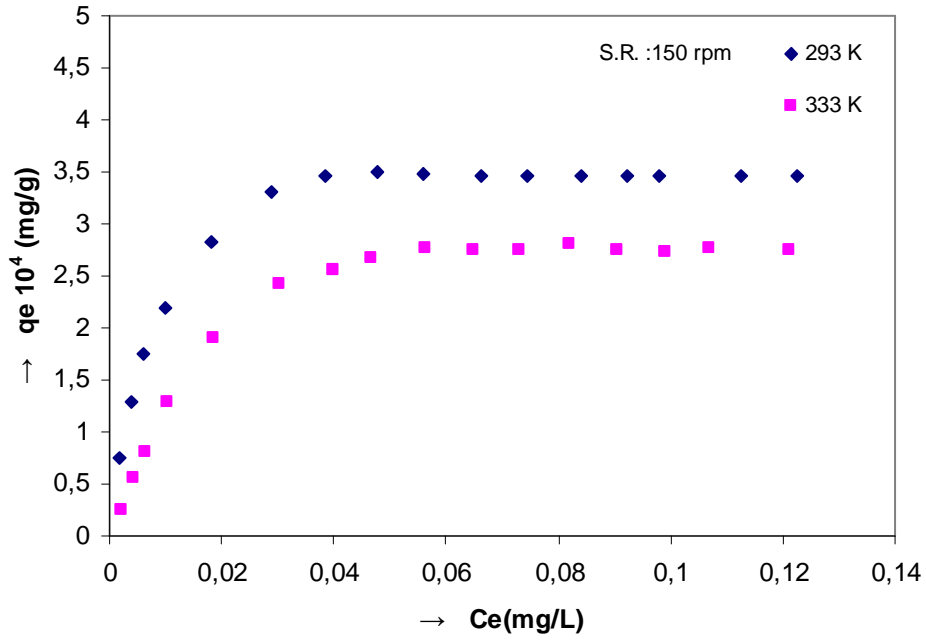
Şekil 20: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonunun sıcaklığın etkisi.



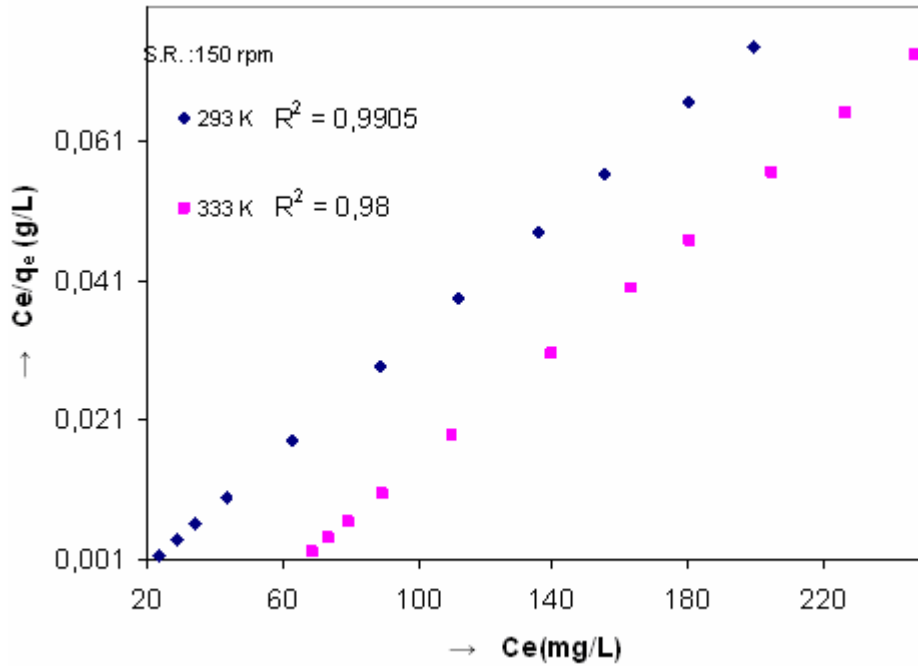
Şekil 21: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



Şekil 22: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



Şekil 23: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi.



Şekil 24: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1: Indigo karmenin çalışma eğrisine ilişkin veriler	51
Çizelge 2: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	51
Çizelge 3: Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.	52
Çizelge 4: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.	52
Çizelge 5: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.	53
Çizelge 6: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.	53
Çizelge 7: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.	53
Çizelge 8: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay denkleminde değerlendirilmesi.	54
Çizelge 9: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.....	54
Çizelge 10: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi...	
Çizelge 11: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.	55
Çizelge 12: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.....	55
Çizelge 13: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.	56
Çizelge 14: Tripan mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler.	56
Çizelge 15: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.....	57

Çizelge 16: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.	58
Çizelge 17: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.	58
Çizelge 18: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.	59
Çizelge 19: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.	59
Çizelge 20: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay denkleminde değerlendirilmesi.	60
Çizelge 21: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.....	60
Çizelge 22: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	61
Çizelge 23: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.	61
Çizelge 24: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.....	62
Çizelge 25: Sulu çözeltilerden chitosan ile tripan mavisi izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.....	62
Çizelge 26: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler.....	62
Çizelge 27: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.....	63
Çizelge 28: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon hız sabitleri.	63
Çizelge 29: Sulu çözeltilerden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	63

Çizelge 30: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.	64
Çizelge 31: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.....	64
Çizelge 32: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen izotermlerine ilişkin veriler.....	65
Çizelge 33: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler.	66
Çizelge 34: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.....	67
Çizelge 35: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon hız sabitleri.....	67
Çizelge 36: : Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.	68
Çizelge 37: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri.....	68
Çizelge 38: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin veriler.	69
Çizelge 39: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.....	70
Çizelge 40: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.....	70
Çizelge 41: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.....	71
Çizelge 42: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler.....	71

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1: İndigo karmene ilişkin çalışma eğrisi.....	72
Şekil 2: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.....	72
Şekil 3: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.....	73
Şekil 4: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.....	73
Şekil 5: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonunun gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber-Morris çizimleri.....	74
Şekil 6: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay çizimleri	74
Şekil 7: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi	75
Şekil 8: Sulu çözeltiden chitosan ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.....	75
Şekil 9: Tripan mavisine ilişkin çalışma eğrisi.....	76
Şekil 10: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	76
Şekil 11: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri	77
Şekil 12: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonunun gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber-Morris çizimleri	77
Şekil 13: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay çizimleri	78
Şekil 14: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi	78
Şekil 15: Sulu çözeltiden chitosan ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.....	79
Şekil 16: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi	79
Şekil 17: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri	80
Şekil 18: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.....	80

Şekil 19: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile indigo karmen adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi.....	81
Şekil 20: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi	81
Şekil 21: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri	82
Şekil 22: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri	82
Şekil 23: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi	83
Şekil 24: Sulu çözeltiden chitosan ftalat ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri	83

KAYNAKÇA

1. SARIKAYA, Y., 1993. "Fizikokimya", 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
2. GÜZEL, F., 1991. "Doktora Tezi", D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
3. BRUNADER, S., 1942. "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol.1, Oxford University Pres, LONDON.
4. YÖRÜK, E., 1997. "Doğal Zeditlende Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları".
5. UZUN, İ., 2001. "Doktora Tezi", D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
6. NOLL, K.E., GOUNARIS, V. HOU, W.S., 1992. "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers, Inc., USA.
7. MCKAY, G., HO, Y.S., 1999. "Process Biochemistry", 34, 451-65.
8. SAWYER, C.N., and MCCARTY, P.L., 1978. "Chemistry for Environmental Engineering", 3rd. Ed.,Mcgraw Hillinc., SINGAPORE, 519.
9. YAKUT, H., 2006. "Yüksek Lisans Tezi", D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
10. LAGERGREN, 1898. "S. Zur Theorie der Sogennanten Adsoption Gdöster Stoffe", Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Hardlingar, 24, 1-39.
11. SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., "Chemical Engineering Kinetks", 3rd Ed., SINGAPORE; McGRAVW HILL, 1987.
12. AKKAYA, G., ÖZER. A., 2005. "Process Biochemistry", 40, 3559-3568.
13. WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. "J. San. Eng. Div." ASCE, 89, 31-59.
14. BOYD, G. E., ADAMSON, A. M., MYERS, I. S., 1949. "J. Am. Chem. Soc.", 69, 2836-2842.
15. ALLEN, S. J., WHITTEN, L. I., MURKAL, M., DUGGAN, O., 1997. "J. Chem. Tech. Biotechnol", 68, 442-452.
16. WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUDATRACHDE, M., UPATHAM, E. S., 2003. "Environ. Pollut.", 125 – 385 – 392.
17. SHUKIA, A., ZHANGY, Y., DUBEY, P., MARGROVE, J. L., SHUKIA, S. S., 2002. "Journal of Hazardous Materials", 95, 137 – 52.
18. CHOY, K. K. H.,MCKAY, G., PORTER, J. F., 1999. "Conserv, Recycl.", 27, 57 – 71.
19. TEZ, Z., 1977. "Çeşitli Yerli Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Yetenekleri", Doktora Tezi, A.Ü.F.F., ANKARA.

20. AKKAYA, G., 2007. "Yüksek Lisans Tezi", D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
21. DURSUN, Y. A., 2006. "Biochemical Engineering", 28, 187 – 195.
22. WANG, S., LT, H., 2005. "Journal of Hazardous Materials", 126, 71 – 77.
23. LANGMUIR, I., 1918. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass", Mica and Platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 – 1368.
24. FREUNDLICH, H., 1926. "Colloid and Capillary Chemistry", Methuen, LONDON.
25. THOMAS, J. M., THOMAS, W. J., 1967. "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Pres, N.Y.
26. AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004. "Sep. Purif. Technol.", 35, 223.
27. USLU, G., TANYOL, M., 2006. "Journal of Hazardous Materials".
28. SMITH, J.M., 1970. "Chemical Engineering Kinetics", 2nd. Ed., Mc Graw – Hill Camp., N.Y., LONDON.
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. KIPLING, J.J., 1965. "Adsorption from Solutions of Non-electrolytes", Academic Pres, N.Y., LONDON.
32. METCALF and EDDY, 1819. "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", Inc., N.Y., 4th Ed., 2003.
33. GUES, C.H., MAC EQAN, T.H., NAKHWA, S.M., SMITH, D., 1960."I. Chem. Soc.", 3973.
34. HO, Y.S., CHIANG, T.H., HSUEH, Y.M., 2005. "Process Biochemistry", 40, 119 – 124.
35. GILES, C.H., SMITH, D., HUTSON, A., 1974. "A. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm", Vol. 47, Academic Press, SCOTLAND.
36. VIEIRA, H.S.F., VOLESKY, B., 2000. "Internatl. Microbiol.", 3, 17 – 24.
37. AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D., 2006. "Bioresance Technol."
38. MUZZARELLI, R.A.A., 1973. "Natural Chelating Polimers", 1. Ed., Pergamon Press, HUNGARY.
39. UZUN, İ., 1997. "Yüksek Lisans Tezi", D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.

40. MUZZARELLI, R.A.A., 1977. "Chitin", 1. Ed., Pergamon Press, GREAT BRITAIN.
41. MUZZARELLI, R.A.A. and PETER, Martin G., 1997. "Chitin Handbook", Atec Edizioni , ITALY.
42. BAŞER, İ. VE İNANICI, Y., 1990. "Boyarmadde Kimyası", İSTANBUL.
43. AKSU, Z., TEZER, S., 2005. "Process Biochemistry", 40, 1347 – 1361.
44. ÖZER, A., AKKAYA, G., TURABİK, M., 2005. "Chemical Engineering Journal", 112, 181 – 190.
45. UZUN, İ., GÜZEL, F., 2004. "Journal of Colloid and Interface Science", 274, 398 – 412.
46. AKSU, Z., ÇAĞATAY, Ş. Ş., 2006. "Seperation and Purification Technology", 48, 24 – 35.
47. STEPHEN, J.A., GUAN, G., RONAN, M., PAULINE, A.J., 2003. "Biosorce Technology", 48, 24 – 35.
48. GARG, V.K., GUPTA, R., YADAV, A.B., KUMAR, R., 2003. "Bioresource Technology", 89, 121 – 124.
49. JAIN, A., K., GUPTA, Y.K., BHATNAGAR, A., 2003. "Journals of Hazardous Materials", 101, 31 – 42.
50. GONG, R., SUN, Y., CHEN, J., LIU, H., YANG, C., 2005. "Dyes and Pigments", 67, 175 – 181.
51. SAKKAYAWONG, N., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., 2005. "Journal of Colloid Interface Science", 286, 36 – 42.
52. DOS ANJOS, F.S.C., VIEIRA, F.E.E., CESTARI, R.A., 2002. "Journal of Colloid and Interface Science", 253, 243 – 246.
53. BİRLİK, E. BÜYÜKTİRYAKİ, S., "Seperation Science and Technology" 41: 3109-3121, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Selma ATIÇ

Doğum Tarihi: 01/03/1980

Doğum Yeri: Batman

Mail Adresi: Selmatic@windowslive.com

EĞİTİM VE AKADEMİK KARIYER

1980 yılında Batman'da doğmuşum. 1992 yılında Mardin Sakarya İlkokulu'ndan mezun oldum. İlkokuldan sonra gittiğim Batman Anadolu Lisesi'nden 1999 yılında mezun oldum. Aynı yıl Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım. 2004'te buradan mezun olduktan sonra 2005 yılında yine aynı yerde yüksek lisansa başladım.