

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

**SULU ÇÖZELTİDEN KİTİN VE KİTİN TÜREVLERİ**  
**İLE BAZI TOKSİK BOYARMADDELERİN**  
**ADSORPSİYONUNUN KİNETİK VE**  
**TERMODİNAMİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Gülbahar AKKAYA**

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

**DİYARBAKIR**

**Temmuz - 2007**

## 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.

Çalışmamdaki yardım ve yorumlarından dolayı sayın hocam Doç. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

Yine Yüksek Lisans Öğrenimim sırasında destek ve bilgilerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. İlhan UZUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan sevgili arkadaşım Hasan SAYGILI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle canım anneme teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmayı DÜAPK – 04 – EF – 68 nolu proje ile kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne de teşekkürlerimi sunarım.

Gülbahar AKKAYA

## 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  $7 \times 10^5$  ton civarındadır. Endüstriyel işlemlerde kullanıldıktan sonra su birikintilerine bırakılan boyarmaddeler, insanlar ve suda yaşayan canlılar için ciddi tehlikeler oluşturur. Suyu yeterli derecede güneş ışınlarının girmesini engellediği için fotosentetik aktivitelerin azalmasına neden olan boyarmaddeler, ayrıca suda çözünebilen bazı gazların çözünürlüğünü azaltır. Suda yaşayan organizmalar üzerinde mutajenik etkilere sahip olan boyarmaddelerin çoğu toksik ve kanserojendir. Isı, ışık ve yükseltgen maddelere karşı oldukça dayanıklı olan boyarmaddeleri atık sulardan uzaklaştırmak için birçok 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 işlem adsorpsiyon tekniğidir.

Biz de bu çalışmada, toksikliği yüksek olan indigo karmen ve tripan mavisi boyarmaddelerinin sulu çözeltiden kitin ve türevleri ile adsorpsiyonunu kinetik olarak inceledik.

## ÖZET

Bu çalışmada sulu çözümlerden kitin ve kitin türevleri ile bazı toksik boyarmaddelerin (indigo karmen ve tripan mavisi) adsorpsiyonları sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak incelendi. Her bir boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay ve Weber Morris denklemlerine uygulandı ve sırasıyla bu sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads1}$ ,  $k_{ads2}$ ) ve gözenek difüzyon hız sabitleri  $k_p$  belirlendi. Kitin ile indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin deneysel veriler Ho-McKay denkleminde uyduğundan dolayı bu denklem kullanılarak belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde uygulanarak kitin ve kitin türevleri üzerinde indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonlarına ilişkin aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) belirlendi. Ayrıca kitin ile her bir boyarmaddenin adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılarak izoterm eğrileri elde edildi. Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra, indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi incelendi ve her bir boyarmadde için farklı pH'larda kinetik veriler elde edildi.

Daha sonra kitin modifiye edilerek yüzey özelliği değiştirildi. Sulu çözümlerden modifiye edilmiş kitinlerle (BAC ve MAC) indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonları kinetik olarak incelendi. Her bir boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay ve Weber Morris denklemlerine uygulandı ve sırasıyla bu sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads1}$ ,  $k_{ads2}$ ) ve gözenek difüzyon hız sabitleri  $k_p$  belirlendi.

## SUMMARY

In this study the adsorptions of some toxic dyestuffs (Indigo Carmine and Trypan Blue) by chitin and modified chitin from aqueous solution were investigated as dependent on temperature and pH. Kinetic data obtained for each dyestuff at different temperatures were applied to Lagergen, Ho-McKay, Weber-Morris equations and  $k_{ads,1}$ ,  $k_{ads,2}$  and pore diffusion rate constants  $k_p$  at these temperatures were determined respectively. Due to the adsorptions of indigo carmine and trypan blue fitted to Ho-McKay equation, adsorption rate constants obtained from this equation applied to Arrhenius equation and activation energies ( $E_a$ ) related to the adsorptions of Indigo Carmine and Trypan Blue on chitin were determined. Furthermore, isotherm study for each dyestuff was done and isotherm curves at different temperatures were obtained. After kinetic and isotherm studies, the effect of pH on the adsorption of Indigo Carmine and Trypan Blue was investigated and kinetic data were obtained for each dyestuffs at different pHs.

Then chitin was modified and its surface property was changed. The adsorption of Indigo Carmine and Trypan Blue by modified chitin (MAC and BAC) from aqueous solution was kinetically investigated. Kinetic data obtained for each dyestuff at different temperatures were applied to Lagergen, Ho-McKay, Weber-Morris equations and  $k_{ads,1}$ ,  $k_{ads,2}$  and pore diffusion rate constants  $k_p$  at these temperatures were determined respectively.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
AMAÇ .....	ii
ÖZET .....	iii
SUMMARY .....	iv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	1
1.2. GAZ ADSORPSİYONU .....	3
1.3. ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON .....	3
1.3.1. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri .....	5
1.3.2. Adsorpsiyon Dinamiği .....	13
1.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	19
1.4. BİYOSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	21
1.5. BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	24
1.5.1. Boya ve Boyarmadde .....	24
1.5.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....	24
1.5.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması .....	25
1.5.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma .....	27
1.5.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma .....	30
1.6. KİTİN HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	34
3. MATERYAL VE METOT .....	37
3.1. Kullanılan Materyaller .....	37
3.2. Uygulanan Metot ve Denklemler .....	37
4. BULGULAR .....	39
4.1. Kitin İle İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar .....	39
4.2. Kitin İle Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar .....	40
4.3. Sulu Çözeltilerden Bazı Kitin Türevleri ile İndigo Karmen ve Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar .....	41
4.3.1. Kitin Türevlerinin Hazırlanışı .....	41

4.3.2. Kitin Türevleri İle İndigo Karmen ve Tripan Mavisini	
Adsorpsiyonuna Tek Nokta Deneysel Sonuçlar .....	42
4.3.3. MAC ile Tripan Mavisini Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel	
Sonuçlar .....	42
4.3.4. BAC ile İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel	
Sonuçlar .....	42
5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	43
5.1. Sulu Çözeltiden Kitin Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna	
İlişkin Deneysel Sonuçları Değerlendirilmesi .....	43
5.2. Sulu Çözeltiden Kitin Üzerinde Tripan Mavisini Adsorpsiyonuna	
İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi .....	44
5.3. Sulu Çözeltiden MAC Üzerinde Tripan Mavisini Adsorpsiyonuna İlişkin	
Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi .....	46
5.4. Sulu Çözeltiden BAC Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin	
Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi .....	47
ÇİZELGE LİSTESİ .....	80
ŞEKİL LİSTESİ .....	83
KAYNAKÇA .....	85

## 1.GİRİŞ

### 1.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir (1). Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır (2). Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de, özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir (1). Adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır.

Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir (3). Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde gaz, sıvı veya sıvı fazda çözünmüş bir bileşen olabilir (4). Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda hacim olarak verilir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle  $x/m$  oranı kullanılmaktadır.  $m$ : adsorplayıcının kütlesini,  $x$  ise bu kütle tarafından adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da gaz hacmini gösterir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında ise basınca bağlıdır. Adsorplayıcı madde genellikle katıdır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, molaküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptir (5).

Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama gücü yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) daha çok kullanılmaktadır. Mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin, yün, gibi (6-16).



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

**Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon):** Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.

**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 adsorpsiyon karşılaştırması 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 yoğunlaşması 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 (17).

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

## 1.2. GAZ ADSORPSİYONU

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir (1). Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, sabit sıcaklık ve basınçtaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. ( $\Delta G < 0$ ) (18). Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle, adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir; adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi de negatiftir ( $\Delta S < 0$ ). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

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

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) daima eksi işaretli olmasını sağlar. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir (1).

Gaz fazı adsorpsiyonundan; gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özelliği olan iç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde yararlanır.

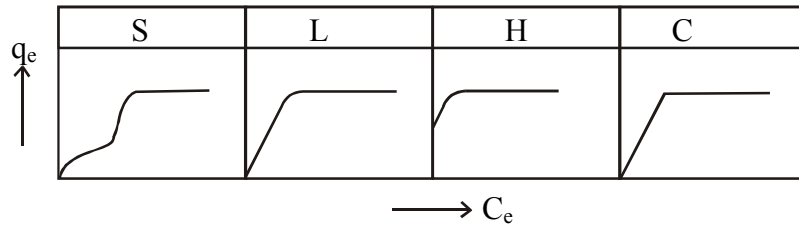
## 1.3. ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözeltiden çözünmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözücü de adsorbe ederler (19). Gazların katı tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözeltiden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözücü veya çözünmüş madde tarafından daima örtülüdür (1).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; 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 (20, 21).

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan derişimi, 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 1.1 de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.1 Giles izoterm sınıflandırılması (22,23)

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

**L-TİPİ:** Langmiur tipi izoterm olup absis eksenine doğru içbükeydir. 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:** Orijinden 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 (24).

Çözeltiden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir (5).

Çözeltiden adsorpsiyondan, boyamada, temizlik işlerinde, minerallerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözeltileri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanılır (4).

### 1.3.1. Adsorpsiyon İzotermleri ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını  $q_e$  (mg/g), çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimine  $C_e$  (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir (25). İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (1). Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir (3). Adsorpsiyon izotermlerinden; adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

#### 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 (26). Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir (27).

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

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

olup  $q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve  $q_m$  ile  $b$  ise Langmuir sabitleridir.  $q_m$ , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve  $b$  ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir (28). Böylece  $q_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir.  $b$  sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

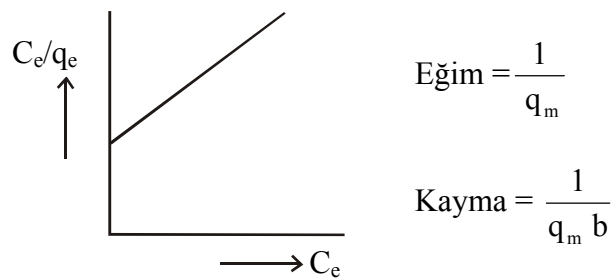
$$b = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT} \quad \dots (1.3)$$

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

bağıntısı ile verilir.  $b$ , adsorpsiyon ısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısı arttıkça  $b$  sabiti artar (1).  $b$  sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin ( $\Delta G$ ) hesaplanmasında kullanılır (29):

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots (1.5)$$

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



Şekil 1.2 Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

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

olup  $V_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $P_e$  adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı,  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir (1).

### 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 miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

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

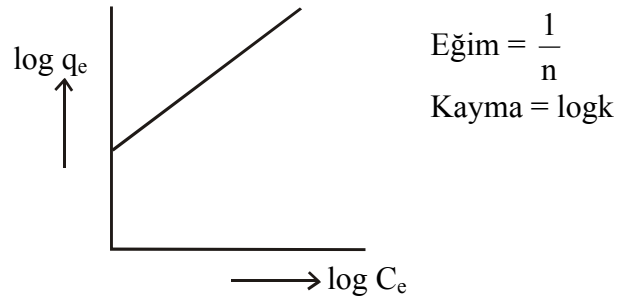
$q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $C_e$  denge derişimi (mg/L) ve  $k$  ile  $n$  ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir (29).  $k$  terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile  $n$  terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki  $q_m$  terimi  $k$ 'ya,  $b$  ise  $n$ 'ye karşılık gelmektedir (30).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

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

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

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



Şekil 1.3 Freundlich Çizgisel İzoterminin

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

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

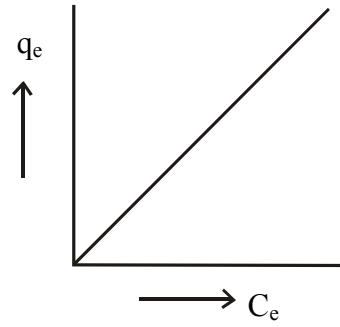
olup  $V_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $P_e$  adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır (1).

### Nernst Adsorpsiyon İzoterminin

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

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad \dots (1.10)$$

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



Şekil 1.4 Nernst izoterminin (31)

### Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzoterminin

Dubinin- Radushkevich (DR) denkleminin

$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad \dots (1.11)$$

şeklinde olup  $\epsilon$ ;  $RT \ln(1+1/C_e)$  değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli,  $q_e$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g),  $q'_m$  tek tabaka kapasitesi (mg/g),  $C_e$  adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L),  $K'$  adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ ),  $R$  evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve  $T$  ise mutlak sıcaklıktır (K) (32).

$K'$  ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir:

$$E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad (1.12)$$

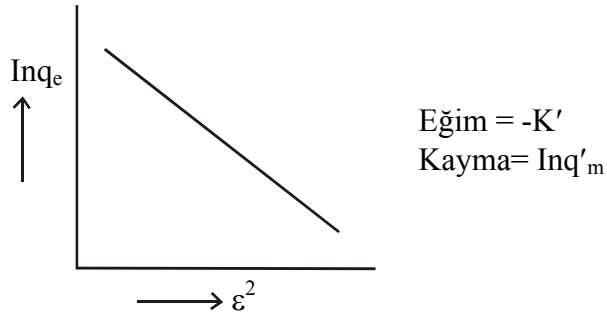
Ortalama adsorpsiyon enerjisi  $E$ , fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir (33,34).

DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K'\epsilon^2 \quad \dots (1.13)$$

olup  $\epsilon^2$  değerlerine karşılık  $\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.5), eğimi  $-K'$  ve kayma değeri  $\ln q'_m$  olan bir doğru elde edilir:





Şekil 1.5. DR Çizgisel izotermi

### Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir (35):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad \dots (1.14)$$

Temkin izoterminin çizgisel şekli

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$$

olup  $B_1 = RT/b$ ,  $T$  mutlak sıcaklık (K),  $R$  evrensel gaz sabiti (j/mol K),  $K_T$  denge bağlanma sabiti (L/mg<sup>-1</sup>) ve  $B_1$  adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış, adsorpsiyon ısısının ( $B_1$ ) sıcaklıkla arttığını, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir (36).

### Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izoterminde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denkleminin şu şekilde ifade edilir:

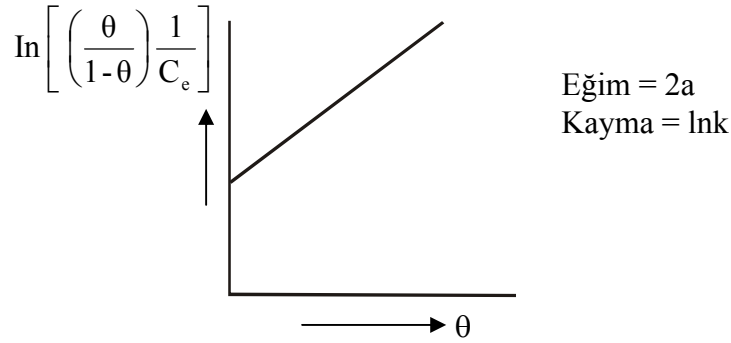
$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad \dots (1.15)$$

$\theta$  adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ( $\theta = q_e/q_m$ :  $q_e$  denge anında adsorplanan miktar (mg/g),  $q_m$  tek tabaka kapasitesi (mg/g)  $C_e$  ise denge derişimi (mol/L) dir.

Frumkin izoterminin doğrusal şekli

$$\ln \left[ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad \dots (1.16)$$

olup,  $\theta$  değerleri  $\ln [ (\theta/1-\theta) 1/C_e ]$  değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6) eğimi  $2a$  ve kayma değeri  $\ln k$  olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.6. Frumkin izoterminin çizgisel şekli

$k$  sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT} \quad \dots (1.17)$$

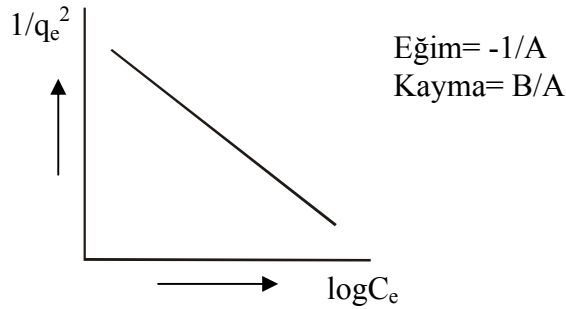
$a$  parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemi Langmuir izotermine uyar (37). Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık,  $a$  parametresinin farklı değerler almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorlanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır (38).

### Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins – Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad \dots (1.18)$$

$\log C_e$  değerleri,  $1/q_e^2$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.7), eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins – Jura sabitleri elde edilir:



Şekil 1.7 Harkins – Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli (39).

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

### Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (40) ve Henderson (41) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \left[ \left(\frac{1}{n}\right) \ln k \right] - \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \dots (1.19)$$

$$\ln [-\ln (1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad \dots (1.20)$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı heterogözenekli olduğu zaman geçerlidir (42). Halsey – Henderson denklemlerindeki n sabitinin değeri sıcaklık

arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça, n değerindeki azalmanın adsorpsiyonu arttırması, olayın endotermik olduğunu gösterir (43).

### **Redlich – Peterson Adsorpsiyon İzotermi**

Üç parametrelili Redlich – Peterson izotermi, Langmiur veya Freundlich denklemi ile uygunluğu geliştirmek üzere önerilmiştir. Redlich – Peterson denklemi;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad \dots (1.21)$$

şeklinde olup,  $K_{RP}$ ,  $\alpha_{RP}$  ve  $\beta$  Redlich – Peterson parametreleridir.  $\beta$ , 0 ile 1 arasında değer alır.  $\beta = 1$  için, Redlich – Peterson denklemi, Langmuir denklemine dönüşür (44).

### **1.3.2. Adsorpsiyon Dinamiği**

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözüldüden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doydüğü ana dek geçer süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözüldüden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözüldüden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (45) ve pseudo ikinci dereceden (46) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

### **Pseudo Birinci Derece Kinetik Denklemi**

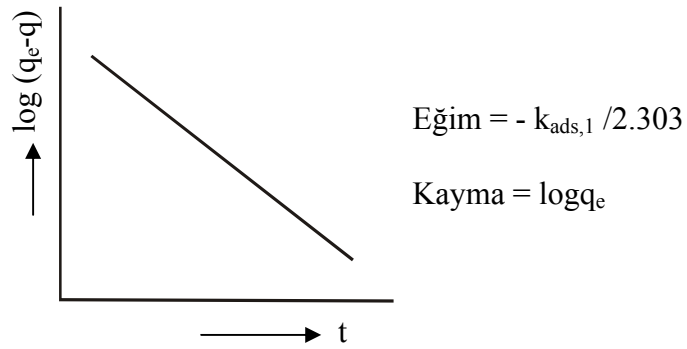
Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q) \quad \dots (1.22)$$

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

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} \cdot t \quad \dots (1.23)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $\log (q_e - q)$  değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.8), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,1}$ ) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar ( $q_e$ ) bulunur:



Şekil 1.8. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$  mutlaka bilinmelidir.  $q_e$ 'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca  $q_e$ ; herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış madde miktarı olan  $q$ '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 ( $k_{ads,1}$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

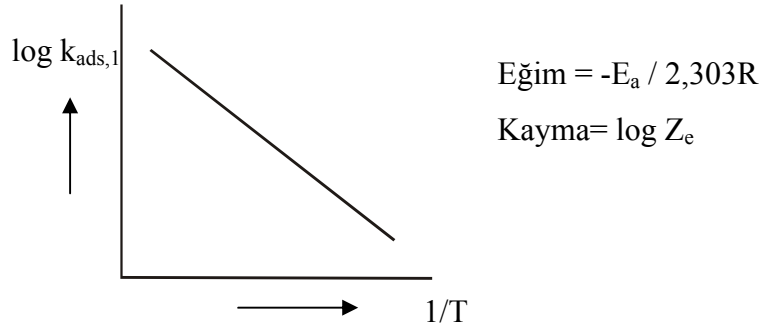
$$k_{ads,1} = Z_e \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \quad \dots (1.24)$$

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

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots (1.25)$$

olup,  $1/T$  değerleri  $\log k_{ads,1}$  değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.9), elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) belirlenir.



Şekil 1.9 Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol- den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (8,4 kJ/mol - 83,7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (47).

### **Pseudo İkinci Derece Kinetik 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 (yani Ho-McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

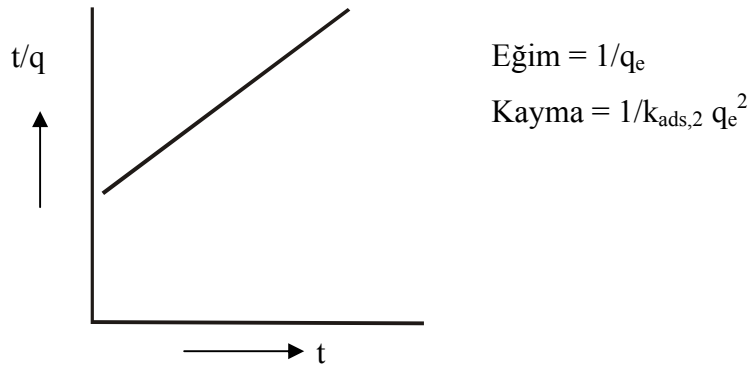
Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad \dots (1.26)$$

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

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (1.27)$$

eşitliği elde edilir.  $t$  değerlerine karşılık  $t/q$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ads,2}$ ) bulunur:



Şekil 1.10 Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli

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

**a) Elovich Denklemi :**

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \dots (1.28)$$

Burada  $\alpha$  başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve  $\beta$  desorpsiyon hız sabiti (g/mg) dir (47).

**b) Gözenek Difüzyon Denklemi:**

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots (1.29)$$

Burada  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabitidir (48).

**c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:**

$$\ln(1-F) = -kt \quad \dots (1.30)$$

Burada F herhangi bir anda adsorplanan miktarın (q) denge anında adsorplanan miktara ( $q_e$ ) oranıdır. Yani  $F=q/q_e$  ve k ise adsorpsiyon hız sabitidir (49).

Bu denklemlerde  $\alpha$  adsorpsiyon hız sabiti  $\beta$  desorpsiyon hız sabiti,  $k_p$  gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise  $q/q_e$  oranıdır.

**Kütle Transfer Modelleri**

Çözüldüden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur:

1. Adsorplananın sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu.
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması (50).

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

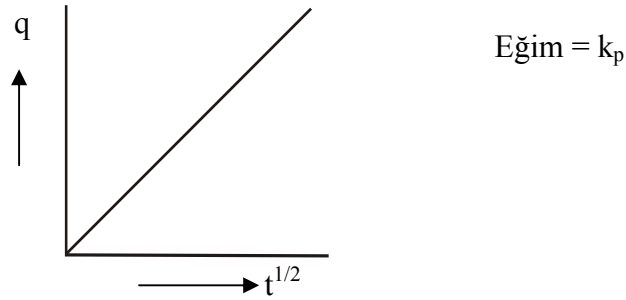
$$q = k_p t^{1/2} \quad \dots (1.31)$$

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

Weber – Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa,  $t^{1/2}$  değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.11),



orijinden geçen bir doğru elde edilir (51). Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.



Şekil 1.11 Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli.

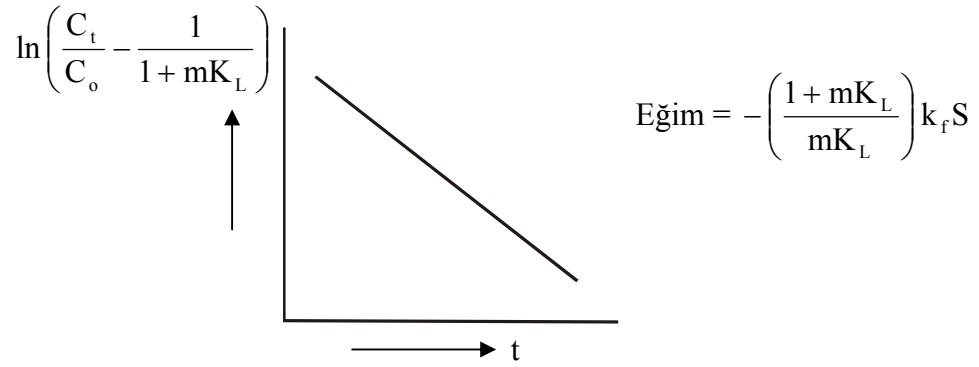
**2- Furusawa – Smith Modeli:** Adsorplananın, adsorplayıcı – çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir (52):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1 + mK_L}\right) - \left(\frac{1 + mK_L}{mK_L}\right)k_f St \quad \dots (1.32)$$

Burada  $K_L$ , Langmuir sabiti ( $q_m$  ile  $b$ 'nin çarpımına eşittir). ( $Lg^{-1}$ );  $m$ , adsorplayıcının kütlesi (g),  $S$  adsorplayıcının yüzey alanı ( $m^2g^{-1}$ ),  $C_o$  adsorplananın başlangıç derişimi ( $mgL^{-1}$ ),  $k_f$  dış kütle transfer katsayısı (cm/dak),  $C_t$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde derişimi (mg/L) dir.

$t$  değerleri  $\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right)$  değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil

1.12), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin dış kütle transfer katsayısı bulunur:



Şekil 1.12 Furusawa – Smith modelinin grafiksel gösterimi (52).

**3. Mathews – Weber Modeli:** Dış kütle transfer katsayısı, Mathews – Weber denklemi kullanılarak da hesaplanabilir (53):

$$\frac{C_t}{C_o} = e^{-k_f S t} \quad \dots (1.33)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_o)}{dt}\right]_{t=0} = -k_f S \quad \dots (1.34)$$

### 1.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır (54).

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

$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (1.35)$$

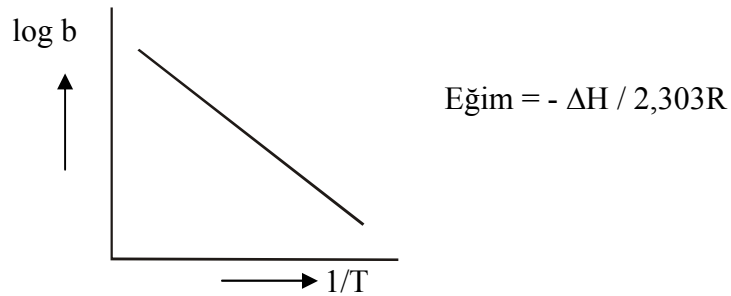
Burada;  $b$  Langmuir sabiti,  $\Delta H$  adsorpsiyon entalpisi (J/mol),  $R$  evrensel gaz sabiti (J/molK) dir. Bu eşitliğe göre; denge sabiti ( $b$ ) üzerine sıcaklığın etkisi,  $\Delta H$ 'nın işareti ile değerlendirilir. Böylece,  $\Delta H$  pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon),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

negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

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

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots (1.36)$$

1/T değerleri log b değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.13), elde edilen doğrunun eğiminden, belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) bulunur:



Şekil 1.13. Clausius – Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi

Farklı iki sıcaklık için Clausius – Clapeyron denklemi:

$$\log \left( \frac{b_2}{b_1} \right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots (1.37)$$

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

Serbest enerji değişimi  $\Delta G$  ve denge sabiti  $b$  sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (1.38)$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \text{ ise} \quad \dots (1.39)$$

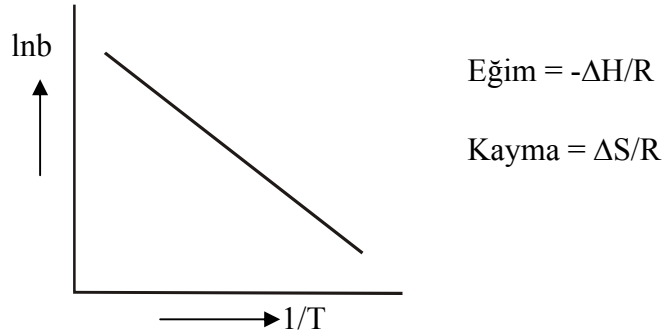
$$-RT \ln b = \Delta H - T \Delta S \quad \dots (1.40)$$

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

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots (1.41)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$  değerlerine karşılık  $\ln b$  değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.14), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur (55):



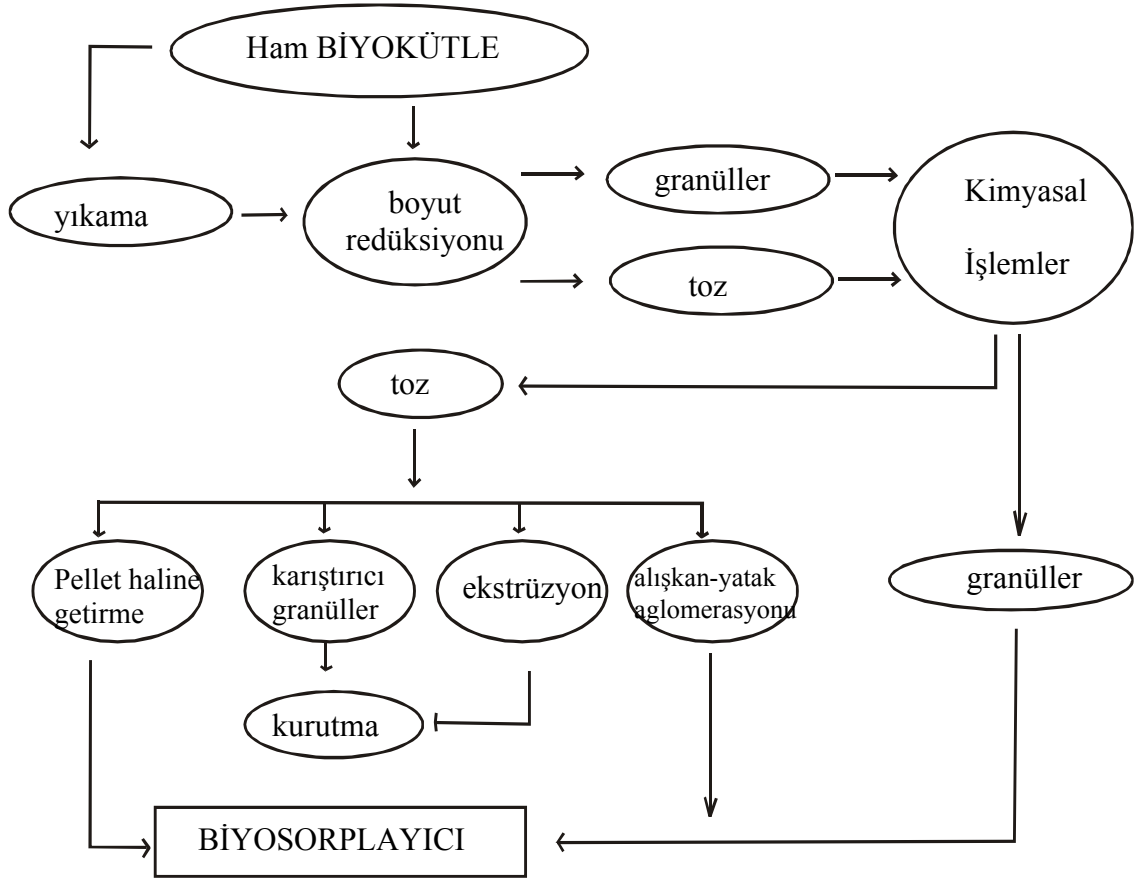
Şekil 1.14 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi

#### 1.4. BİYOSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Çeşitli maddelerin buldukları ortamlardan 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 alternatif bir 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 fermentasyon endüstrisi ve karbonhidratça zengin gıda (süt, kola vb.) endüstrisi) elde edilir.

Selülozik maddeler, potansiyel biyosorplayıcı materyaller olarak tanımlanırlar. Algler, bakteriler, mantarlar ve biyopolimerlerin (kitin, kitosan gibi selülozik yapıdaki polisakkaritler) biyosorplayıcı olarak kullanılmalarının nedeni yapılarında; hidrosil, karboksil, karbonil, sülfhidril, tiyoeter, sülfonat, amin, imin, amit, imidazol ve fosfodiester gruplarını bulundurmalarıdır.



Şekil 1.15: Biyosorplayıcının elde edilişi

**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 (56, 57).

## 1.5. BOYARMADELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 1.5.1. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması amacıyla 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 sanatçı, ressam, badanacı vb. ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. (Örneğin; sülyen, ultramin, vb). Ancak organik yapıda da olabilirler (ftalosiyeninler v.b.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımak yoluyla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff, Fr. Teinture) denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde 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.

### 1.5.2. 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.

### 1.5.2.1. 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 çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

##### a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

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

##### b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler, (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 sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

**c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler**

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

**d) Polikondensasyon Boyarmaddeler**

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

**e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler**

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

**f) Pigmentler**

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

### 1.5.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

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

#### 1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf–boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. 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 asit 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 boyarmaddeler 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 doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyarmaddeler sınıfına girmez. Asidik 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 çözeltilerinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltilerde zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

#### **4. Mordan Boyarmaddeler**

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; 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 ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

#### **6. Küpe Boyarmaddeler**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndergeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

### **7. İnkişaf Boyarmaddeler**

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

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

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye 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 ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca olarak poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyar.

## 10. Pigment Boyarmaddeleri

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

### 1.5.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

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

Buna göre boyarmaddeler:

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

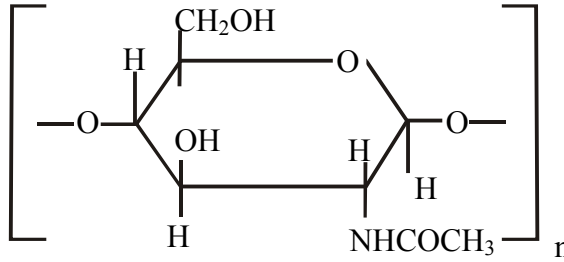
olmak üzere yedi gruba ayrılır.

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan,

çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü, temas ettikleri zaman vücudu tahriş etmekte ve kaşınmalara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, aromatik grupların kansorejen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebileceği daha iyi anlaşılmaktadır (58).

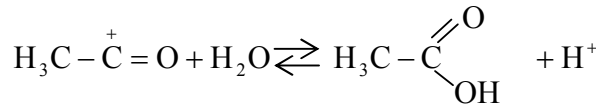
## 1.6. KİTİN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kitin suda ve karada yaşayan omurgasız hayvanların (yengeç, karides, eklembacaklılar, solucanlar) ve mantarların yapısında bulunan doğal bir polisakkarittir. N-asetil-β-D-glukozaminin tekrarlanan birimlerinden oluşan kitin polimerik bir yapıya sahiptir.



Şekil 1.16. Kitinin molekül yapısı (N-asetil-β-D-glukozamin birimi)

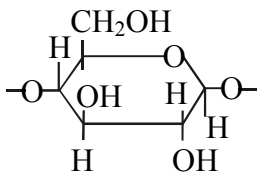
Molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağlarının olduğu bu biyopolimer, rijid kristalli yapısından dolayı suda çözünmez. Kitin yapısındaki N-asetil birimlerinin iyonlaşması ile hidrolize uğrayabilir (15):



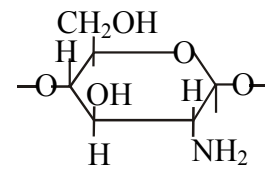
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{O}]}$$

$$\text{p}K_a = 6.1 \quad (15)$$

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan polisakkarit kitindir. Kitinin sıcak derişik NaOH (% 40-50) çözeltisiyle deasetilasyonundan kitosan oluşur (31).



Selüloz



Kitosan

Şekil 1.17. Selüloz ve kitosanın molekül yapıları

**Kitin Ekstraksiyonu:** Kitin, kabuklu hayvanların dış iskeletlerinden 1M NaOH ile 24 saat ekstraksiyonundan elde edilir. Bu işlem, alkali çözeltiyle üç kere tekrar edilir. Elde edilen ürün, pH'ı nötral oluncaya dek saf su ile yıkanır. Daha sonra, oda sıcaklığında 2M HCl ile minarelerinden arıtılır (demineralizasyon) ve % 1'lik NaClO ile pigmentlerinin oksidasyonu yani renksizleştirilmesi sağlanır. Elde edilen materyalin pH'ı nötral oluncaya dek saf su ile yıkanır ve daha sonra 100°C'de 2 saat kurutulmaya bırakılır (59).

Doğal bir polimer olan kitin zehirli değildir, biyoyumlu ve normal vücut bileşenlerine biyokimyasal olarak bozunabildiği için tıp, farmokoloji ve biyoteknolojide yaygın olarak kullanılan bir biyomateryaldir. Kitin ayrıca tarımda, kozmetik, gıda ve kağıt sanayinde kullanılır. Bundan başka kitin, sulu çözeltilerden boyarmadde ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorpalayıcı olarak kullanılır (60, 61).



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

\* Yazhu Fu ve T. Viraraghavan *Aspergillus niger* adı verilen fungal biyokütle üzerinde bazı toksik boyarmaddelerin (Bazik Mavisi 9, Asidik Mavisi 29, Kongo Kırmızısı ve Dispers Kırmızısı 1) biyosorpsiyonuna, biyosorplayıcı yüzeyindeki fonksiyonel grupların etkisini incelemişler ve biyosorplayıcı yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan etkilendiğini göstermişlerdir (62).

\* A. Özer ve arkadaşları, *Enteromorpha prolifera* biyokütlesi ile sulu çözeltiden Asid Kırmızısı 337 ve Asid Mavisi 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 (63).

\* F.S.C. dos Anjos ve arkadaşları, toksik bir boyarmadde olan indigo karmenin sulu çözeltiden kitosan yoluyla uzaklaştırılmasını termodinamik olarak incelemişler ve kitosan üzerinde indigo karmen biyosorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ayrıca hem Langmir hem de Freundlich izoterm denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir (64).

\* İ. Uzun ve F. Güzel kitosan ve MCM – kitosan ile sulu çözeltiden bazı toksik boyarmaddelerin (oranj-II, kristal menekşesi, reaktif mavisi 5) ve p-nitrofenolün uzaklaştırılmasını; boyarmadde derişimi, çalkalama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişler ve asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, MCM-kitosanın, kitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğunu belirlemişlerdir (65).

\* Yuh-Shon Ho ve çalışma arkadaşları, biyosorplayıcı olarak kullandıkları eğrelti otları üzerinde toksik bir boyarmadde olan bazik kırmızısı 13'ün biyosorpsiyonuna, sıcaklığın ve biyosorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişler ve boyarmadde adsorplama kapasitesinin, biyosorplayıcının parçacık boyutu azaldıkça arttığını ve olayın endotermik olduğunu göstermişlerdir (24).

\* Z. Aksu ve S. Tezer, bazı reaktif boyarmaddelerin (Remazol Siyahı, Remazol Kırmızısı ve Remazol Altın Sarısı) *Chlorella vulgaris* biyokütlesi yoluyla sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişler ve değişik sıcaklıklarda elde ettikleri izotermilerin; Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson ve Koble – Corrigan izoterm denklemlerine uygunluklarını araştırmışlardır (66).

\* E. Longhinotti ve çalışma arkadaşları, sulu çözeltiden kitin yoluyla bazı anyonik boyarmaddelerin (oranj IV, oranj G ve ksilenol oranj) adsorpsiyonunu incelemişler ve

adsorpsiyon kapasitesinin pH'a ve sıcaklığa bağıllığını araştırarak, termodinamik parametreler yardımıyla kitin üzerinde, belirtilen boyarmaddelerin fiziksel olarak adsorplandığını bulmuşlardır (31).

\* A.K. Jain ve çalışma arkadaşları bazı anyonik boyarmaddelerin (etil oranj, metanil sarısı ve asid mavisi 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 (67).

\* G. Akkaya ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerden bazı reaktif boyarmaddelerin kitin üzerinde adsorpsiyonu kinetik olarak incelenmiş ve kinetik olarak incelenmiş ve sıcaklığa bağılı olarak adsorpsiyon hız sabitleri ile gözenek difüzyonuna ilişkin hız sabitleri belirlemişlerdir (15).

\* R. Gong 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 katkısını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda; karboksil gruplarının anyonik boyarmaddelerin biyosorpsiyonu arttırdığını, hidroksil gruplarının hem anyonik hem de katyonik boyarmaddeler üzerinde etkili olduğunu ve amino gruplarının biyosorpsiyon üzerinde bir etkisi olmadığını belirlemişlerdir (68).

\* I.A. Stephen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kuzdu kullanılarak yapılan bir boyarmadde adsorpsiyonunda izoterm denklemleri karşılaştırılmıştır. Sulu çözeltilerden bazik sarısı 21 ve bazik kırmızısı 22 boyarmaddelerinin kuzdu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson, Temkin izoterm denklemleri kullanılmıştır. Ayrıca kudzunun aktive edilmiş kömüre bir alternatif olduğu belirtilmiştir (69).

\* Z. Aksu ve Ş. Çağatay reaktif bir boyarmadde olan Gemazol Turkuaz Mavisi – G'nin sulu çözeltilerden *Rhizopus arrizhus* fungal biyokütlesi ile biyosorpsiyonuna sıcaklık, pH, boyarmadde derişimi ve biyosorplayıcı miktarının etkisini araştırmışlar ayrıca sıcaklığa bağılı olarak kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplamışlardır (70).

\* G. Akkaya ve A. Özer, sulu çözeltilerden toksik bir boyarmadde olan asid kırmızısı 274 (AR 274)'ün *Dicranella varia* biyokütlesi ile uzaklaştırılmasını kinetik ve termodinamik olarak incelemişler ve optimum biyosorpsiyon koşullarını pH, biyosorplanan derişimi, biyosorplayıcı miktarı, sıcaklık ve çalkalama hızına bağılı olarak

araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, çalkalama hızının biyosorpsiyon üzerinde etkili bir parametre olmadığı sonucuna varmışlardır (44).

\* V.K. Garg ve arkadaşları, formaldehit ile işlenmiş talaş ve sülfürik asit ile işlenmiş talaş üzerinde, toksik bir boyarmadde olan malakit yeşilinin biyosorpsiyonuna pH, biyosorplanan derişimi, çalkalama hızı ve biyosorplayıcı miktarının etkisini incelemişler. Bu çalışma sonucunda sülfürik asitle işlenmiş talaşın, formaldehit ile işlenmiş talaştan daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir (8).

\* N. Sakkayawong ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltiden bazı reaktif boyarmaddelerin kitosan ile uzaklaştırılması asidik ve bazik koşullarda incelenmiştir. Asidik ortamda; boyarmadde ile kitosan yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (amino grupları) arasında elektrostatik etkileşimin, bazik ortamda ise kitosan yüzeyindeki hidroksil grupları ile boyarmadde arasında kovalent bağlanmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca asidik koşullarda sadece kimyasal adsorpsiyon, bazik koşullarda ise hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun olduğu belirtilmiştir (71).

\* T. Robinson ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bazı tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında, biyosorplayıcı olarak kullandıkları elma ve buğday atıklarının biyosorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Biyosorplayıcının parçacık boyutu, miktarı ve boyarmadde derişimi etkilerinin incelendiği çalışma sonucunda, elma atıkları kullanılarak yapılan boyarmadde biyosorpsiyonunun, buğday atıkları kullanılarak yapılan boyarmadde biyosorpsiyonuna göre daha hızlı ve etkili olduğu belirlenmiştir (9).

\* 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 (51).

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

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

Madde İsmi	Firma	Katalog No
Kitin	Sigma	C-9213
İndigo karmen	Aldrich	13,116-4
Triypan Mavisı	Aldrich	30,264-3
Lityum Klorür	Fluka	62478
Dimetil asetamit	Merck	8.03235.2500
Metanol	Riedel – de Haen	24229
Trietil amin	Riedel – de Haen	16304
Maleik asit anhidriti	Aldrich	M18-8
Süksinik asit anhidriti	Fluka	14090
1, 2, 4-Benzen trikarboksilik asit anhidriti	Aldrich	B460-0

#### 3.2. 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 absorbanslar (A) belirlendi. Bu veriler Lambert – Beer yasanın matematiksel bağıntısında değerlendirilerek çalışma denklemi elde edildi.

$$A = \varepsilon \ell C \quad \dots (3.1)$$

Daha sonra sulu çözeltilerden kitinle boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla; boyarmaddelerin sabit başlangıç derişimli ve 50 mL'lik hacimdeki çözeltileri ile kitinin 0,1 g'lik örnekleri belirli hızda ve farklı sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonunda çözeltilerin adsorplanmadan ortamda

kalan derişimleri belirlendi. Zamana karşı geriye kalan derişimler grafiğe geçirilerek denge temas süreleri belirlendi.

Bu işlem üç ayrı sıcaklıkta yapıldı. Elde edilen kinetik veriler Lagergren (1.23) denkleminde değerlendirilerek  $t - \log(q_e - q)$  grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads,1}$ ) belirlendi.

Elde edilen kinetik veriler Ho–McKay denkleminde de değerlendirilerek  $(t-t/q)$  grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak her bir sıcaklıktaki  $k_{ads,2}$  (g/mg dak) adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi.

Belirlenen bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde değerlendirilerek  $(1/T - \log k_{ads})$  grafiği çizildi.

Daha sonra elde edilen 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 kitinle uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izoterm deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki boyarmadde çözeltileri ile belirli miktardaki adsorplayıcı örnekleri sabit hızda çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözeltiler adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri ( $C_e$ ) belirlendi. Denge derişimlerine karşılık adsorplanan miktarlar ( $q_e$ ) grafiğe geçirilerek üç farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermilerin Giles izoterm sınıflandırmasına göre H – tipi izotermine uyduğu görüldü. **Elde edilen izotermiler Giles’in L – tipi izotermine uymadığından termodinamik parametreler hesaplanamadı.** Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra her iki boyarmaddenin adsorpsiyonu üzerinde pH etkisi incelendi. Boyarmadde çözeltilerinin pH’ları  $Na_2HPO_4 / KH_2PO_4$  tamponu kullanılarak ayarlandı.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Kitin ile 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 3.1) 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 kitin bırakıldı. Kitinlerin üzerine 50'şer mL 300 ppm sabit derişimli indigo karmen çözeltileri eklenerek sırasıyla 293 K, 313K ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızı ile 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 sırasıyla Lagergen denkleminde (Denklem 1.23) ve Ho–McKay denkleminde (Denklem 1.27) değerlendirilerek (Çizelge 3) (t–log (q<sub>e</sub>–q)) ve (Çizelge 4) (t–t/q) grafikleri çizilerek sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4 elde edildi. Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads</sub>) belirlendi. (Çizelge 5) ve (Çizelge 6). Deneysel veriler Ho–McKay denkleminde daha iyi uyduğundan dolayı, bu denklem kullanılarak belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri (Çizelge 7) Arrhenius denkleminde (Denklem 1.25) değerlendirilerek (1/T–logk<sub>ads</sub>) grafiği çizildi (Şekil 5). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) belirlendi (Çizelge 8). Ayrıca kinetik veriler Weber–Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 9) (t<sup>1/2</sup> – q) grafikleri çizildi (Şekil 6) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k<sub>p</sub>) belirlendi (Çizelge 10).

Bu kinetik çalışmalarından sonra 293 K, 313 K 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 kitinin 0,1 gramlık örnekleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>e</sub>) belirlendi. Adsorplanan miktar (q<sub>e</sub>) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 11). Sonra (C<sub>e</sub>–q<sub>e</sub>) grafikleri çizildi (Şekil 7).

Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra indigo karmenin kitinle adsorpsiyonu üzerinde pH etkisi kinetik olarak incelendi. Bunun için, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tamponu kullanılarak uygun pH'a getirilen boyarmadde çözeltisi ile kinetik çalışma yapıldı. 50'şer

mL'lik rodajlı erlenlere 0,1'er gram kitin bırakıldı. Kitinlerin üzerine 50'şer mL belirli pH'ta 300 ppm sabit derişimli indigo karmen çözeltilisi eklenerek 313 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalanma sonunda elde edilen kinetik verilerden üç farklı pH (6, 7, 8) için (Çizelge 12) (t-C) grafiğı çizildi (Şekil 8).

#### 4.2. Kitin İle Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Ön çalışma olarak tripan mavisi sulu çözeltilisinin maksimum çalışma dalga boyu  $\lambda_{max}$  = 602 nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda çeşitli tripan mavisi derişimlerine karşılık gelen absorbonslar (A) belirlendi (Çizelge 13). Bu veriler Lambert Beer Yasasının denkleminde (Denklem 3.1) değerlendirilerek tripan mavisi için çalışma eğrisi (Şekil 9) elde edildi.

Daha sonra kinetik çalışma yapıldı. Tripan mavisi çözeltilisinin başlangıç derişimi 200 ppm olarak alındı. 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızında çalışıldı. Çalkalama sonunda elde edilen verilerden (Çizelge 14) (t-C) grafiğı çizildi (Şekil 10). Grafik üzerinden üç sıcaklık için denge temas süreleri belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 1.23) ve Ho-McKay denkleminde (Denklem 1.27) değerlendirilerek (Çizelge 15) (t - log (q<sub>e</sub> - q)) ve (Çizelge 16) (t-t/q) grafikleri çizilerek sırasıyla Şekil 11 ve Şekil 12 elde edildi. Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads</sub>) belirlendi. (Çizelge 17) ve (Çizelge 18). Deneysel veriler Ho-McKay denkleminde daha iyi uyduğundan dolayı bu denklem kullanılarak belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denklem 1.25) değerlendirilerek (Çizelge 19) (1/T-logk<sub>ads,2</sub>) grafiğı çizildi (Şekil 13). Grafiğın eğiminden aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) belirlendi (Çizelge 8). Ayrıca kinetik veriler Weber - Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 1.31) değerlendirilerek (Çizelge 20) (t<sup>1/2</sup> - q) grafikleri çizildi (Şekil 14) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k<sub>p</sub>) belirlendi (Çizelge 21).

Bu kinetik çalışmalarından sonra, sulu çözeltiden tripan mavisinin kitinle uzaklaştırılmasına ilişkin izoterm çalışması yapıldı. Bu amaçla, belirlenen denge temas sürelerinde ve yine 293 K, 313 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 kitinin 0,1 gramlık örnekleri çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>e</sub>) belirlendi. Adsorplanan

miktar ( $q_e$ ) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 22). Sonra ( $C_e$ - $q_e$ ) grafikleri çizildi (Şekil 15).

Kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra tripan mavisi kitinle adsorpsiyonu üzerinde pH etkisi kinetik olarak incelendi. Bunun için,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  tamponu kullanılarak uygun pH'a getirilen boyarmadde çözeltisi ile kinetik çalışma yapıldı. 50'şer mL'lik rodajlı erlenlere 0,1'er gram kitin bırakıldı. Kitinlerin üzerine 50'şer mL belirli pH'ta 200 ppm sabit derişimli tripan mavisi çözeltisi eklenerek 313 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalama sonunda elde edilen kinetik verilerden üç farklı pH (5, 6, 7) için (Çizelge 23) (t-C) grafiğı çizildi (Şekil 16).

### **4.3. Sulu Çözeltiden Bazı Kitin Türevleri ile Indigo Karmen ve Tripan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar**

#### **4.3.1. Kitin Türevlerinin Hazırlanışı**

Önce 10 g lityumklorür ( $\text{LiCl}$ ) 200 mL dimetilasetamitte (DMA) çözüldü. Daha sonra karışıma 2 g kitin eklendi ve kitin tamamen çözününceye kadar (yaklaşık 24 saat) magnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Oluşan kitin çözeltisine 0,1 mol halkalı asit anhidriti (süksinik asit anhidriti, maleik asit anhidriti ve 1, 2, 4-benzentrikarboksilik asit anhidriti) eklendi. Asit anhidriti eklendikten sonra karışıma 10,2 g trietilamin ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) eklendi ve karışım yaklaşık 30 dak'lık süre içinde jele dönüştü. Bu jel 24 saat karıştırıldıktan sonra, reaksiyon karışımına 100 mL metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) eklendi ve oluşan çökelek vakumda süzöldü. Süzöldükten sonra 200 mL saf suda dağıtıldı ve elde edilen ürünün pH'ı 3M hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ile 1-2'ye ayarlandı. Bu şekilde elde edilen ürün vakumda süzöldü, daha sonra metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Bu işlem üç ayrı halkalı asit anhidriti ile (süksinik asit anhidriti, maleik asit anhidriti ve 1, 2, 4-benzentrikarboksilik asit anhidriti) yapılarak üç farklı kitin türevi elde edildi; Süksinik asit anhidriti ile modifiye edilmiş kitin, maleik asit anhidriti ile modifiye edilmiş kitin ve 1, 2, 4-benzentrikarboksilik asit anhidriti ile modifiye edilmiş kitin sırasıyla SAC, MAC ve BAC olarak simgelenirildi.



### **4.3.2. Kitin Türevleri İle İndigo Karmen ve Tripkan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Tek Nokta Deneysel Sonuçlar**

Modifiye edilmiş kitinlerden hangisinin indigo karmen boyarmaddesini daha fazla adsorpladığını bulmak için MAC, SAC ve BAC'den 0,3'er g alınıp 300 ppm başlangıç derişimli indigo karmeni boyarmaddesinin 50'şer mL'leri ile oda sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında dengeye varılmaya kadar çalkalandılar. Çalkalama sonunda elde edilen verilerden (Çizelge 24) BAC'nin indigo karmen boyarmaddesini MAC ve SAC'ye göre daha fazla adsorpladığı belirlendi.

Aynı işlem tripan mavisi için de yapıldı ve MAC'nin, BAC ve SAC'ye göre daha fazla tripan mavisi adsorpladığı belirlendi (Çizelge 24).

### **4.3.3. MAC ile Tripkan Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar**

Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için kinetik çalışma yapıldı. Bunun için 50'şer mL'lik rodajlı erlenlere 0,1'er g kitin bırakıldı. Kitinlerin üzerine 50'şer mL 200 ppm sabit derişimli tripan mavisi çözeltileri eklenerek sırasıyla 293 K ve 303 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızı ile belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalama sonunda elde edilen kinetik verilerden (Çizelge 25) (t-C) grafiği çizildi (Şekil 17).

### **4.3.4. BAC ile İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar**

Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için kinetik çalışma yapıldı. Bunun için 50'şer mL'lik rodajlı erlenlere 0,1'er g kitin bırakıldı. Kitinlerin üzerine 50'şer mL 300 ppm sabit derişimli indigo karmen çözeltileri eklenerek sırasıyla 298 K ve 308 K sıcaklıklarında ve 150 rpm çalkalama hızı ile belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalama sonunda elde edilen kinetik verilerden (Çizelge 33) (t-C) grafiği çizildi (Şekil 21).

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 5.1. Sulu Çözeltilerden Kitin Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 2 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda indigo karmenin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarında adsorplanmadan geriye kalan derişimleri içermektedir. Zamana karşı indigo karmenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 2’de verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 2’den görüldüğü gibi, indigo karmen yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla kitin ile indigo karmen arasındaki kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Çünkü kitinin yapısındaki –NH- grubu asidik ortamda pozitif yüklenir ve bu pozitif yük ile indigo karmenin yapısındaki –SO<sub>3</sub> grupları arasında elektrostatik bir etkileşme olmaktadır.

Çizelge 2’deki kinetik verilerin Lagergen denklemine (Denk. 1.23) ve Ho-McKay denklemine (Denklem 1.27) uygulanması ile sırasıyla Çizelge 3 ve Çizelge 4’teki değerler elde edildi. t değerlerine karşı log (q<sub>e</sub>-q) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 3 elde edildi. Şekil 3’teki doğruların eğimlerinden indigo karmenin farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads,1</sub>) belirlendi (Çizelge 5). t değerlerine karşı t/q değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile de Şekil 4 elde edildi. Şekil 4’teki doğruların eğimlerinden ise ikinci dereceden hız sabitleri (k<sub>ads,2</sub>) belirlendi (Çizelge 6). Kitin üzerinde indigo karmen adsorpsiyonu daha çok Ho-McKay denklemine uyduğundan dolayı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denklemine (Denklem 1.24) uygulanarak (Çizelge 7) Şekil 5 elde edildi. Şekil 5’teki doğrunun eğiminden, indigo karmenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 5281,97 J/mol olarak belirlendi.

Çizelge 2’deki deneysel verilerin Weber-Morris’irn gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili denklemine (Denklem 1.31) uygulanması ile Çizelge 9’daki değerler elde edildi. t<sup>1/2</sup> değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 6 elde edildi. Şekil 6’daki grafik üzerinde doğrusal kısımların eğimlerinden her bir sıcaklıktaki gözenek difüzyon hız sabitleri (k<sub>p</sub>) belirlendi (Çizelge 10). Çizelge 5 ve Çizelge 6’daki adsorpsiyon hız sabitlerinin ve Çizelge 10’daki gözenek difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık arttıkça artmaları, indigo karmenin sıcaklık arttıkça daha hızlı adsorplandığını yani adsorpsiyonun ısıalan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 11 sulu çözültiden farklı sıcaklıklardaki indigo karmenin adsorpsiyon izotermine ilişkin denge derişimleri ( $C_e$ ) ve adsorplanan miktarları ( $q_e$ ) içermektedir.  $C_e$  değerlerine karşı  $q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 7 elde edildi. Şekil 7'den görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça indigo karmen kitin üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Ayrıca her üç izoterm eğrisinin başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, kitin ile indigo karmen arasında kuvvetli bir kimyasal adsorpsiyonun olduğunu ifade etmektedir. Bu tip izoterm Giles tarafından yapılan izoterm sınıflandırılmasında H – tipi izoterm olarak belirtilmiştir.

Çizelge 12 sulu çözültiden farklı pH'larda indigo karmenin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarındaki adsorplanmadan geriye kalan derişimleri içermektedir. Zamana karşı indigo karmenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 8'de verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 8'den de görüldüğü gibi, asitlik arttığı zaman kitin üzerinde adsorplanan indigo karmen miktarı artmıştır. Çünkü asidik ortamda kitinin yapısındaki asetil bağlı amin grubu pozitif yüklenmekte ve asitlik arttıkça pozitif yüklenme artmaktadır. Pozitif yüklenmiş bu grup ile indigo karmen yapısındaki  $-SO_3Na$  grupları arasında elektrostatik etkileşme meydana gelir ve bu yüzden indigo karmen düşük pH'larda daha fazla adsorplanmıştır.

## **5.2. Sulu Çözültiden Kitin Üzerinde Tripan Mavisini Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi**

Çizelge 14 sulu çözültiden farklı sıcaklıklarda tripan mavisinin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarında adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı tripan mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 10'da verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 10'da görüldüğü gibi, tripan mavisini yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmaktadır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla kitinin yapısındaki fonksiyonel gruplar ile tripan mavisini fonksiyonel grupları arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu meydana gelen kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 14'teki kinetik verilerin Lagergen denklemine (Denklem 1.23) ve Ho-McKay denklemine (Denklem 1.27) uygulanması ile sırasıyla Çizel 15 ve Çizelge 16'daki değerler elde edildi.  $t$  değerlerine karşı  $\log(q_e - q)$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 11 ve  $t$  değerlerine karşı  $t/q$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile de Şekil 12 elde edildi. Şekil 11'deki doğruların eğimlerinden tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads,1}$ ) belirlendi (Çizelge 17). Şekil 12'deki

doğruların eğimlerinden ise tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads,2}$ ) belirlendi (Çizelge 18). Kitin üzerinde tripan mavisi adsorpsiyonu daha çok Ho–McKay denkleminin uyduğundan dolayı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminin (Denklemler 1.24) uygulanarak (Çizelge 19) Şekil 13 elde edildi. Şekil 13'teki doğrunun eğiminden tripan mavisinin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 8951,91 J/mol olarak belirlendi. Çizelge 14'teki deneysel verilerin Weber–Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklemler 1.31) uygulanması ile de Çizelge 20'deki değerler elde edildi.  $t^{1/2}$  değerlerine karşı  $q$  değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 14 elde edildi. Şekil 14'teki grafik üzerinde doğrusal kısımların eğimlerinden her bir sıcaklıktaki gözenek doğrusal kısımların eğimlerinden her bir sıcaklıktaki gözenek difüzyon hız sabitleri ( $k_p$ ) belirlendi (Çizelge 21). Çizelge 17 ve Çizelge 18'teki adsorpsiyon hız sabitlerinin ve Çizelge 21'deki gözenek difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık arttıkça artmaları tripan mavisinin sıcaklık arttıkça daha hızlı adsorplandığını yani adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 22 sulu çözülden farklı sıcaklıklardaki tripan mavisinin adsorpsiyon izotermine ilişkin denge derişimlerini ( $C_e$ ) ve adsorplanan miktarları ( $q_e$ ) içermektedir.  $C_e$  değerlerine karşı  $q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 15 elde edildi. Şekil 15'ten görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça tripan mavisi kitin üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Ayrıca her üç izoterm eğrisinin başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, kitin ile tripan mavisi arasında kuvvetli bir kimyasal adsorpsiyonun olduğunu ifade etmektedir. Bu tip izoterm Giles tarafından yapılan izoterm sınıflandırmasında H–tipi izoterm olarak belirtilmiştir.

Çizelge 23 sulu çözülden farklı pH'larda tripan mavisinin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarındaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı tripan mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 16'da verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 16'dan da görüldüğü gibi asitlik arttığı zaman kitin üzerinde adsorplanan tripan mavisi miktarı artmıştır. Çünkü asidik ortamda kitinin yapısındaki asetil bağlı amin grubu pozitif yüklenmekte ve asitlik arttıkça pozitif yüklenme artmaktadır. Pozitif yüklenmiş bu grup ile tripan mavisi yapısındaki  $-SO_3Na$  grupları arasında elektrostatik etkileşme meydana gelir ve bu yüzden tripan mavisi düşük pH'larda daha fazla adsorplanmıştır. Tripan mavisinin yapısında aynı zamanda  $-NH_2$  ve  $-OH$  grupları da vardır. Bu gruplar amfoter

özelliğinden dolayı sulu ortamda pozitif yüklenirler.  $\left(-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \text{ ve } -\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2\right)$ . Bu durum kitin üzerinde tripan mavisinin adsorplanmasını zorlaştırmaktadır. Nitekim pH 8’de kitin üzerinde indigo karmenin az da olsa adsorplandığı görüldü (Şekil 8) fakat tripan mavisi pH 8’de kitin üzerinde adsorplanmadığından dolayı pH 8 yerine pH 5’te çalışıldı.

### 5.3. Sulu Çözeltiden MAC Üzerinde Tripan Mavisini Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 25 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda tripan mavisinin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarında adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı tripan mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 17’de verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 17’den görüldüğü gibi, tripan mavisi düşük sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla MAC ile tripan mavisi arasındaki fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 25’teki kinetik verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 1.23) ve Ho–McKay denkleminde (Denklem 1.27) uygulanması ile sırasıyla Çizelge 26 ve Çizelge 27’deki değerler elde edildi. t değerlerine karşı  $\log(q_e - q)$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile de Şekil 18 elde edildi. Şekil 18’deki doğruların eğimlerinden tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{\text{ads},1}$ ) belirlendi. t değerlerine karşı t/q değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 19 elde edildi. Şekil 19’daki doğruların eğimlerinden ise tripan mavisinin farklı sıcaklıklardaki ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{\text{ads},2}$ ) belirlendi. Çizelge 25’teki verilerin Weber – Morris’in gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili denkleminde (Denklem 1.31) uygulaması ile Çizelge 30’deki değerler elde edildi.  $t^{1/2}$  değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 20 elde edildi. Şekil 20’deki grafik üzerinde doğrusal kısımların eğimlerinden her bir sıcaklıktaki gözenek difüzyon hız sabitleri ( $k_p$ ) belirlendi (Çizelge 31). Çizelge 26 ve Çizelge 27’deki hız sabitlerinin ve Çizelge 31’deki gözenek difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık düştükçe artmaları, tripan mavisinin sıcaklık düştükçe daha hızlı adsorplandığını, yani adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

#### 5.4. Sulu Çözeltiden BAC Üzerinde İndigo Karmen Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 32 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda indigo karmenin adsorpsiyonu sırasında çeşitli zaman aralıklarında adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı indigo karmenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 21’de verilen kinetik eğriler elde edildi. Şekil 21’den görüldüğü gibi, indigo karmen düşük sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla BAC ile indigo karmen arasındaki fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 32’deki kinetik verilerin Lagergren denklemine (Denklem 1.23) ve Ho–McKay denklemine (Denklem 1.27) uygulaması ile sırasıyla Çizelge 33 ve Çizelge 34’teki değerler elde edildi.  $t$  değerlerine karşı  $\log (q_e - q)$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 22 elde edildi. Şekil 22’deki doğruların eğimlerinden indigo karmenin farklı sıcaklıklardaki birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads,1}$ ) belirlendi (Çizelge 35).  $t$  değerlerine karşı  $t/q$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile de Şekil 23 elde edildi. Şekil 23’teki doğruların eğimlerinden indigo karmenin farklı sıcaklıklardaki ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{ads,2}$ ) belirlendi (Çizelge 36).

Çizelge 32’deki verilerin Weber–Morris’in gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili denklemine (Denklem 1.31) uygulanması ile Çizelge 37’deki değerler elde edildi.  $t^{1/2}$  değerlerine karşı  $q$  değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 24 elde edildi. Şekil 24’teki grafik üzerinde doğrusal kısımların eğimlerinden her bir sıcaklıktaki gözenek difüzyon hız sabitleri ( $k_p$ ) belirlendi. Çizelge 35 ve Çizelge 36’daki adsorpsiyon hız sabitlerinin ve Çizelge 38’deki gözenek difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık düştükçe artmaları, indigo karmenin sıcaklık düştükçe daha hızla adsorplandığını, yani adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 1:** İndigo karmenin çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	C (mg/L)
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 indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
7	287,50	7	277,57	7	166,00
15	272,78	15	266,00	15	156,67
30	260,00	30	256,00	30	144,00
60	251,00	60	249,25	60	130,00
120	245,18	120	242,59	120	112,67
180	241,31	180	236,25	180	100,67
240	237,00	240	232,50	240	96,72
300	234,24	300	229,47	300	88,00
360	231,24	360	226,50	360	82,16
420	231,83	420	222,77	420	79,42
480	229,50	480	223,90	480	75,33
540	226,06	540	221,87	540	72,00
600	228,50	600	219,75	600	68,67
660	228,37	660	218,18	660	63,54
720	228,51	720	217,50	720	65,42
780	226,93	780	217,00	780	62,00
840	227,42	840	215,28	840	59,33
900	225,62	900	215,50	900	55,07
960	227,63	960	215,50	960	55,21

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

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)
7	1,6180	7	1,7329	7	2,0589
15	1,5974	15	1,7118	15	2,0335
30	1,5589	30	1,6722	30	1,9858
60	1,4817	60	1,5930	60	1,8904
120	1,3275	120	1,4346		
180	1,1732	180	1,2762		
240	1,0189				
300	0,8647				
360	0,7104				
420	0,5561				
480	0,4019				

**Çizelge 4:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )
7	0,5156	7	0,3938	7	0,0763
15	0,6252	15	0,4914	15	0,1141
30	0,8307	30	0,6744	30	0,1849
60	1,2417	60	1,0404	60	0,3265
120	2,0637	120	1,7724	120	0,6097
180	2,8857	180	2,5044	180	0,8929
240	3,7077	240	3,2364	240	1,1761
300	4,5297	300	3,9684	300	1,4593
360	5,3517	360	4,7004		
420	6,1737	420	5,4324		
480	6,9957	480	6,1644		
		540	6,8964		
		600	7,6284		
		660	8,3604		
		720	9,0924		



**Çizelge 5:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,1} \cdot 10^3 (\text{dak}^{-1})$
293	5,92
313	6,08
333	7,33

**Çizelge 6:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho–McKay hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,2} \cdot 10^3 (\text{g/mg dak})$
293	4,47
313	4,82
333	5,14

**Çizelge 7:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \cdot 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\log k_{ads,2}$
3,41	-3,3497
3,19	-3,3170
3,00	-3,2890

**Çizelge 8:** Sulu çözeltilerden indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin  $E_a$  değerleri

$E_a (\text{J/mol})$	
İndigo karmen	Tripan mavisi
5281,97	8951,91

**Çizelge 9:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)
2,65	6,25	2,65	11,22	2,65	67,00
3,87	13,61	3,87	17,00	3,87	71,67
5,48	20,00	5,48	22,00	5,48	78,00
7,75	24,50	7,75	25,38	7,75	85,00
10,95	27,41	10,95	28,70	10,95	93,67
13,42	29,35	13,42	31,88	13,42	99,67
15,49	31,50	15,49	33,75	15,49	101,67
17,32	32,88	17,32	35,26	17,32	106,00
18,97	34,38	18,97	36,75	18,97	108,92
20,49	34,18	20,49	38,61	20,49	110,29
21,91	35,25	21,91	38,05	21,91	112,33
		23,24	39,07	23,24	114,00
		24,50	40,13	24,50	115,67
		25,69	40,91	25,69	118,23
		26,83	41,25	26,83	117,29

**Çizelge 10:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p$ (mg/g dak <sup>1/2</sup> )
293	0,8684
313	1,0263
333	1,5000

**Çizelge 11:** İndigo karmen adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

293 K		313 K		333 K	
$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
4,94	4,89	11,42	6,99	7,36	3,34
8,00	6,25	19,92	9,22	10,32	4,80
19,79	7,26	41,67	10,67	20,74	6,20
40,00	9,58	78,74	14,73	32,38	8,03
59,92	11,84	99,82	15,83	45,85	11,23
77,70	13,54	122,80	16,56	68,28	13,80
110,62	15,42	158,66	21,16	89,79	20,16
147,06	17,50	208,85	25,00	121,87	26,04
201,10	20,83	261,77	27,67	154,88	35,73
259,79	23,50	342,49	28,38	171,64	62,77
327,51	24,38	413,41	28,19	258,69	63,43
403,62	25,00	507,03	31,50	281,21	98,40
509,73	26,73	618,74	32,00	335,01	130,35
616,66	28,91	716,36	33,86	442,95	145,73
726,22	33,21	829,85	37,00	491,55	163,38
865,46	38,33	780,00	43,99	556,38	227,72
988,32	42,57	908,34	44,03	570,00	292,00
1126,66	45,32	1031,62	54,33	665,92	351,80
		1201,76	61,62	707,76	445,61

**Çizelge 12:** Sulu çözeltilerden indigo karmen adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.

pH : 6		pH : 7		pH : 8	
t (dak)	C(mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
7	259,65	7	273,78	7	282,10
15	208,01	15	260,41	15	273,00
30	203,26	30	242,70	30	268,96
60	198,67	60	235,00	60	262,74
120	190,57	120	229,74	120	257,80
180	186,71	180	225,91	180	253,40
240	180,80	240	221,50	240	250,60
300	186,71	300	217,83	300	249,00
360	172,38	360	216,75	360	247,40
420	169,89	420	216,19	420	247,86
480	175,93	480	215,75	480	247,00
540	167,30	540	214,87	540	247,00
600	167,87	600	216,75	600	247,57
660	163,14	660	215,12	660	246,60
720	162,00	720	216,99	720	246,60
780	162,00	780	216,27	780	246,13
840	162,43	840	216,59	840	247,00
900	162,82	900	215,00	900	247,00
960	163,10	960	215,75	960	247,00

**Çizelge 13:** Tripan mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	C (mg/L)
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 14:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
7	193,83	7	192,41	7	191,42
15	191,22	15	188,50	15	187,59
30	189,24	30	186,46	30	182,83
60	185,73	60	176,08	60	176,29
120	183,12	120	172,39	120	169,37
180	179,78	180	169,83	180	166,21
240	178,25	240	165,09	240	161,36
300	175,83	300	163,00	300	159,16
360	173,97	360	161,76	360	157,89
420	173,20	420	158,83	420	155,18
480	171,43	480	157,00	480	154,14
540	169,77	540	155,67	540	151,67
600	169,07	600	153,25	600	149,19
660	168,12	660	153,33	660	149,00
720	167,71	720	152,58	720	149,28
780	167,32	780	153,12	780	149,24
840	166,15	840	152,67	840	148,33
900	167,24	900	153,33	900	148,33
960	166,23	960	152,26	960	149,34

**Çizelge 15:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log(q <sub>e</sub> -q)
7	1,3998	7	1,5623	7	1,5795
15	1,3865	15	1,5485	15	1,5652
30	1,3616	30	1,5227	30	1,5385
60	1,3118	60	1,4712	60	1,4850
120	1,2121	120	1,3681	120	1,3779
180	1,1125	180	1,2649	180	1,2709
240	1,0129	240	1,1618	240	1,1638
300	0,9133	300	1,0587	300	1,0568
360	0,8136	360	0,9556	360	0,9498
420	0,7140	420	0,8524	420	0,8427
480	0,6144	480	0,7493	480	0,7357
540	0,5147	540	0,6459	540	0,6286
600	0,4151	600	0,5431		

**Çizelge 16:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak g mg <sup>-1</sup> )
7	2,6781	7	1,3558	7	1,0987
15	2,9186	15	1,5406	15	1,2803
30	3,3695	30	1,8871	30	1,6208
60	4,2713	60	2,5801	60	2,3018
120	6,0749	120	3,9661	120	3,6638
180	7,8785	180	5,3521	180	5,0258
240	9,6821	240	6,7381	240	6,3878
300	11,4857	300	8,1241	300	7,7498
360	13,2893	360	9,5101		
420	15,0929	420	10,8961		
480	16,8965				
540	18,7001				
600	20,5037				

**Çizelge 17:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

T(K)	$k_{ads,1} \cdot 10^3 (\text{dak}^{-1})$
293	3,82
313	3,96
333	4,11

**Çizelge 18:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

T(K)	$k_{ads,2} \cdot 10^4 (\text{g/mg dak})$
293	3,66
313	4,46
333	5,47

**Çizelge 19:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 (\text{K}^{-1})$	$\log k_{ads,2}$
3,41	-3,4365
3,19	-3,3507
3,0	-3,2620

**Çizelge 20:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Morris'in gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q(mg/g)
2,65	3,08	2,65	3,79	2,65	4,29
3,87	4,39	3,87	5,75	3,87	6,21
5,48	5,38	5,48	6,77	5,48	8,59
7,75	7,14	7,75	11,81	7,75	11,86
10,95	8,44	10,95	13,81	10,95	15,36
13,42	10,11	13,42	15,08	13,42	16,90
15,49	10,88	15,49	17,45	15,49	19,32
17,32	12,08	17,32	18,50	17,32	20,32
18,97	13,02	18,97	19,12	18,97	21,06
20,49	13,40	20,49	20,58	20,49	22,41
21,91	14,29	21,91	21,50	21,91	22,93
23,24	15,12	23,24	22,17	23,24	24,17
24,50	15,47	24,50	23,37		

**Çizelge 21:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p$ (mg/g dak <sup>1/2</sup> )
293	0,5652
313	0,7064
333	0,7500



**Çizelge 22:** Tripan maviusi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

293 K		313 K		333 K	
$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
0,67	2,27	0,99	3,17	0,22	4,17
1,96	4,56	1,78	5,83	0,91	6,32
4,72	6,04	4,95	8,00	1,43	7,96
9,89	6,83	7,58	10,01	4,24	11,30
16,33	8,00	13,04	11,84	8,55	13,67
22,17	8,83	13,22	12,20	12,80	16,80
28,70	9,67	29,07	14,23	18,70	18,66
38,97	10,46	37,51	15,82	25,27	20,98
47,94	11,50	46,61	17,15	37,44	21,53
61,23	13,09	55,11	18,67	47,46	23,23
70,95	13,50	67,69	20,10	57,96	24,17
85,77	14,75	81,71	21,91	72,33	25,83
92,67	15,33	98,66	23,92	91,56	27,67
111,24	17,28	109,24	25,69	100,49	28,83
128,12	18,00			129,66	30,83
				147,77	32,33

**Çizelge 23:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.

pH: 5		pH: 6		pH: 7	
t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
7	189,28	7	196,90	7	199,67
15	183,20	15	195,00	15	199,40
30	150,96	30	192,90	30	198,56
60	145,02	60	189,40	60	197,85
120	141,20	120	184,50	120	196,20
180	138,78	180	181,33	180	195,00
240	134,26	240	179,00	240	194,00
300	130,00	300	176,82	300	193,26
360	127,00	360	175,10	360	192,40
420	125,00	420	173,20	420	191,78
480	122,50	480	172,80	480	191,53
540	120,42	540	172,10	540	191,47
600	116,88	600	171,60	600	191,40
660	115,00	660	171,50	660	191,30
720	112,29	720	171,40	720	191,36
780	113,00	780	171,60	780	191,33
840	113,19	840	171,40	840	191,33
900	112,34	900	171,40	900	191,34
960	111,88	960	171,45	960	191,31

**Çizelge 24:** Sulu çözeltiden modifiye edilmiş kitinlerle indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin tek nokta sonuçları

C <sub>a</sub> (mg/L)					
İndigo Karmen			Tripan Mavisi		
BAC	MAC	SAC	BAC	MAC	SAC
93,98	25,76	59,38	30,92	88,57	46,73

**Çizelge 25:** Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

293 K		303 K	
t (dak)	C(mg/L)	t (dak)	C(mg/L)
7	194,36	7	198,02
15	193,04	15	196,99
30	191,47	30	195,99
60	189,30	60	194,35
120	186,00	120	193,70
180	185,85	180	193,68
240	185,10	240	193,66
300	184,60	300	193,65
360	184,27	360	193,70
420	184,00	420	193,60
480	184,00	480	193,50
540	184,10	540	193,70
600	183,93	600	193,60
660	184,00	660	193,71
720	184,00	720	193,71

**Çizelge 26:** Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		303 K	
t (dak)	log (q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log (q <sub>e</sub> -q)
7	1,0153	7	0,7006
15	0,9561	15	0,6010
30	0,8733	30	0,4764
60	0,7243	60	0,1303
120	0,3010		
180	0,2672		
240	0,0414		

**Çizelge 27:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denklemine değerlendirilmesi.

293 K		303 K	
t (dak)	t/q (dak/g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak/g mg <sup>-1</sup> )
7	1,8399	7	3,6940
15	2,3311	15	4,8228
30	3,3331	30	6,9393
60	5,2561	60	11,1723
120	8,7781		
180	12,4621		
240	16,1431		

**Çizelge 28:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

T (K)	k <sub>ads,1</sub> (dak <sup>-1</sup> )
293	0,0659
303	0,0235

**Çizelge 29:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

T (K)	k <sub>ads,2</sub> 10 <sup>3</sup> (g/mg dak)
293	7,3516
303	2,6735

**Çizelge 30:** Sulu çözülden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber – Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denklemlerinde değerlendirilmesi

293 K		303 K	
$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg/g)
2,6458	2,8207	2,6458	0,9908
3,8730	3,4811	3,8730	1,5049
5,4772	4,2649	5,4772	2,0026
7,7460	5,3500	7,7460	2,8250
10,9545	7,0000	10,9545	3,1500
13,4164	7,0750	13,4164	3,1616
15,4919	7,4500	15,4919	3,1708
17,3205	7,7000	17,3205	3,1774
18,9737	7,8662	18,9737	3,2000
20,4939	8,0000	20,4939	3,2500
21,9089	8,0000	21,9089	3,2500
23,2379	7,9597		
24,4949	8,0001		

**Çizelge 31:** Sulu çözülden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p$ (mg/g dak <sup>1/2</sup> )
293	0,4783
303	0,3575

**Çizelge 32:** Sulu çözülden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

298 K		308 K	
t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
7	288,77	7	294,13
15	277,49	15	292,21
30	271,30	30	287,15
60	263,40	60	284,42
120	255,40	120	280,65
180	250,60	180	278,52
240	247,48	240	276,89
300	247,00	300	273,40
360	246,89	360	272,00
420	246,30	420	274,40
480	246,30	480	269,01
540	246,30	540	269,00
600	246,30	600	270,73
660	246,30	660	268,87
720	246,30	720	268,55

**Çizelge 33:** Sulu çözülden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

298 K		308 K	
t (dak)	log (q <sub>e</sub> -q)	t (dak)	log (q <sub>e</sub> -q)
7	1,5670	7	1,4184
15	1,5240	15	1,3827
30	1,4433	30	1,3158
60	1,2819	60	1,1820
120	0,9591		
180	0,6363		

**Çizelge 34:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho – Mc Kay denkleminde değerlendirilmesi

293 K		308 K	
t (dak)	t/q (dak/g mg <sup>-1</sup> )	t (dak)	t/q (dak/g mg <sup>-1</sup> )
7	0,6231	7	1,1923
15	0,6664	15	1,9524
30	1,0454	30	2,3345
60	1,6393	60	3,8507
120	2,6906		
180	3,6437		

**Çizelge 35:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

T (K)	k <sub>ads,1</sub> (dak <sup>-1</sup> )
298	0,0124
308	0,0103

**Çizelge 36:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

T (K)	k <sub>ads,2</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mg dak)
298	7,26
308	9,57

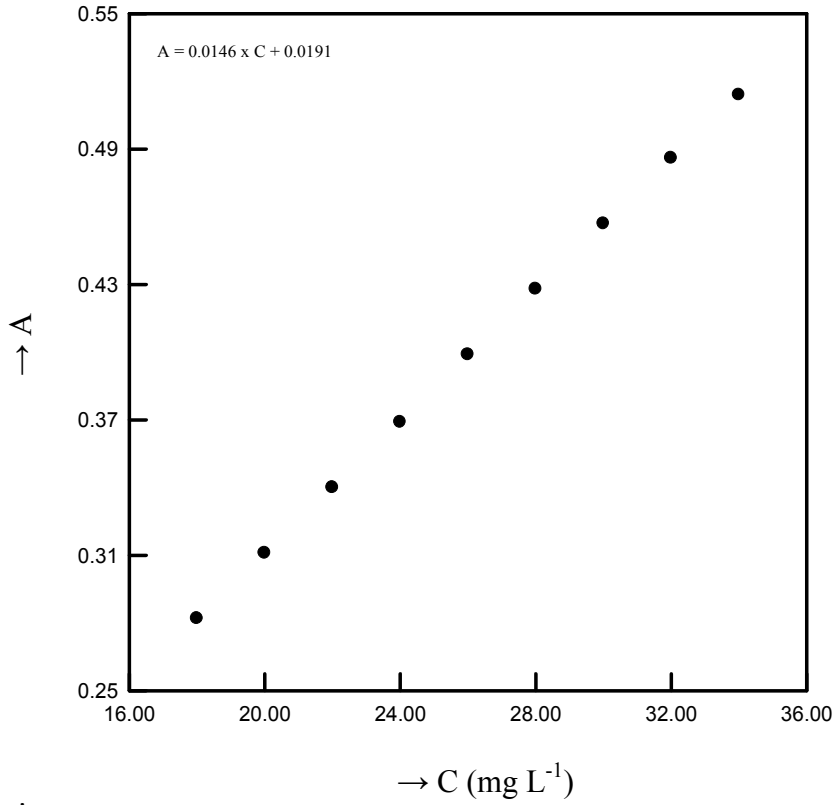
**Çizelge 37:** Sulu çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki verilerin Weber–Morris’in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		303 K	
$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg/g)	$t^{1/2}$ (dak <sup>1/2</sup> )	q (mg/g)
2,6458	5,6169	2,6458	2,9355
3,8730	11,2548	3,8730	3,8954
5,4772	14,3492	5,4772	6,4253
7,7460	18,3000	7,7460	7,7907
10,9545	22,3000	10,9545	9,6742
13,4164	24,7000	13,4164	10,7428
15,4919	26,2579	15,4919	11,5546
17,3205	26,5000	17,3205	13,3000
18,9737	26,5541	18,9737	14,0000
20,4939	26,8502	20,4939	14,8000
21,9089	26,8502	21,9089	15,4933
23,2379	26,8502	23,2379	15,5000
24,4949	26,8502	24,4949	15,5000

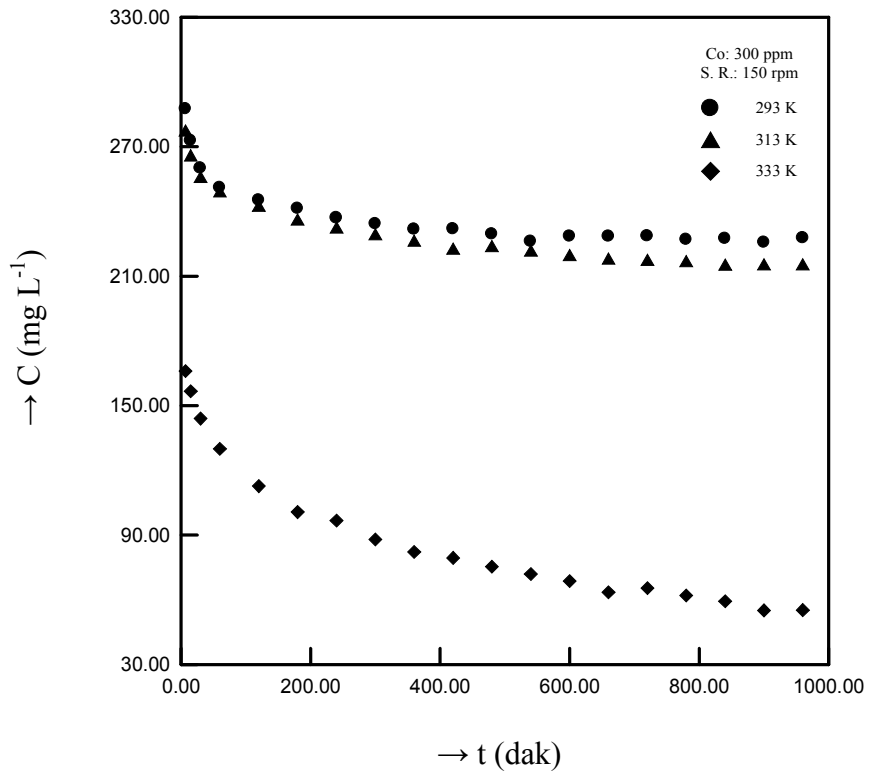
**Çizelge 38:** Sulu Çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin gözenek adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p$ (mg/g dak <sup>1/2</sup> )
298	1,5783
308	0,5455

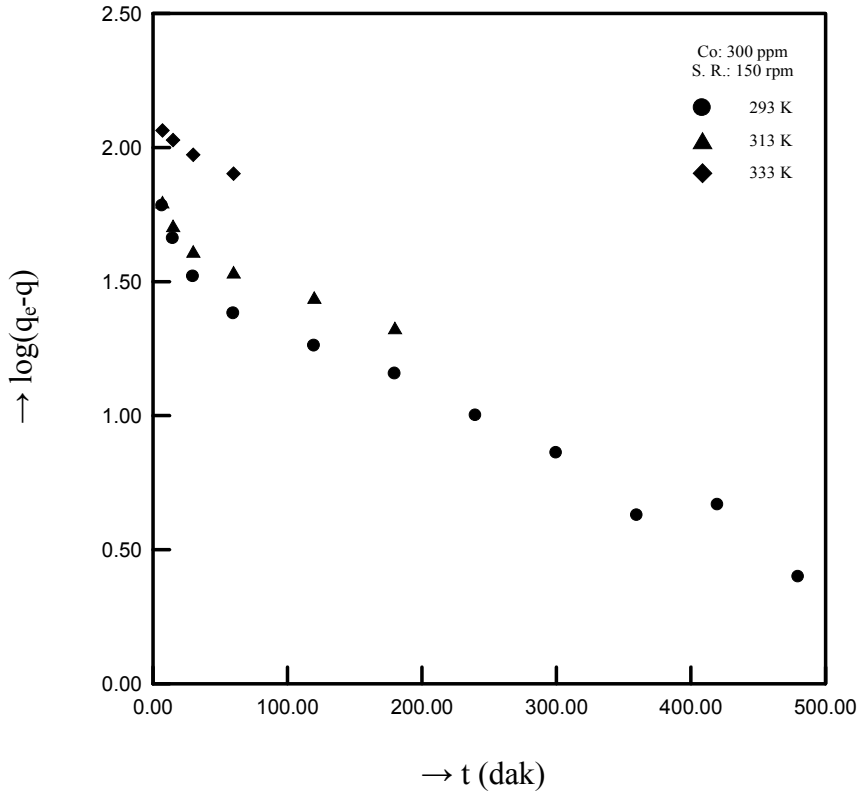




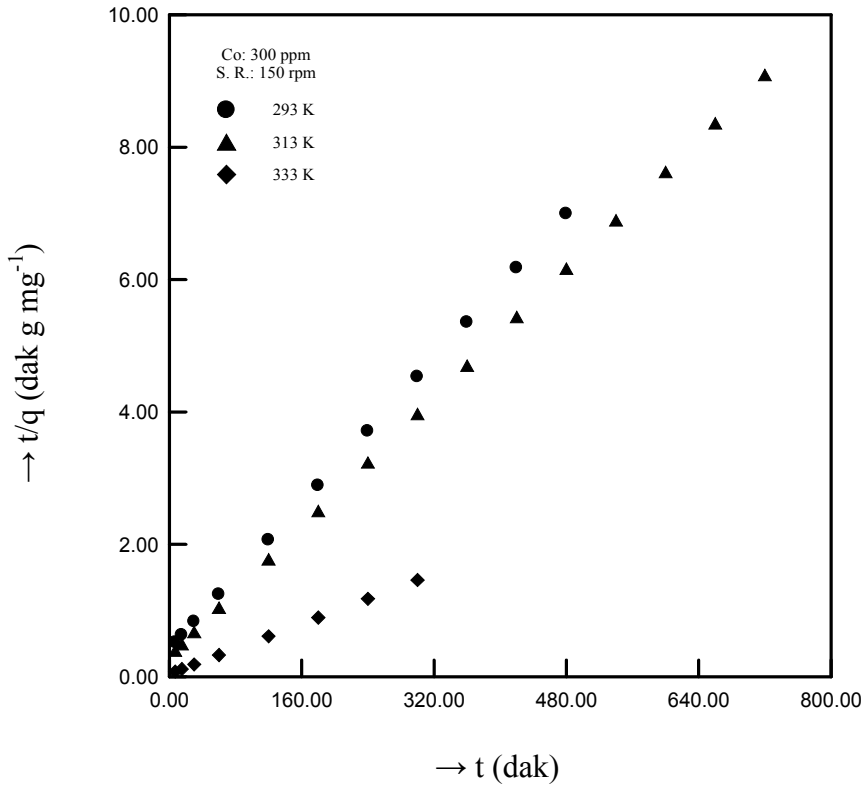
Şekil 1. İndigo karmene ilişkin çalışma eğrisi.



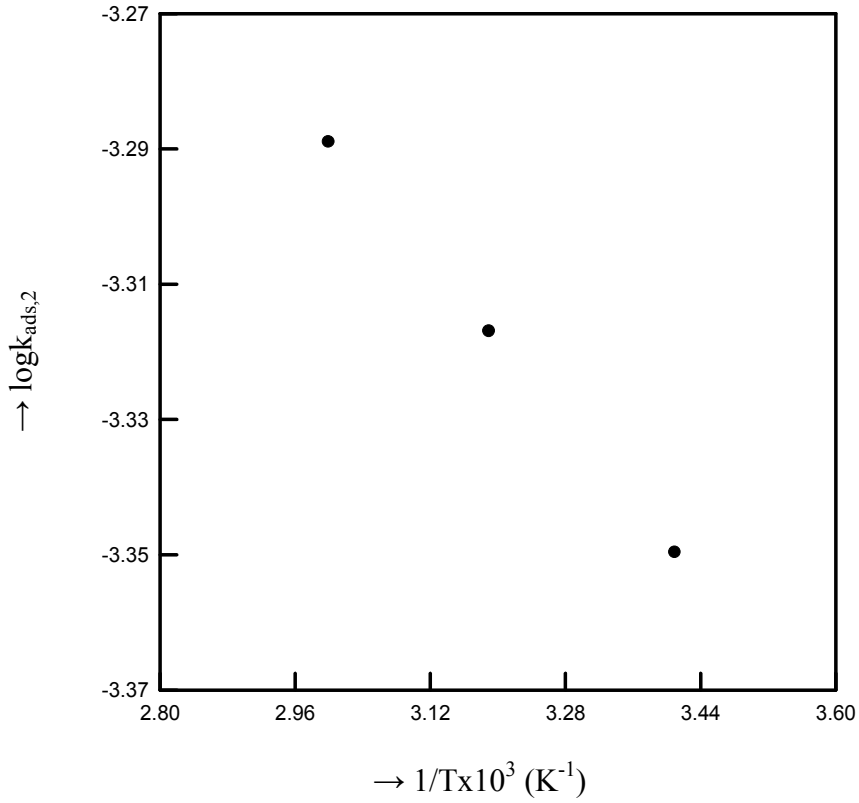
Şekil 2. Sulu çözeltilerden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



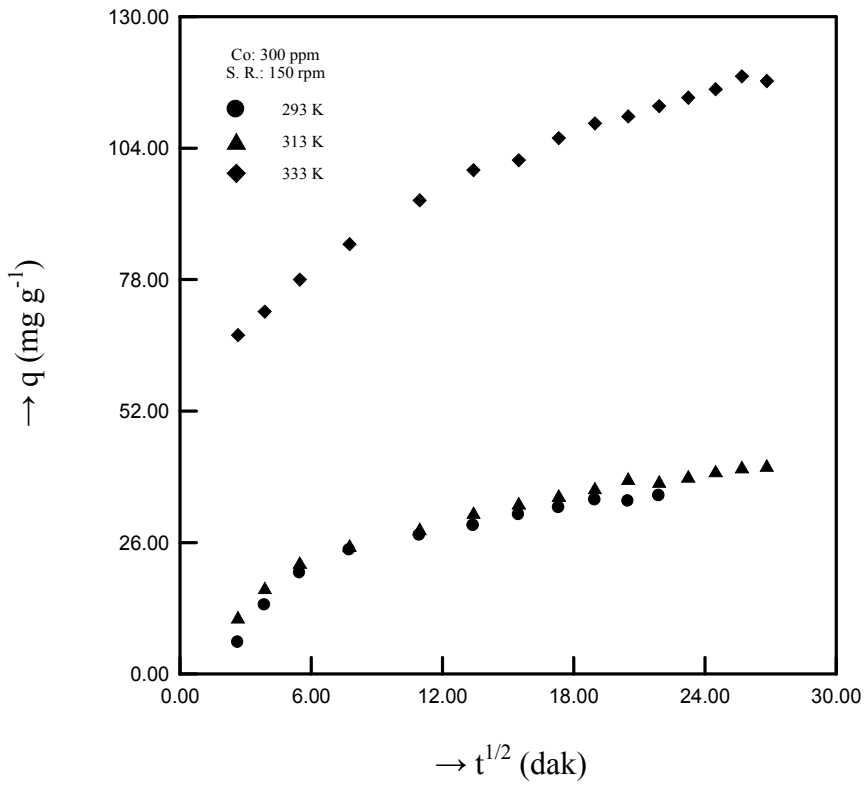
Şekil 3. Sulu çözeltiden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



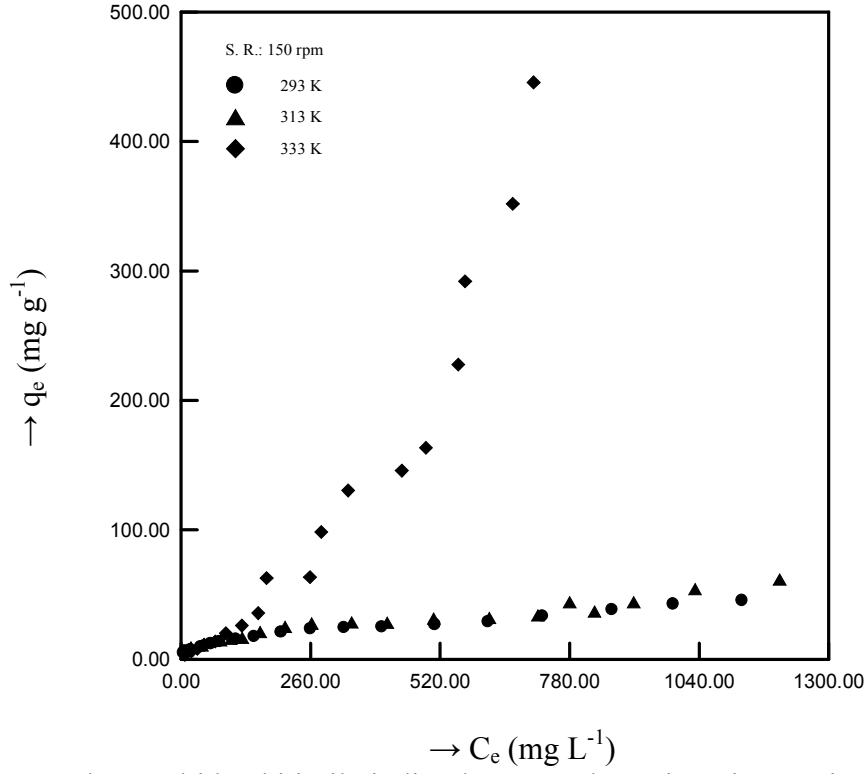
Şekil 4. Sulu çözeltiden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



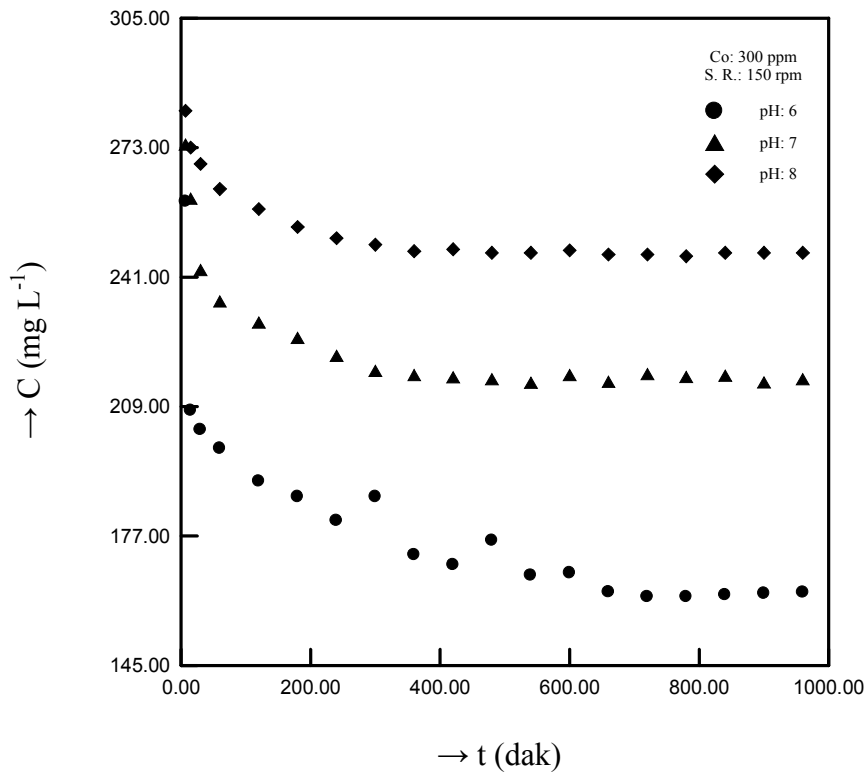
Şekil 5. Sulu çözeltilerden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



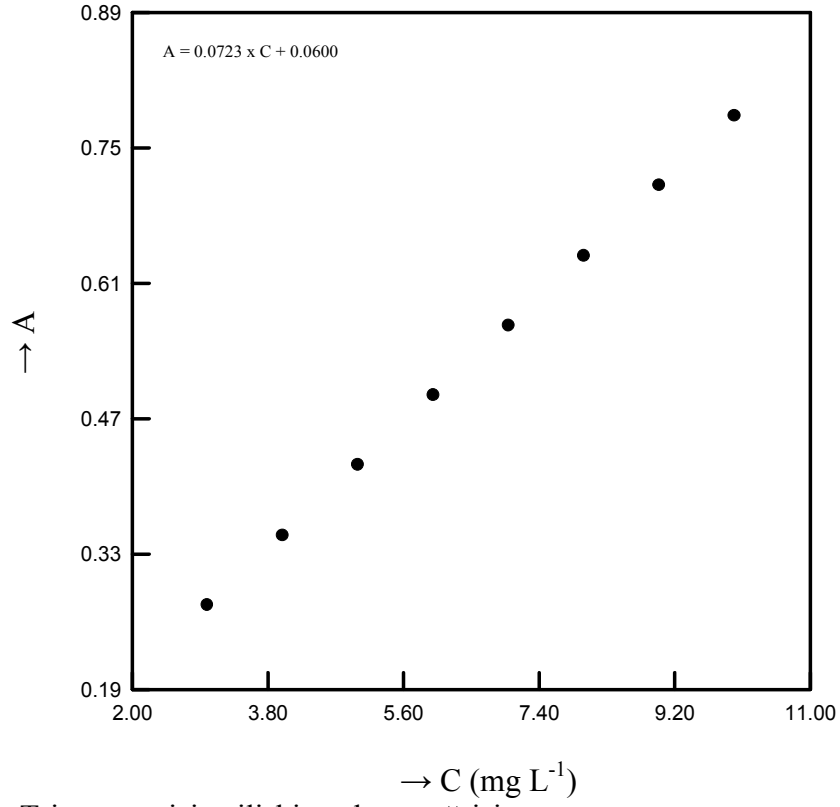
Şekil 6. Sulu çözeltilerden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



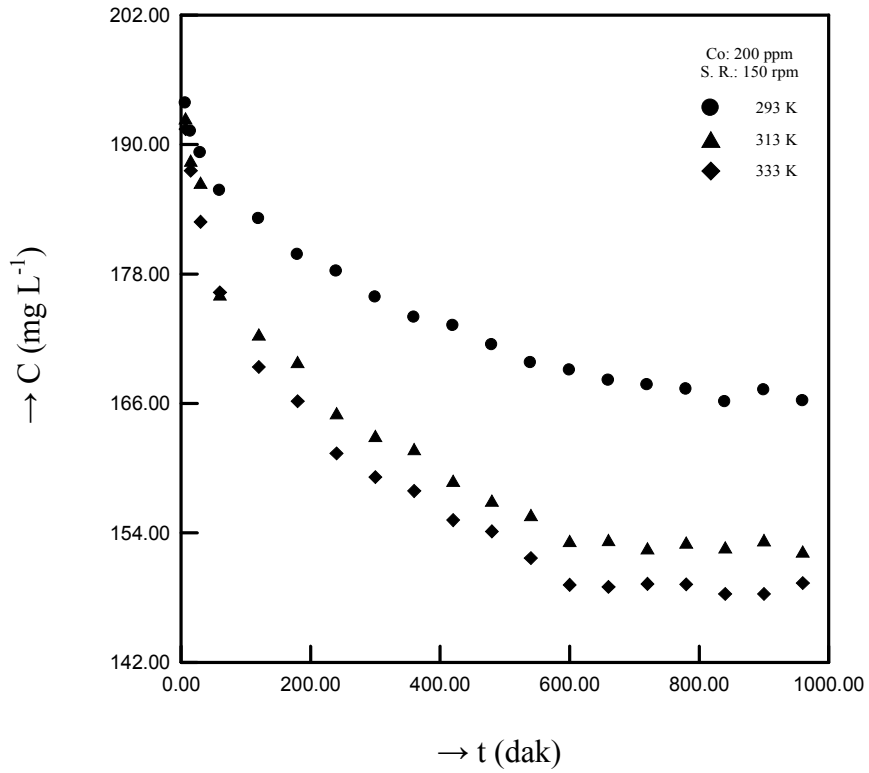
Şekil 7. Sulu çözeltiden kitin ile indigo karmen adsorpsiyon izotermleri üzerinde sıcaklığın etkisi.



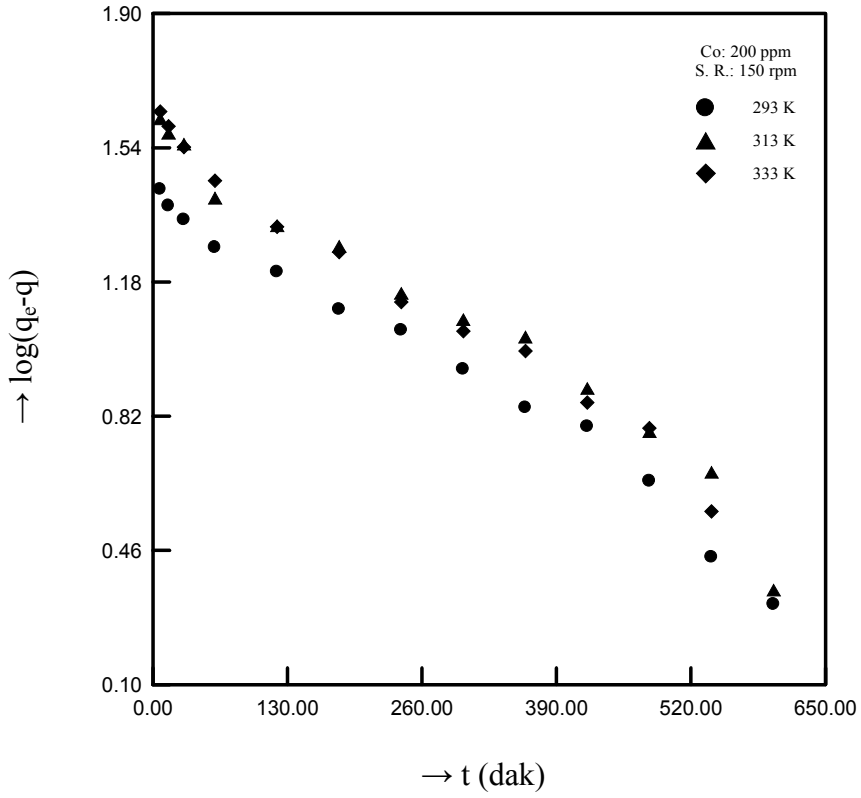
Şekil 8. Sulu çözeltiden kitin ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.



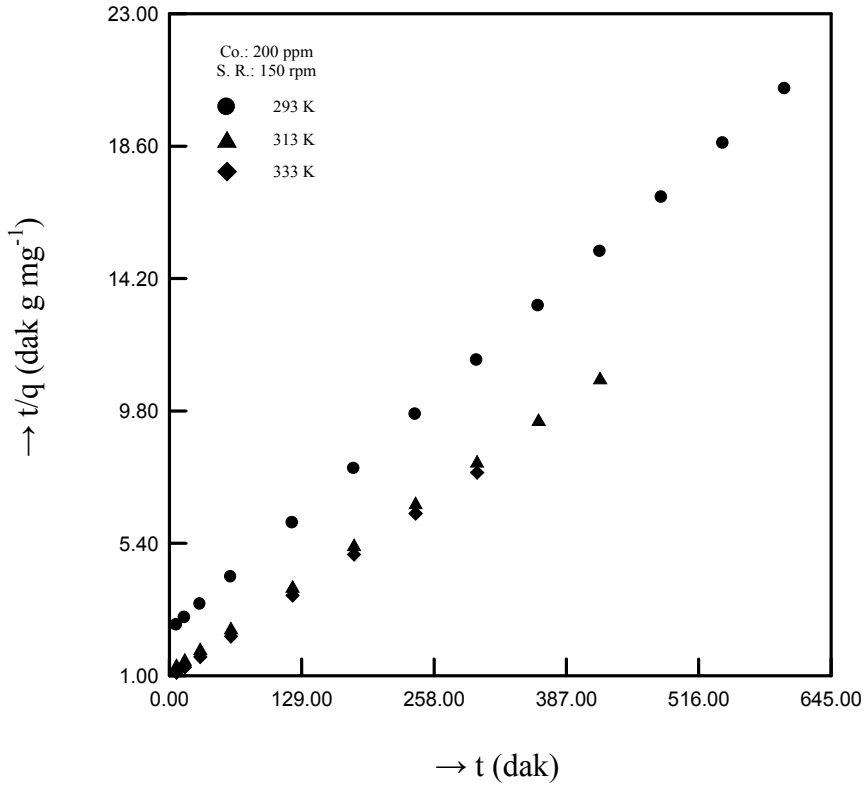
Şekil 9. Tripan mavisine ilişkin çalışma eğrisi.



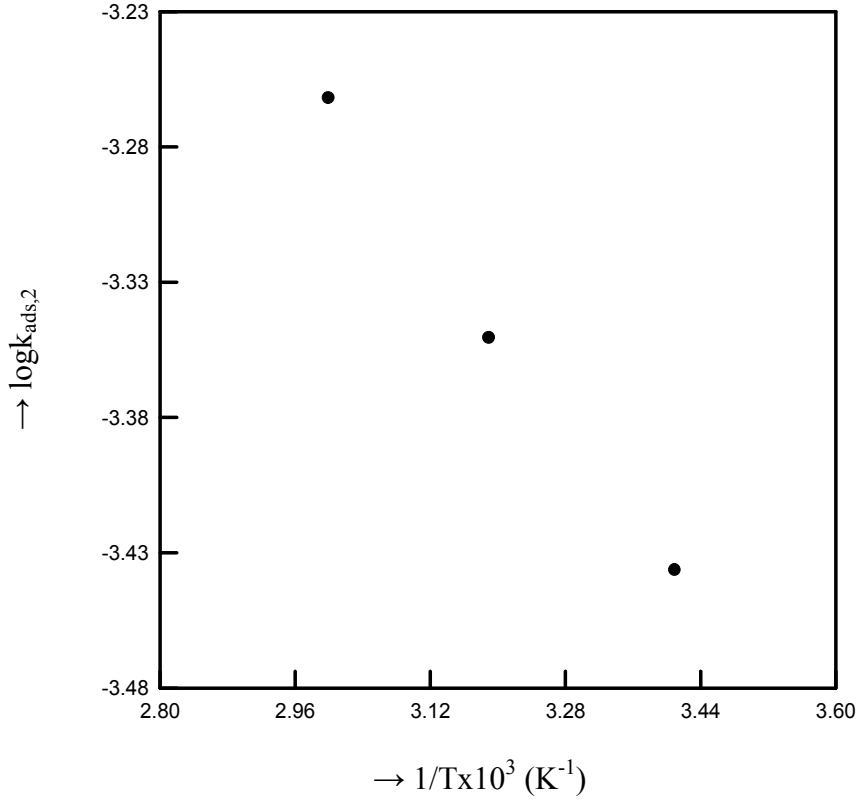
Şekil 10. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



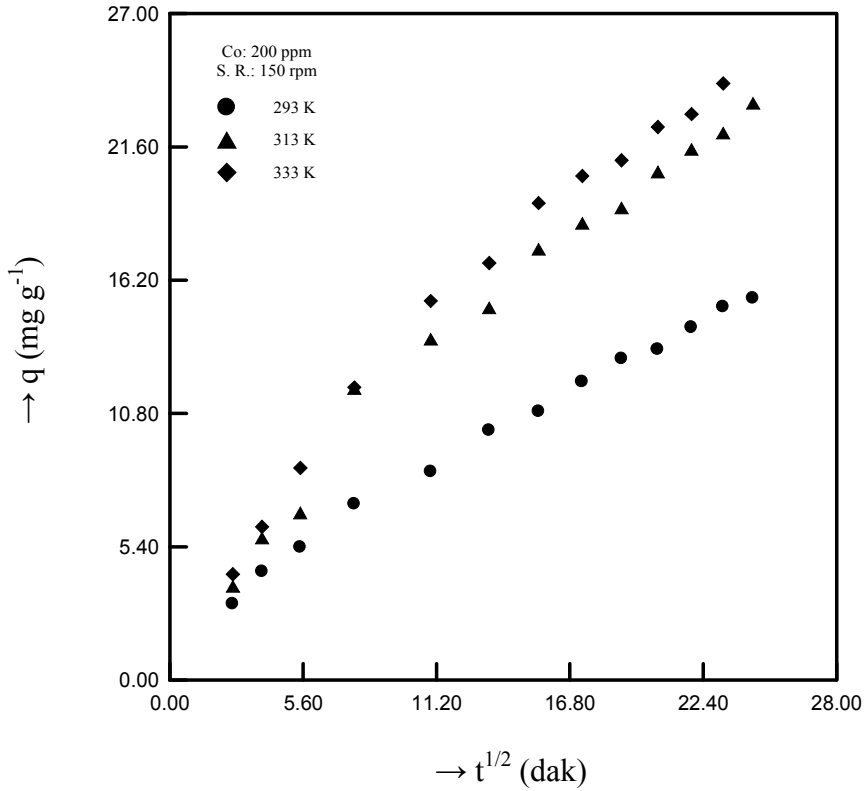
Şekil 11. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



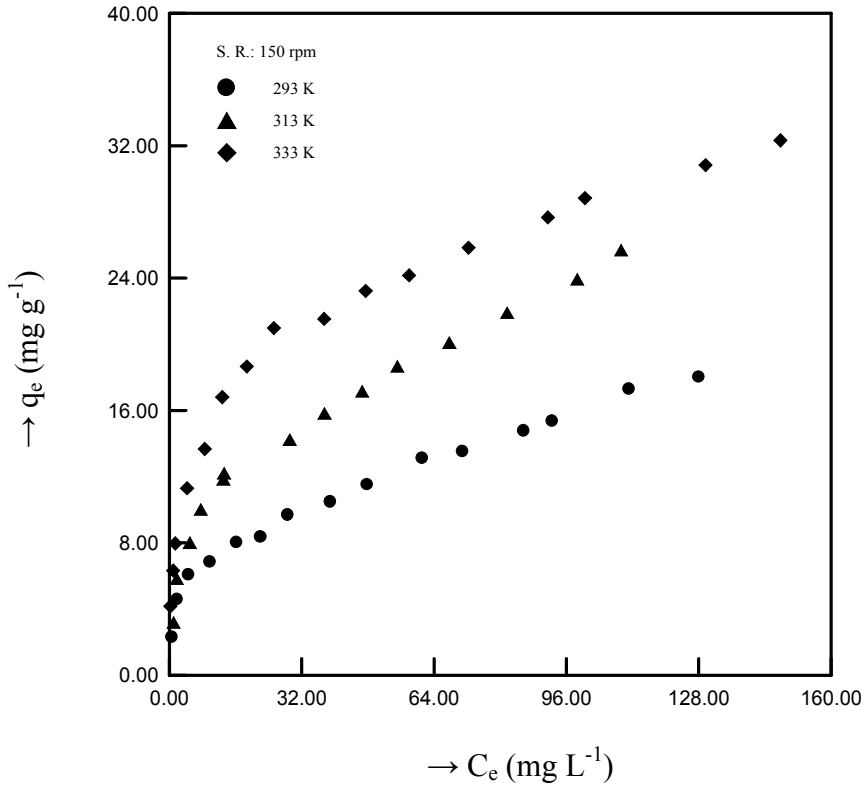
Şekil 12. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



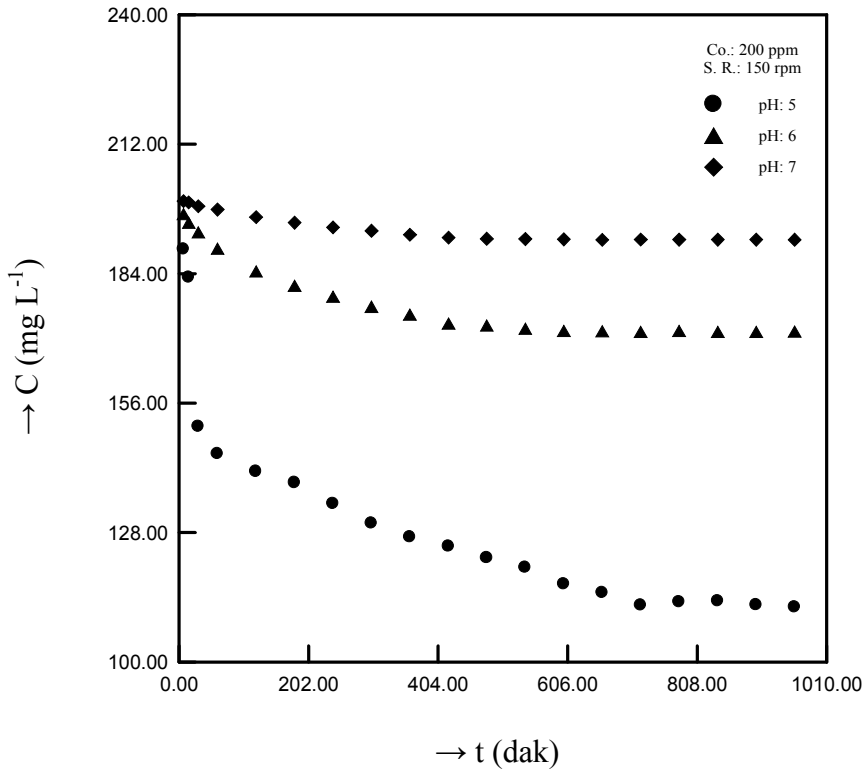
Şekil 13. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



Şekil 14. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.

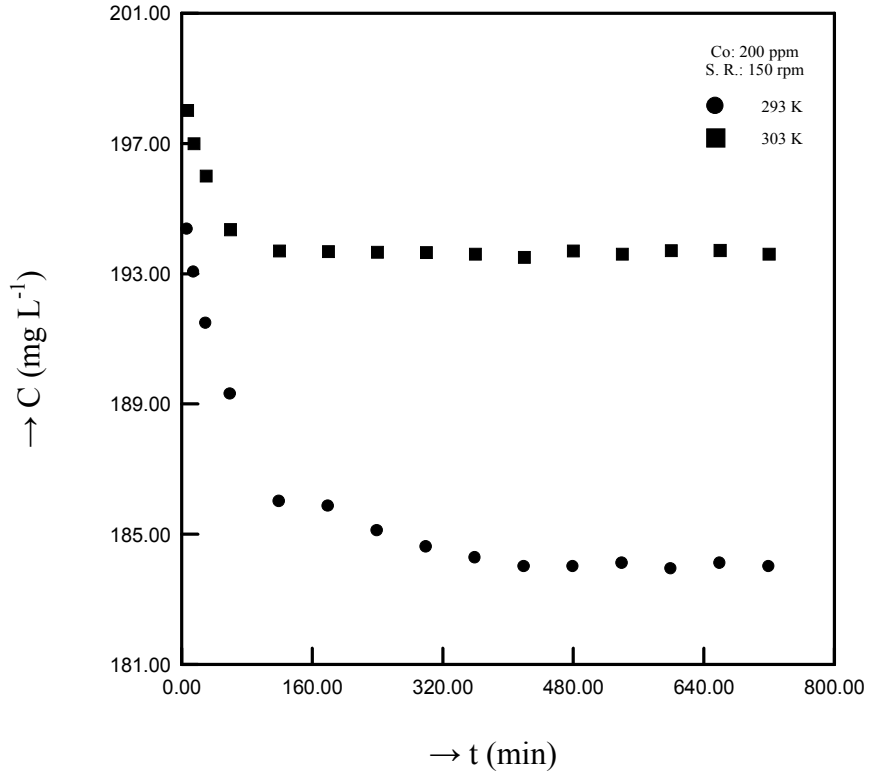


Şekil 15. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.

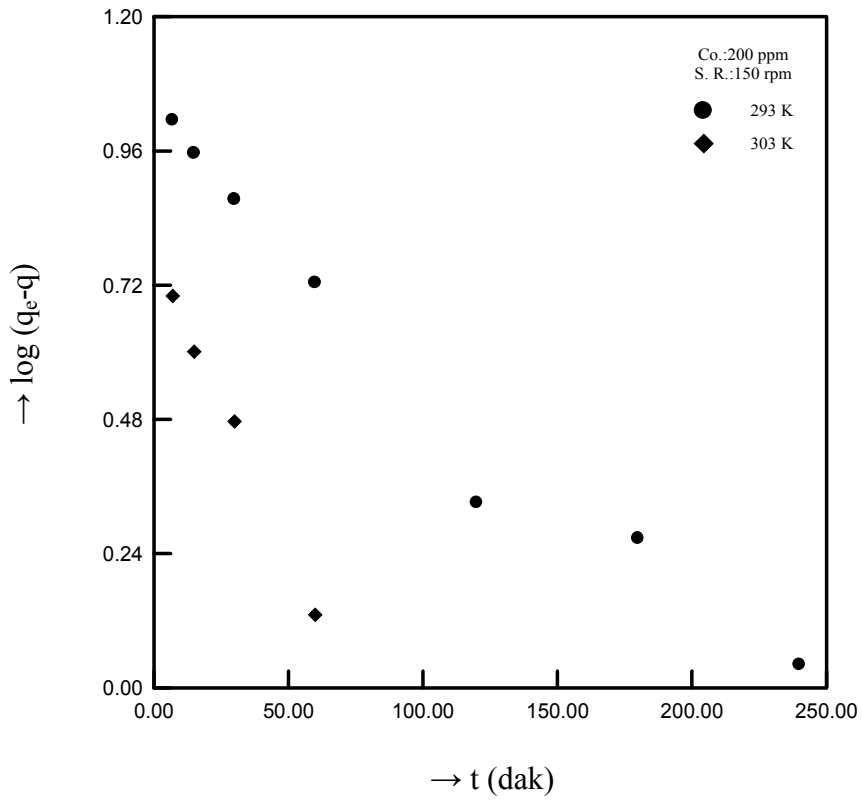


Şekil 16. Sulu çözeltiden kitin ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

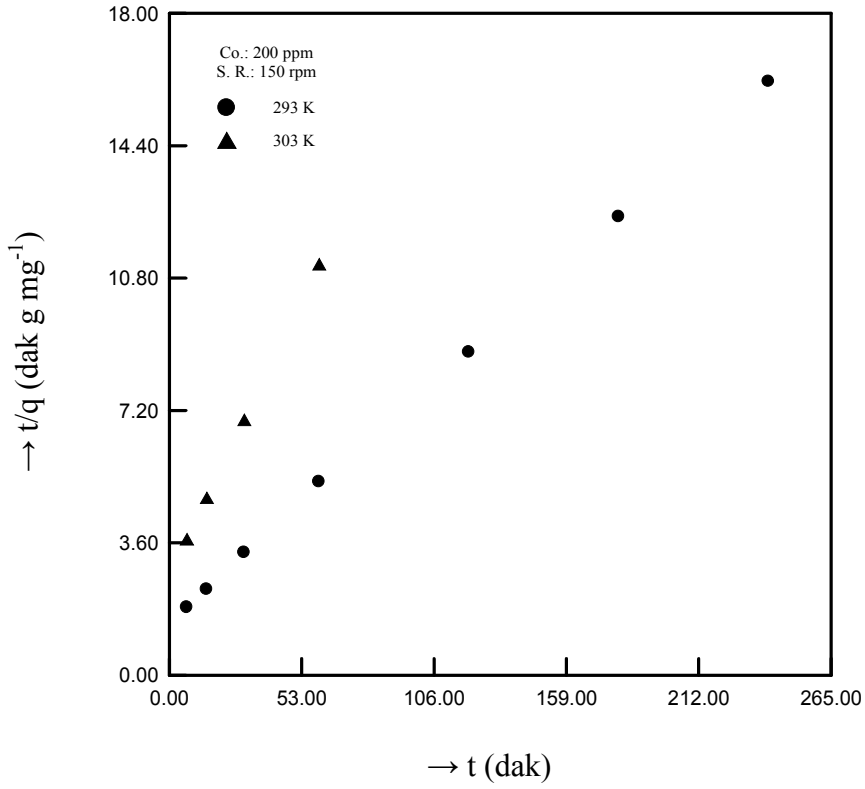




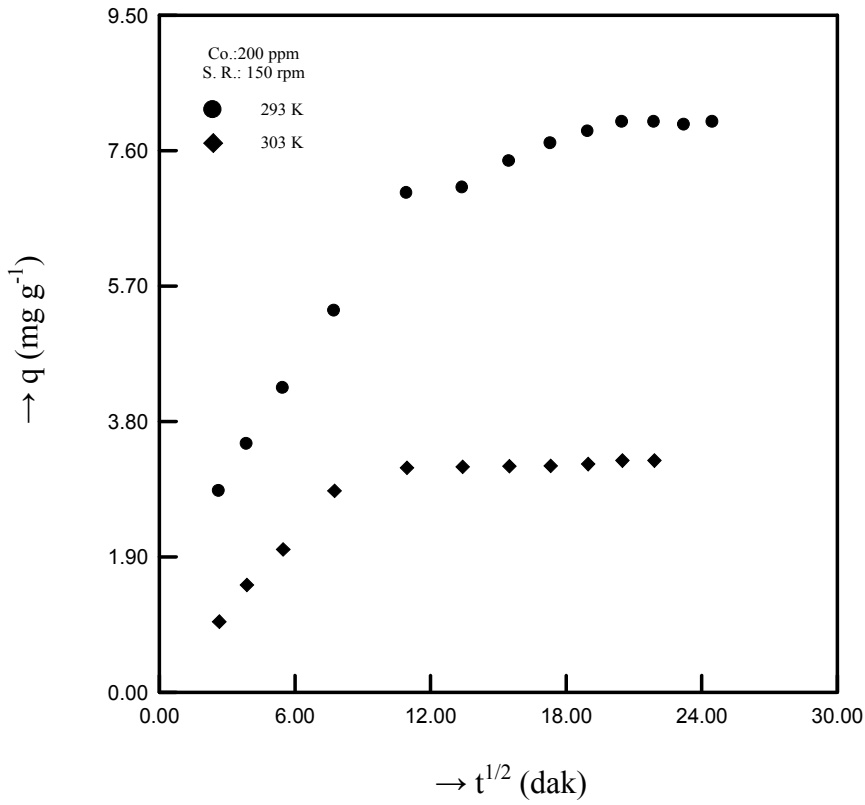
Şekil 17. Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



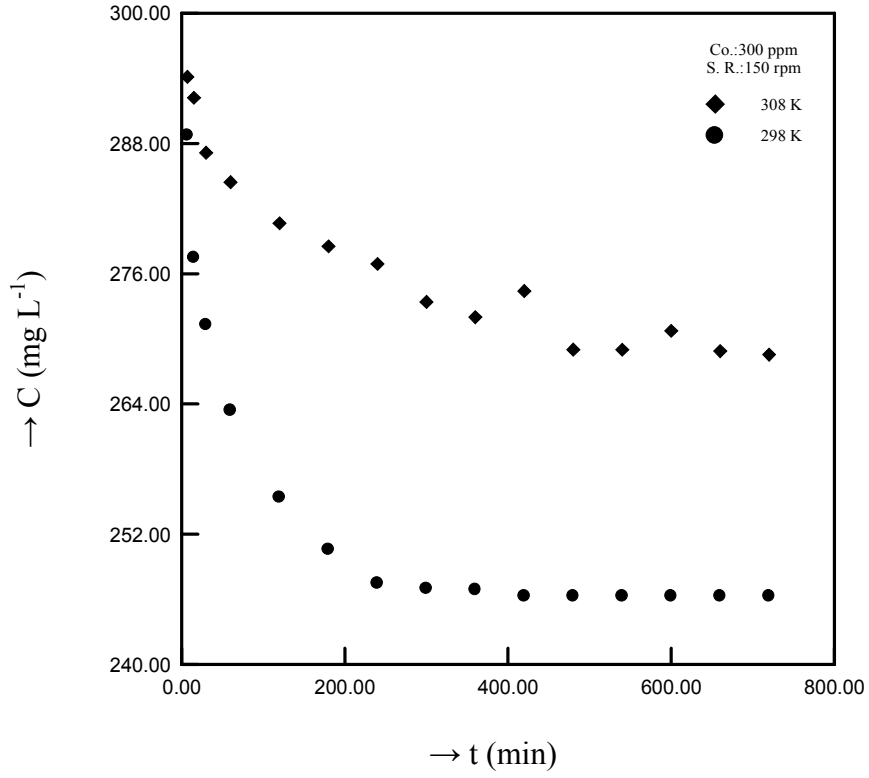
Şekil 18. Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



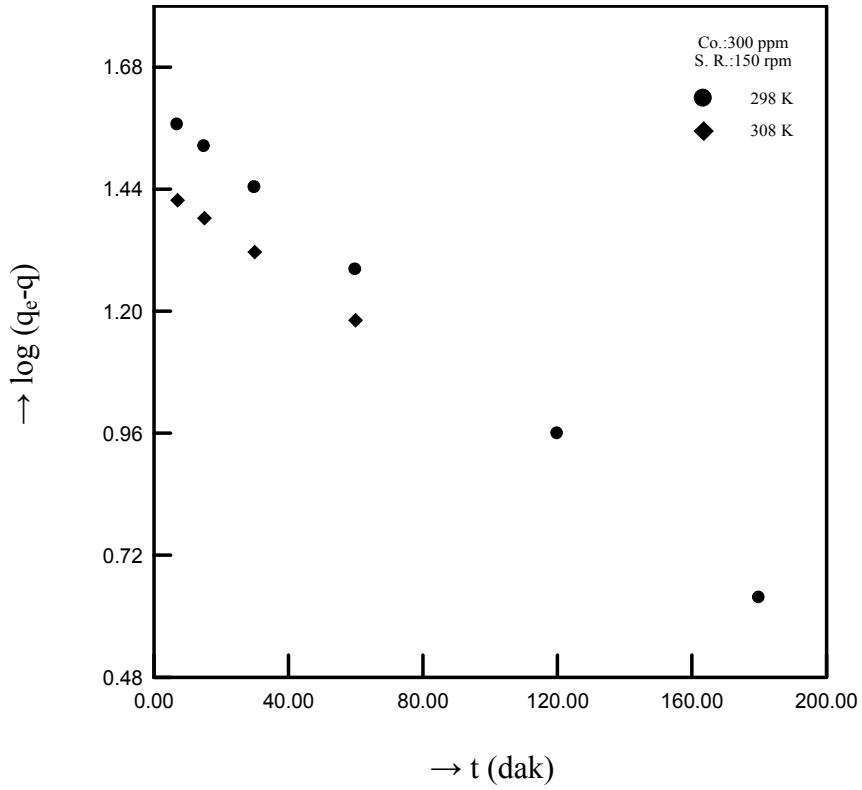
Şekil 19. Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



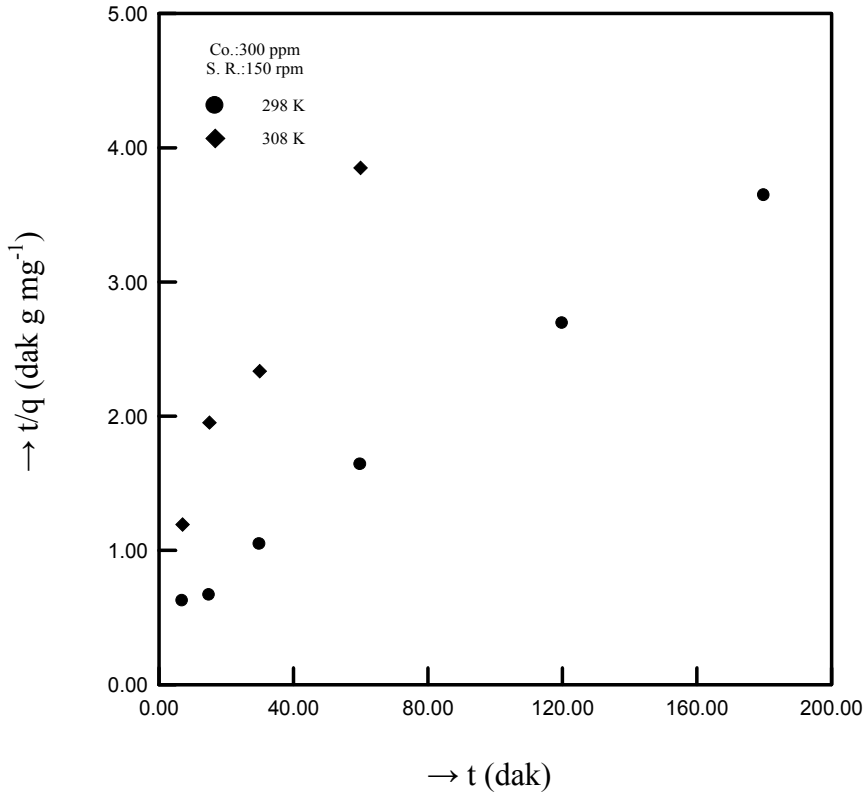
Şekil 20. Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



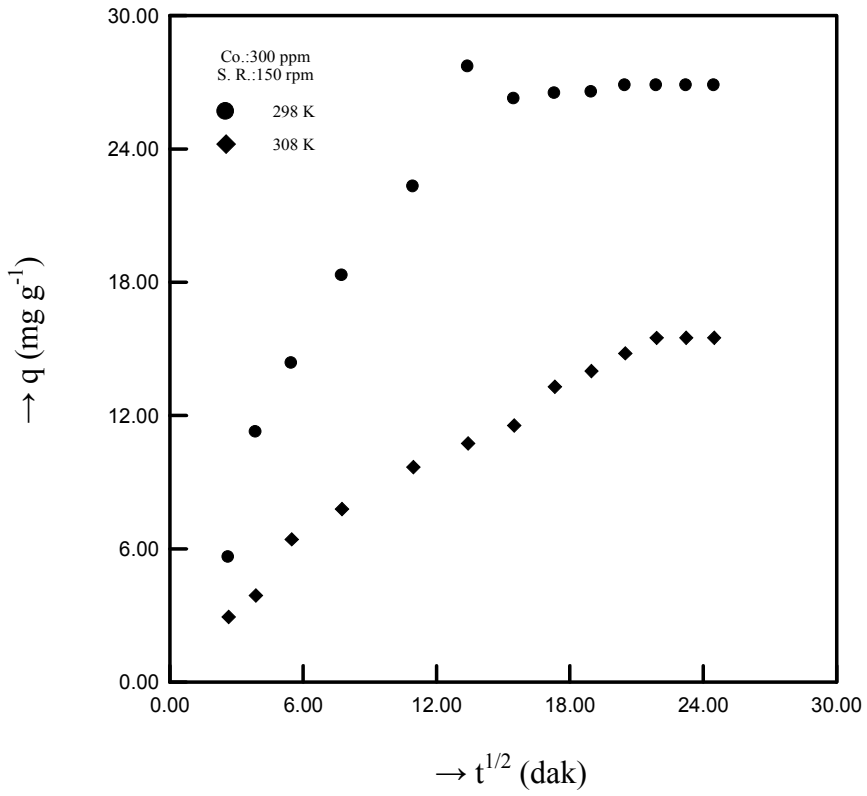
Şekil 21. Sulu çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.



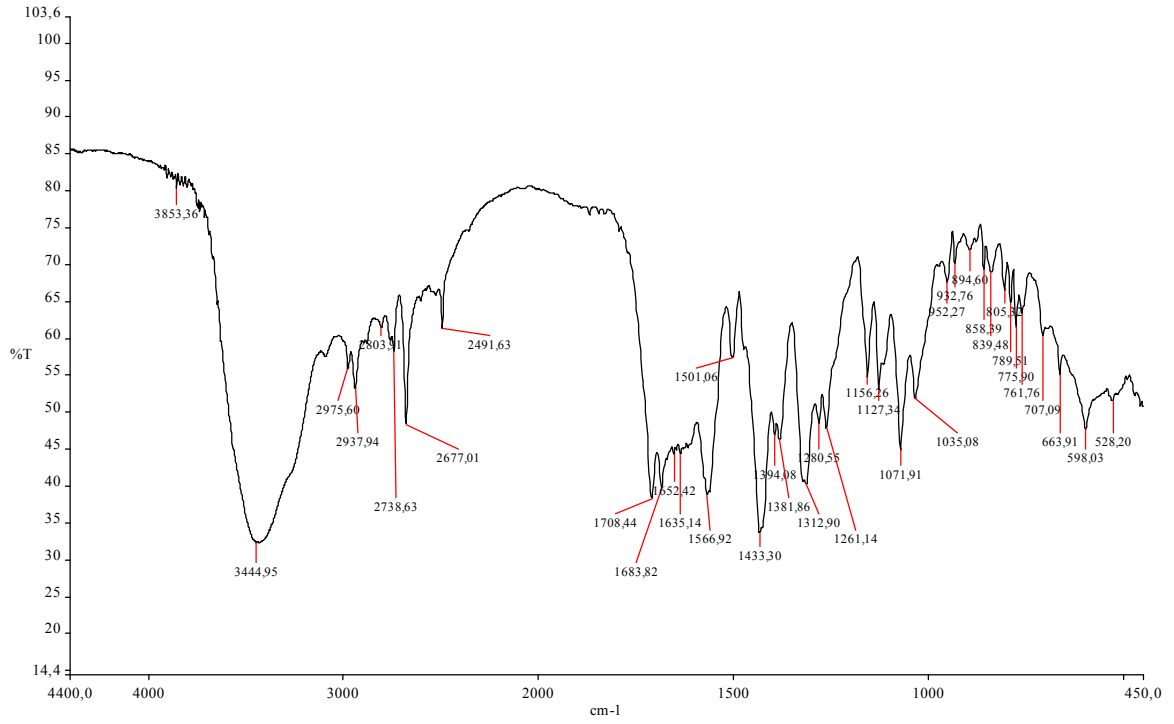
Şekil 22. Sulu çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



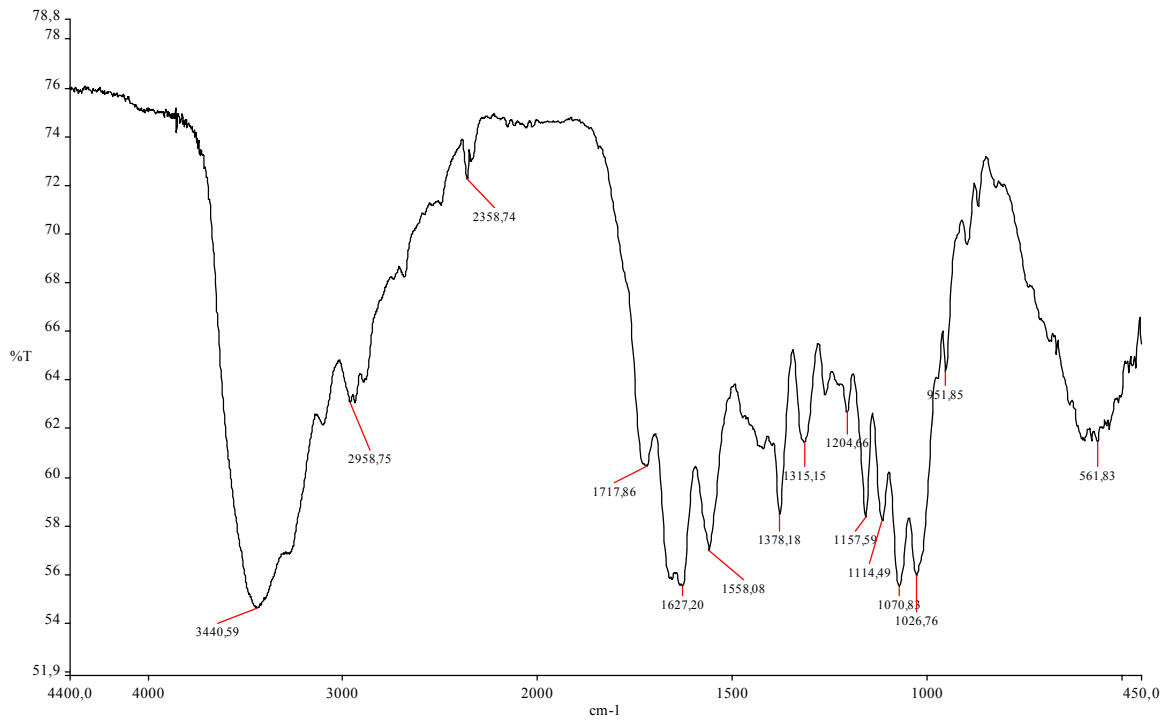
Şekil 23. Sulu çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



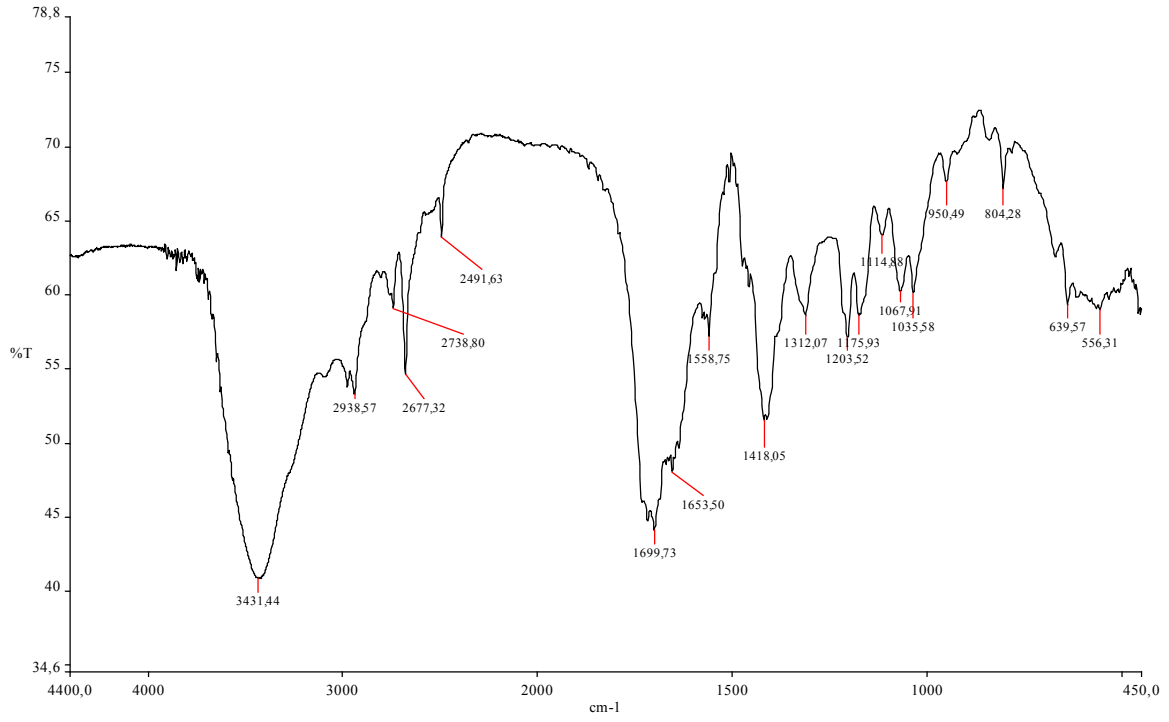
Şekil 24. Sulu çözeltiden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber-Morris çizimleri.



Şekil 25. BAC maddesinin IR spektrumu.



Şekil 26. MAC maddesinin IR spektrumu.



Şekil 27. SAC maddesinin IR spektrumu.

## ÇİZELGE LİSTESİ

**Çizelge 1:** Indigo karmenin çalışma eğrisine ilişkin veriler

**Çizelge 2:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

**Çizelge 3:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 4:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 5:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

**Çizelge 6:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

**Çizelge 7:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 8:** Sulu çözeltiden indigo karmen ve trypon blue adsorpsiyonuna ilişkin  $E_a$  değerleri

**Çizelge 9:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 10:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

**Çizelge 11:** Indigo karmen adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler

**Çizelge 12:** Sulu çözeltiden indigo karmen adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.

**Çizelge 13:** Tripan mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler

**Çizelge 14:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

**Çizelge 15:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 16:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 17:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

**Çizelge 18:** Sulu çözeltiden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

**Çizelge 19:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

**Çizelge 20:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Morris'in gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

**Çizelge 21:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

**Çizelge 22:** Tripan mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler

**Çizelge 23:** Sulu çözeltilerden tripan mavisi adsorpsiyonu üzerinde pH etkisine ilişkin kinetik veriler.

**Çizelge 24:** Sulu çözeltilerden modifiye edilmiş kitinlerle indigo karmen ve tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin tek nokta sonuçları

**Çizelge 25:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

**Çizelge 26:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 27:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi.

**Çizelge 28:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

**Çizelge 29:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

**Çizelge 30:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber – Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denklemlerinde değerlendirilmesi

**Çizelge 31:** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

**Çizelge 32:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

**Çizelge 33:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

**Çizelge 34:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho–McKay denkleminde değerlendirilmesi



**Çizelge 35:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

**Çizelge 36:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

**Çizelge 37:** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki verilerin Weber–Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

**Çizelge 38:** Sulu Çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin gözenek adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil. 1.** İndigo karmen çalışma eğrisi.

**Şekil. 2.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.

**Şekil. 3.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil. 4.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho–McKay çizimleri

**Şekil. 5.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

**Şekil. 6.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber–Morris çizimleri.

**Şekil. 7.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyon izoterminde sıcaklığın etkisi.

**Şekil. 8.** Sulu çözeltiden kitinle indigo karmen adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

**Şekil. 9.** Tripan mavisi çalışma eğrisi.

**Şekil. 10.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.

**Şekil. 11.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil. 12.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho–McKay çizimleri.

**Şekil. 13.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenüs çizimi.

**Şekil. 14.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber–Morris çizimleri.

**Şekil. 15.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyon izoterminde sıcaklık etkisi.

**Şekil. 16.** Sulu çözeltiden kitinle tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

**Şekil. 17.** Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.

**Şekil. 18.** Sulu çözeltiden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil. 19.** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho–McKay çizimleri.

**Şekil. 20.** Sulu çözeltilerden MAC ile tripan mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber – Morris çizimleri.

**Şekil. 21.** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi.

**Şekil. 22.** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

**Şekil. 23.** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho–McKay çizimleri.

**Şekil. 24.** Sulu çözeltilerden BAC ile indigo karmen adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber–Morris çizimleri.

## KAYNAKÇA

1. GÜZEL, F., 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
2. NOLL, K.E., GOUNARIS, V. HOU, W.S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA
3. BRUNADER, S., 1942. The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford University Pres, LONDON.
4. GILES, C. H., SMITH, D., HUTSON, A., 1974. A. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, Vol. 47, Accademic Pres, SCOTLOND.
5. SARIKAYA, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
6. NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R., 2000. Bioresource Technology, 72, 219-26.
7. GONG, R.M., DING, Y., LI, M., YANG, C., 2005. Dyes and Pigments, 64, 187-92.
8. GARG, V. K., GUPTA, R., YA DAV, A.B., KUMAR, R., 2003. Bioresource Technology, 89, 121-4
9. ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., 2002. Environ. Int., 29, 289 (1-2)
10. McKAY, G., RAMPRASAD, G., MOWLI, P., 1987. Water Research, 21, 375-7.
11. NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K., 1996. Bioresource Technology, 57, 37-43
12. PUMPEL, T., SCHINNER, F., 1993. Microbical. Rev., 11, 159 -64.
13. BRALD, D., STOLL, A., DUNKAN, J. R., 1994. Environ. Technol., 15, 429 -38.
14. FIGUEIRA, M., M., VOLEBKY, B., CIMINELLI, V. S. T., RODDICK, F.A., 2000. Water Research, 57, 196-204.
15. AKKAYA, G., UZUN, İ., GÜZEL, F., 20074. Dyes and Pigments, 73, 168 – 177.
16. PERİNEAD, F., MOLINIER, J., GASET, A., 1983. Water Research, 117, 559
17. YÖRÜK, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları

18. TEZ, Z., YURDAKOÇ, K., UZUN, T., 1998, Fizikokimya Laboratuvar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12
19. SMITH, J. M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, 2nd Ed., Mc Graw – Hill Camp., N. Y., LONDON
20. BERNARDIN, F.E., 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.
21. BAJPAI, I., SHRIVASTAVA, R., BAJPAI, A, K., 2004. Colloids and Surfaces, 236, 81-90.
22. GUES, C. H., MAC EQAN, T.H., NAKHWA, S. M., SMITH, D., 1960, I. Chem. Soc., 3973
23. KIPLING, I. I., 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes, Academic Pres, N. Y., LONDON
24. HO, Y.S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., 2005. Process Biochemistry, 40, 119 – 124.
25. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187 – 195.
26. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187-195.
27. WANG, S., LT, H., 2005. Journal of Hazardous Materials, 126, 71-77.
28. LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-8
29. FREUNDLICH, H., 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, LONDON
30. THOMAS, J. M., THOMAS, W. J., 1967. Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Pres, N. Y.
31. LONGHINOTTI, E., POZZA, F., FURIAN, L., SANCHEZ, M. M. N., KLUG, M., LARANJEIRA, C. M. M., FAVERE, T. V., 1998. J. Braz. Chem. Soc., 103- 5053.
32. ACEMIOGLU, B., 2004. J. Colloid Interface Sci., 274, 371-379.
33. HOBSON, J. P., 1969. J. Phys. Chem., 73, 2720.
34. RIEMANN, W., WALTON, H., 1970. Ion Exchange in analytical Chemistry, Vol. 38, Pergaman Pres, OXFORD.
35. TEMKIN, M., J., PYZHEV, V., 1940. Acta. Physiol. Chem. USSR, 12, 271.
36. SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., 2004. Colloid Interface Sci., 279, 307.

37. KİLİSLİOĞLU, A., 2003. Appl, Radiat. Isot., 58, 713  
EREN, D., SARICI – ÖZDEMİR, Ç., DEPÇİ, T.,
38. ÖNAL, Y., AKMİL – BAŞAR, C., 2006, 128, 150 – 157, Journal of Hazardous Materials
39. HARKINS, W. D., JURA, G., 1944. J. Chem. Phys., 66, 73.
40. HALSEY, G., 1948. I. Chem. Phys., 16, 931
41. HENDERSON, S. M., 1952. Agric. Eng., 33, 29.
42. ROSEN, M. J., WILLEY, J., 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena, 32, 76.
43. ARTUGAN, M., F., CARTEL, M., GÜRSES, A., 2000. J. J. Sci. Food Agric., 80, 2001.
44. AKKAYA, G., ÖZER. A., 2005. Process Biochemistry; 40, 3559 – 3568
45. LAGERGREN, 1898. S. Zur theorie der sogenannten adsorption gđöster stoffe. Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Hardlingar, 24, 1 – 39.
46. McKAY, G., HO, Y. S., 1999. Process Biochemistry, 34, 451- 65
47. SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., Chemical Engineering Kinetics, third ed., SINGAPORE; McGRAVW HILL, 1987.
48. WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. J. San. Eng. Div. ASCE, 89, 31-59
49. BOYD, G.E., ADAMSON, A. M., MYERS, I. S., 1949, J. Am. Chem. Soc. 69, 2836 – 2842
50. ALLEN, S. J., WHITTEN, L. I., MURKAL, M., DUGGAN, O., 1997. J. Chem. Tech. Biotechnol, 68, 442 – 452.
51. WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUDATRACHDE, M., UPATHAM, E. S., 2003. Environ. Pollut., 125 – 385 – 392.
52. SHUKLA, A., ZHANG, Y.H, DUBEY, P., MARGRAVE, J. L., SHUKLA, S. S., 2002. Journal of Hazardous Materials, 95, 137 – 52
53. CHOY, K. K. H., MCKAY, G., PORTER, J. F., 1999. Conserv, Recycl., 27, 57 – 71
54. AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004. Sep. Purif. Technol., 35, 223
55. USLU, G., TANYOL, M., 2006. Journal of Hazardous Materials
56. VIEIRA, H. S. F., VOLESKY, B., 2000. Internatl. Microbiol., 3, 17 – 24.
57. AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D., 2006. Bioresource Technol.
58. UZUN, İ., 2001. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR
59. FUJITA, T. JAPAN PATENT, 1978, Chemical Abstract, 7, 013 – 599

60. BROUSSIGNAC, 1970, *J. Chim. Ind. Gen. Chim.*, 99, 1241
61. SUGIMOTO, M., MORIMOTO, M., SASHIWA, H., SAIMOTO, H., SHIGEMASA, Y., 1998. *Carbonhyd. Polym.*, 36, 49-59.
62. FU, Y., VIRARAGHAVAN, T., 2002. *Bioresource Technology*, 82, 139 – 145.
63. ÖZER, A., AKKAYA, G., TURABIK, M., 2005. *Chemical Engineering Journal*, 112, 181 – 190.
64. DOS ANJOS. F. S. C., VIEIRA, F.E.E., CESTARI, R. A., 2002. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 243 – 246.
65. UZUN, İ., GÜZEL, F., 2004. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 398 – 412.
66. AKSU, Z., TEZER, S., 2005. *Process Biochemistry*, 40, 1347 – 1361.
67. JAIN, A., K., GUPTA, Y. K., BHATNAGAR, A., 2003. *Journal of Hazardous Materials*, 101, 31 – 42.
68. GONG, R., SUN, Y., CHEN, J., LIU, H., YANG, C., 2005. *Dyes and Pigments*, 67, 175 – 181.
69. STEPHEN, J. A., GUAN, G., RONAN, M., PAULINE, A. J., 2003. *Bioresource Technology*, 88, 1243 – 152.
70. AKSU, Z., ÇAĞATAY, Ş. Ş., 2006. *Seperation and Purification Technology*, 48, 24 – 35
71. SAKKAYAWONG, N., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., 2005. *Journal of Colloid Interface Science*, 286, 36 – 42.