

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

**SULU ÇÖZELTİDEN CHİTOSAN VE MCM-CHİTOSAN İLE BAZI
BOYARMADDELERİN ADSORPSİYONUNUN KİNETİK VE
TERMODİNAMİK OLARAK İNCELENMESİ**

**İLK İZMİR EKİLEMEKÜREKİTİM İKİMULU
DOKÜMANTASYON İKİLEMEKÜREKİTİM**

İlhan UZUN

. DOKTORA TEZİ

109402

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
DİYARBAKIR

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin Ünvanı, Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof.Dr.Zeki TEZ.....

Üye : Prof.Dr.Bahattin GÜMGÜM.....

Üye : Prof.Dr.Nurettin ÇOLAK.....

Üye : Doç.Dr.Fuat GÜZEL.....

Üye : Doç.Dr.Selçuk ERTEKİN.....

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.20./09./2001.

Prof. Dr. H. İlhan TUĞRA
Mühür
19.10.2001
İmza
Ünvanı, Adı ve Soyadı
Enstitü Müdürü
(Mühür)

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi saygıdeğer hocam **Doç. Dr. Fuat GÜZEL**'in danışmanlığında yürütülmüştür. Bu imkanı sağladıklarından ve her türlü yakın ilgilerinden dolayı kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yakın ilgisini gördüğüm Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı **Prof. Dr. Zeki TEZ**'e ve tezimin yazımı aşamasında çok değerli yardımlarını gördüğüm **Dicle Bilgisayar Ltd. Şti. çalışanlarına** ve muhterem ağabeyim **İrfan UZUN**'a da teşekkürlerimi sunarım.

Arş. Gör. İlhan UZUN



İÇİNDEKİLER

AMAÇ	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII

BÖLÜM 1: ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş	1
1.2. Adsorpsiyon Prensipleri	1
1.3. Adsorpsiyon Hızı	3
1.4. Adsorpsiyon Dengesi	4
1.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri	5
1.6. Katıların Özgül Yüzey Alanlarını Belirlemede Kullanılan Yöntemlere İlişkin Ön Bilgiler	11
1.6.1. Gaz Fazı Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri	11
1.6.1.a. Çok Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi	11
1.6.1.b. Tek Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi	12
1.6.2. Sıvı Faz Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri	14
1.6.2.a. Çözeltiden Boyarmadde Adsorpsiyon Yöntemi	14
1.6.2.b. Sıvıların Alıkonması Yöntemiyle Özgül Yüzey Alanı Belirlenmesi	18

BÖLÜM 2: CHITOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş	19
2.2. Chitosanın Hazırlanma Yöntemleri	19
2.3. Chitosan Üretimini Etkileyen Faktörler	19
2.4. Chitosanın Özellikleri	21
2.5. Chitosanın Çözelti Özellikleri	21
2.6. Chitosanın Uygulama Alanları	22

BÖLÜM 3: BOYARMADELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Boya ve Boyarmadde	23
3.2. Tarihçe	23
3.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	28

3.3.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	28
3.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	30
3.3.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	33

BÖLÜM 4: DENEL KISIM

4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
4.2. Sulu Çözeltilerden Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	34
4.2.1. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	34
4.2.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	38
4.2.3. Reaktif Mavisi 5 Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	40
4.2.4. p-Nitro Fenol Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	42
4.3. Sulu Çözeltilerden MCM-Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar	44
4.3.1. MCM(Monokarboksimetilleştirilmiş)-Chitosanın Hazırlanışı.....	44
4.3.2. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	45
4.3.3. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar.....	46
4.3.4. Bazı Boyarmaddelerin Yüzde Uzaklaştırılmalarına İlişkin Denel Sonuçlar.....	48
4.3.4.1. Oranj II Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç	48
4.3.4.2. Kristal Viyole Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç	48
4.3.4.3. Reaktif Mavisi 5 Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç	48
4.3.4.4. p-Nitro Fenol Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç	48

BÖLÜM 5: SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Sulu Çözeltilerden Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	50
5.1.1. Orange II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	50
5.1.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	52
5.1.3. Reaktif Mavisi 5 Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	54
5.1.4. p-Nitro Fenol Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	56
5.2. Sulu Çözeltilerden MCM-Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	59

5.2.1. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	59
5.2.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	61
5.2.3. Bazı Boyarmaddelerin Yüzde Uzaklaştırılmalarına İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi	62
5.2.3.1. Oranj II Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi.....	62
5.2.3.2. Kristal Viyole Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi.....	62
5.2.3.3. Reaktif Mavisi 5 Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi.....	62
5.2.3.4. p-Nitro Fenol Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi.....	63
5.3. Genel Değerlendirmeler ve Öneriler.....	63
ÇİZELGE LİSTESİ	65
ŞEKİL LİSTESİ	71
KAYNAKLAR.....	164
ÖZGEÇMİŞ	168

AMAÇ

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye çalışmıştır. Süsleme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. Fransa ve İspanya'da bulunan İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerinin kırmızı renkli olması çok ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak ceset üzerine sürülen demiroksitten ileri geldiği sanılmaktadır. Böylece boya ve boyarmaddelerin o zamanlar bile kullanılmış olduğunu düşünebiliriz. Günümüzde ise çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilen daha karmaşık yapıları ve aromatik grupları içeren boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyama işlemi bittikten sonra bunların çevreye bırakılmaları ve kanserojen özellik taşıdıkları gerçeği de göz önüne alındığında, bunların uzun vadede insanoğlu için çok büyük tehlike arzettiği bir gerçektir. Dolayısıyla bunların atık çözeltilerinin çevreye bırakılmadan önce, çözelti içindeki boyarmaddenin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, boyama özelliklerine göre asidik olan (oranj II), bazik olan (kristal viyole) ve reaktif olan (reaktif mavisi 5) boyarmaddelerin ve ideal adsorplanan olarak kabul edilen p-nitro fenol'ün sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmaları başlangıç derişimlerine, sıcaklığa ve çalkalama hızına bağlı olarak incelenmesi, ilgili kinetik ve izoterm eğrilerinin belirlenmesi ve bu kinetik ve izoterm verilerinin ilgili denklemlerde değerlendirilerek kinetik ve termodinamik parametrelerin hesaplanması amaçlanmıştır. Bunun için, ticari chitosan adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, modifikasyon yapılarak chitosanın yüzey özelliğinin değiştirilmesi ve modifikasyonun chitosanın adsorplama özelliğini nasıl değiştirdiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözüldüden chitosan ile bazı boyarmaddelerin (oranj II, kristal viyole, reaktif mavisi 5) ve ideal adsorplanan olarak kabul edilen p-nitro fenolün adsorpsiyonları başlangıç derişimine, sıcaklığa ve çalkalama hızına bağılı olarak incelenmiştir. Her bir boyarmadde ve p-nitro fenol için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler değışik kinetik denklemlerde (Lagergren denklemi, Weber–Morris denklemi, McKay *et al.* denklemi) değılendirilerek değışik kinetik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca her bir boyarmadde ve p-nitro fenol için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılarak izoterm eğriler elde edilmiştir. Bu izoterm eğriler uydukları izoterm denklemlerin çizgisel ifadelerinde değılendirilerek izoterm sabitleri ve adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan boyarmaddeler için, Langmuir b sabiti termodinamik bağıntılarda değılendirilerek termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Daha sonra chitosan modifiye edilerek yüzey özelliğı değıştirilmiştir. Sulu çözüldüden bu modifiye edilmiş chitosan ile (MCM-chitosan) oranj II ve kristal viyole adsorpsiyonları sıcaklığa bağılı olarak incelenmiştir. Her iki boyarmadde için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler yukarda belirtilen kinetik denklemlerde değılendirilerek kinetik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca her iki boyarmadde için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılarak izoterm eğriler elde edilmiştir. Kristal viyole için elde edilen izoterm eğriler Langmuir izotermine uyduğundan dolayı bu izoterm eğriler Langmuir çizgisel denkleminde değılendirilerek Langmuir sabitleri ve Langmuir b sabitleri termodinamik bağıntılarda değılendirilerek kristal viyole adsorpsiyonu için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

SUMMARY

In this study, the adsorptions of some dyestuffs (orange II, crystal violet and reactive blue 5) and accepted as ideal adsorbate p-nitro phenol by chitosan from aqueous solution were investigated as dependent on initial concentration, temperature and shaking rate. Kinetic data obtained for each dyestuff and p-nitro phenol at different temperatures were applied to various kinetic equations (Lagergren equation, Weber-Morris equation and McKay *et al.* equation) and various kinetic parameters were calculated. Besides, isotherm curves being done isotherm study for each dyestuff and p-nitro phenol at different temperatures were obtained. These experimental data were applied to linear states of isotherm equations they fitted and isotherm constants were calculated and then for dyestuffs which adsorption isotherms of these are fitting Langmuir adsorption isotherm, Langmuir b constants were applied to thermodynamic equations and thermodynamic parameters were also calculated.

Then, chitosan was modified and its surface property was changed. The adsorptions of orange II and crystal violet by this modified chitosan (MCM-chitosan) from aqueous solution were investigated as dependent on temperature. Kinetic data obtained for every two dyestuffs at different temperatures were applied to above stated kinetic equations and kinetic parameters were calculated. Besides, isotherm curves being done isotherm study for every two dyestuffs at different temperatures were obtained. Owing to isotherm curves obtained for crystal violet fitted Langmuir isotherm, experimental data were applied to Langmuir linear isotherm equation and Langmuir constants were calculated. Then, Langmuir b constants were applied to thermodynamic equations and thermodynamic parameters for adsorption of crystal violet were also calculated.

BÖLÜM 1: ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına **adsorpsiyon**, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon**, katıya **adsorplayıcı**, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorplanan** adı verilir [1].

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise **absorpsiyon** denir. Her iki olay yani adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu olaya da **sorpsiyon** denir [2].

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

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon arasındaki entalpi değişiminin yani **adsorpsiyon entalpisi** (ΔH)'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. **Adsorpsiyon ısı** da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar [1,3].

1.2. Adsorpsiyon Prensipleri

Adsorpsiyon iki faz arasındaki yüzey veya arayüzeyde belirli bir bileşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. Herhangi bir katı veya sıvıda, yüzeydeki atomlar yüzey düzlemine normal dengesiz çekim kuvvetlerine tabidir. Adsorpsiyon temelleri tartışılırken, yalnız bağıl olarak zayıf moleküler arası kuvvetler gerektiren **fiziksel adsorpsiyon** ve esas itibariyle sorplanan molekül ve adsorplayıcı yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşumunu gerektiren **kimyasal adsorpsiyon** arasındaki ayırımı yapmak yararlıdır. Bu fark kavramsal olarak her ne kadar yararlı ise de, çoğu durumlarda bu iki olay birlikte gerçekleşir ve belirli bir sistemi açık bir biçimde sınıflandırmak her zaman mümkün değildir.

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir:

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını veya transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türlerin özelliğini korur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.

2. Fiziksel adsorpsiyon yer spesifik değildir; adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu, katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyon yer spesifiktir, kemisorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.

3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına nazaran düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyonun üst sınırı çok dar gözenekli adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon için 20 kcal/mol'dan daha yüksek olabilirler. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 100 kcal/mol'den daha büyük ve 20 kcal/mol'dan daha küçük aralıkta değişir. Bundan dolayı, yalnız çok yüksek veya çok düşük adsorpsiyon ısıları bu tip adsorpsiyon işlemi için bir kriter olarak kullanılabilir.

Kimyasal adsorpsiyon başlıca kimyasal bağların değerine yaklaşan yüksek adsorpsiyon ısılarına götüren büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Bu gerçek, diğer spektroskopik, elektron spin rezonans ve mağnetik duyarlık ölçümleri ile birleştirilmiş, kimyasal adsorpsiyonun elektronların transferini ve adsorplanan ve katı yüzeyi arasında gerçek kimyasal bağlanmanın oluşumunu gerektirdiğini doğrulamaktadır. Çünkü kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir, çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve genellikle aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Ayrıca, adsorplanmış moleküller, belirli yerlerde yerleşmişlerdir ve bundan dolayı, yüzeyin her tarafına dağılmada serbest değillerdir [4].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleriyle karşılaştırılması izelge 1.1.'de verilmiştir [5-6].

Çizelge 1.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısı mertebesindedir. (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısı mertebesinde olup, yüksektir. (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanılırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açılabilir.

1.3. Adsorpsiyon Hızı

Katı yüzeyi ile gaz veya buhar molekülleri esnek veya esnek olmayan çarpışma yaparlar. Esnek çarpışmada herhangi bir enerji değişimi olmaksızın molekül geri sıçar. Esnek olmayan çarpışmada ise molekül, katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır.

Frenkel, dinamik adsorpsiyon dengesinin yürüyüşü sırasında adsorplanmış molekülün yüzeyde ortalama tutunma süresini (τ) şu denklemlerle vermiştir.

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{Q/RT} \quad \dots(1.2)$$

Burada;

τ_0 : Bir gaz molekülünün titreşim süresi olup, Lindemann tarafından çoğu sistemler için 10^{-13} s civarında olduğu bulunmuştur. Bu süre, adsorplayıcı atomlarının titreşim süresi büyüklüğü mertebesinde dir.

Q: Mol başına adsorpsiyon enerjisidir.

$\tau > \tau_0$ olduğu zaman molekülün adsorplandığı kabul edilir. Kimyasal adsorpsiyonda Q değerleri, fiziksel adsorpsiyona göre daha büyük olduğundan $\tau \gg \tau_0$ dır. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon hızlı cereyan eder.

Gözenekli adsorplayıcılar dışındaki adsorplayıcılarda fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur ve tersinirdir. Gözenekli adsorplayıcılarda ise dengenin kurulması bazen uzun zaman alabilir [2].

1.4. Adsorpsiyon Dengesi

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

$$V_a = f(P, T) \quad \dots(1.3)$$

adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir [2]:

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

$$V_a = f(P)_T \quad \dots (1.4)$$

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

$$V_a = f(T)_p \quad \dots (1.5)$$

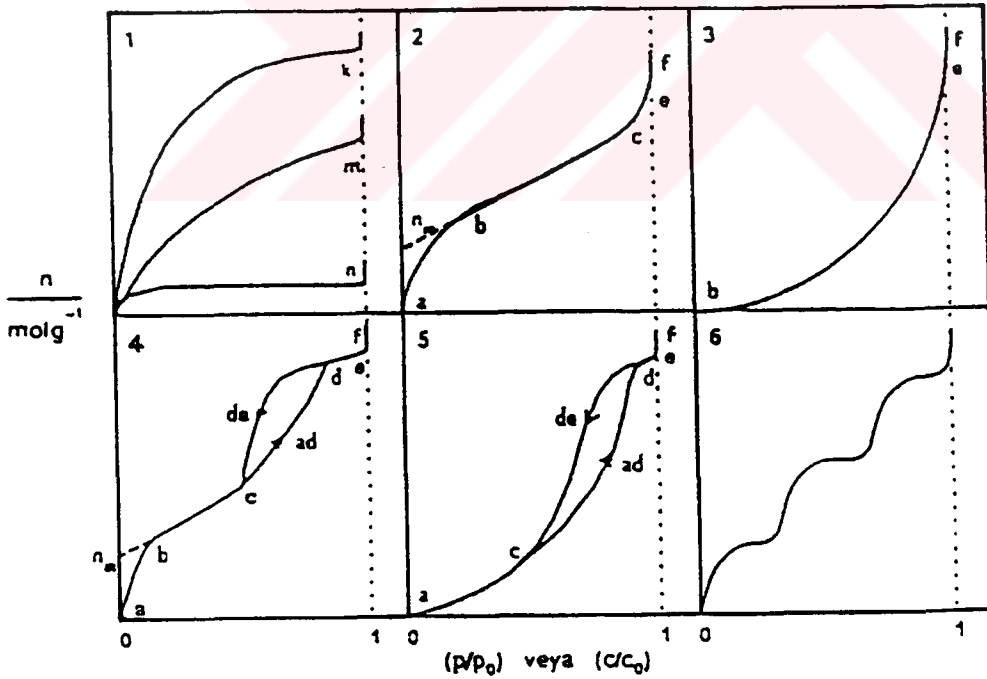
c) Adsorpsiyon izosteri: Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncının adsorpsiyon sıcaklığına bağlılığını gösterir.

$$P = f(T)_v \quad \dots (1.6)$$

1.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe **adsorpsiyon izotermi** denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir [5]. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir, ama izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez [3].

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.1'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doygun buharın basıncını C_0 ise doygun çözeltilinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_0 yerine P denge basıncı C/C_0 yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir.



Şekil 1.1 Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi [1]

Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da $C/C_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey

yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacağız.

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltideki adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından V_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden V_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine **adsorpsiyon histerезisi** denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon

izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de V_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [1].

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Burada, çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerini kısaca önelemeye çalışacağız.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi: Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta basınç veya derişimlerde adsorpsiyonu tamamen amprik olarak vermektedir [2, 4].

Bu izoterm,

$$V_a = kP_d^{1/n} \quad \dots (1.7)$$

veya

$$C_a = kC_d^{1/n} \quad \dots (1.8)$$

biçimindedirler. Bunlardan ilki gaz adsorpsiyonuna, ikincisi ise çözültiden adsorpsiyona uygulanır. Burada V_a ve C_a ile P_d ve C_d sırasıyla gaz fazından ve çözülti fazından adsorpsiyona ilişkin adsorplanan miktarları ile denge basıncı ve denge derişimini ifade etmektedir. k ve n terimleri sabit olup, k -terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile, n -terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. k 'nın büyük olması adsorpsiyon izoterminin daha yüksekte seyretmesi ile, n 'nin büyük olması ise izotermin düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır.

Freundlich izotermine göre düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvveti ile orantılı olup ($n = 1$) **Henry Kanunu** ile özdeşleşir.

$$V_a = kP \quad \dots (1.9)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanmış hacim basınca bağlı olmayıp ($n = \infty$) sabit bir k değerine eşittir.

$$V_a = k \quad \dots (1.10)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon basıncın birden küçük sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır ($\infty > n > 1$).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_a = \log k + \frac{1}{n} \log P_d \quad \dots (1.11)$$

olup $\log P$ değerlerine karşı $\log V_a$ değerleri grafiğe geçirilirse düşey eksenini kestiği nokta $\log k$ ve eğimi $1/n$ olan bir doğru elde edilir.

İyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözlemlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimini sıfırlayarak yürüten ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını V_{ka} , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise V_{fa} ile gösterdiğimizde adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı,

$$V_a = V_{ka} + V_{fa} \quad \dots (1.12)$$

olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemi,

$$\log (V_a - V_{ka}) = \log k + \frac{1}{n} \log C_d \quad \dots (1.13)$$

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izotermine $C = 0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik V_{ka} kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar V_{fa} fiziksel adsorpsiyon olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir [1,7].

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi: Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her basınç aralığında kullanılabilir [2,5].

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir;

1. Gazın yüzeyde adsorpsiyonu,

2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri ise;

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} \quad \dots (1.14)$$

Burada V_a adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesi diye nitelenir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1-\theta)P \quad \dots (1.15)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2\theta \quad \dots (1.16)$$

$$\text{Dengede:} \quad k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad \dots (1.17)$$

adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranı için $b = k_1/k_2$ alınırsa,

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \dots (1.18)$$

bulunur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V_a = V_m \theta = V_m \frac{bP}{1+bP} \quad \dots (1.19)$$

olur ve bu denklem, Langmuir izotermi denklemdir.

Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi ihmal edilebilir ve denklem k' bir sabit olmak üzere

$$V_a = (V_m b)P = k'P \quad \dots (1.20)$$

biçimine, yani Henry kanununa indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem k'' bir sabit olmak üzere

$$V_a = V_m = k'' \quad \dots (1.21)$$

biçimine indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka örtünmesine karşılık gelir.

Orta basınç aralığında Langmuir denklemi çizgisel biçimine dönüştürülebilir;

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad \dots (1.22)$$

P değerlerine karşılık P/V_a değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/V_m$ ve kayması ise $1/V_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden V_m ve b sabitleri bulunabilir. V_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve;

$$b = b_0 \cdot \exp Q_{ads} / RT \quad \dots (1.23)$$

bağıntısı ile verilir. Langmuir denklemindeki b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b -terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. V_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise V_m büyüktür.

Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki V_m -terimi k 'ya ve b -terimi ise n 'ye karşılık olmaktadır [5].

Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi: Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots (1.24)$$

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

$$C = \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad \dots (1.25)$$

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

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

1.6. Katıların Özgül Yüzey Alanlarını Belirlemede Kullanılan Yöntemlere İlişkin Ön Bilgiler

Yüzey alanı belirlenmesinin adsorpsiyon ve uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Değişik yüzey alanı kavramları vardır. Bunlar iç yüzey alanı, dış yüzey alanı, özgül yüzey alanı, vs. gibi sıralanabilir. Dış yüzey alanı ya da geometrik yüzey alanı adsorpsiyon açısından ikinci derecede önemlidir. Adsorpsiyon ve kataliz olayında ise etkili olan iç yüzey alanıdır ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile ilişkilidir. Özgül yüzey alanı, gram başına adsorplayıcı üzerinde adsorplananın kaplamış olduğu alandır. Katıların özgül yüzey alanı temelde, gazın katı üzerindeki fizisorpsiyonuna dayanır. Ancak çözültiden adsorpsiyonla da belirlenebilmektedir.

1.6.1. Gaz Fazı Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri

1.6.1.a. Çok Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi

Katı maddenin yüzey alanını belirlemek 1938'de Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T. standart ya da çok nokta yöntemine dayanır.

Gaz adsorpsiyonu izotermelerinden yararlanarak V_m tek tabaka kapasitesinden katının özgül yüzey alanı hesaplanabilir [8]. Ayrıca tek tabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanının (a_M) bilinmesi gerekir. Özgül yüzey alanını veren bağıntı;

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m}{22400} \text{ (mol/g)} N \text{ (1/mol)} a_M \text{ (m}^2) \quad \dots \text{ (1.26)}$$

şeklindedir. Burada N Avogadro sayısıdır.

Bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alan, adsorplanan molekülün boyutlarından hesaplanabilir. Kesit alanının dairesel olduğu kabulüyle katı yüzeyinde en sıkı istiflenme durumunda;

$$a_M = 1.091 \left(\frac{M}{Nd} \right)^{2/3} \quad \dots (1.27)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada M adsorplananın molekül kütlesi, d ise adsorpsiyon sıcaklığında katı ve sıvı haldeki adsorplananın yoğunluğudur [9,10]. Azot için sıvı azot sıcaklığında (-196 °C) d=0.808, karbondioksit için kuru buz sıcaklığında (- 78 °C) d=1.179 kullanılarak [11,12] (1.27) bağıntısından azot için $a_M=16.2 A^2$ ve karbondioksit için ise -78 °C'de $a_M=17 A^2$; yine karbondioksit için 0 °C'de $a_M=18.7 A^2$ olarak bulunur [11,13].

Gaz adsorpsiyonu yardımıyla katıların özgül yüzey alanını hesaplamak için, V_m tek tabaka kapasitesini belirlemek gerekir. V_m tek tabaka kapasitesi şu yöntemlerle belirlenebilir [12].

1. Langmuir İzotermi Yöntemi: Tip-I izotermi veren sistemler, (1.22) bağıntısına göre P'ye karşı P/V_a grafiğinde bir doğru verirler. Doğrunun eğiminin tersi V_m 'ye eşittir.

2. B-Noktası Yöntemi: Belirli bir katı adsorplayıcı üzerinde Tip-II izotermi veren değişik gazların izotermelerinin çizgisel kısımları sıfır basınca ekstrapole edildiğinde yaklaşık olarak düşey eksenini aynı A noktasında kestikleri görülmektedir. Şekil 1.2'de A ve B noktasını gösteren tipik bir Tip-II izotermi verilmiştir.

Brunauer ve Emmett, A noktasının V_m 'yi gösterdiğini kabul etmişlerdir. Yapılan çalışmalar ise V_m 'ye karşılık olan en uygun noktanın Tip-II izotermiminin çizgisel kısmının başlangıç noktası olan B-noktası olduğunu göstermiştir.

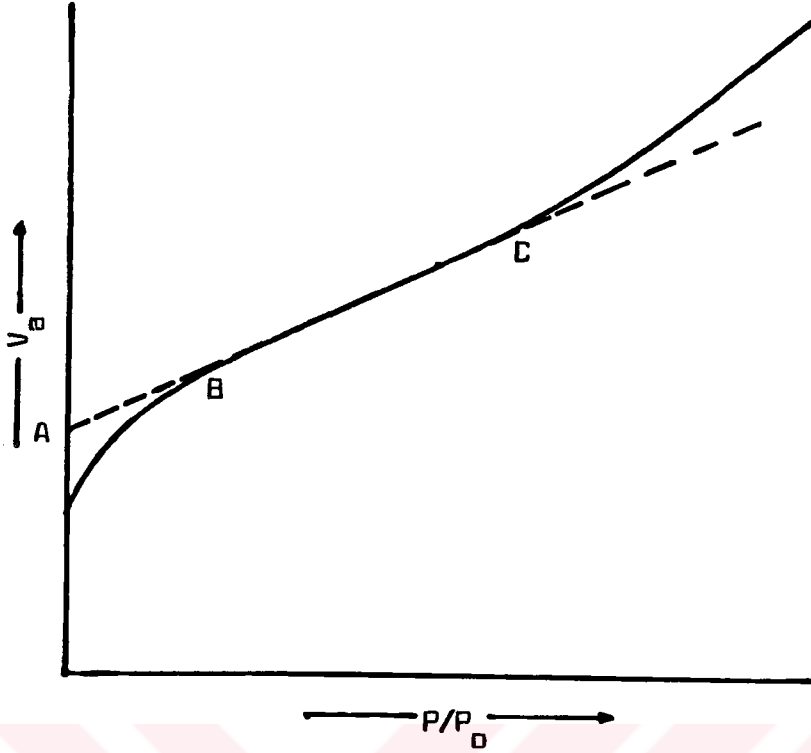
3. B.E.T. İzotermi Yöntemi: Tip-II ve Tip-IV izotermi veren sistemler (1.24) bağıntısına göre P/P_0 'a karşı $P/V_a(P_0-P)$ değerleri grafiğe alındığında eğimi $(C-1)/V_mC$, kayması ise $1/V_mC$ olan doğru verirler. Buna göre V_m değeri;

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kayma}} \quad \dots (1.28)$$

bağıntısından bulunabilir.

1.6.1.b. Tek Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi

Katı maddenin yüzey alanını belirlemek için 1938'de Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilen B.E.T. standart yani çok nokta yönteminde adsorpsiyon ölçümü uzun zaman aldığından ve aygıt kurgusu masraflı olduğundan, basitleştirmek üzere pek çok atılımlar yapılmıştır.



Şekil 1.2 A ve B noktasını gösteren tipik bir Tip-II izotermi [10].

Haul ve Dümbgen [14] tarafından 1960'da geliştirilen aygıt şu iyileştirmeleri ve basitleştirmeleri içermektedir:

1. Yüksek vakum cihazına gerek yoktur.

2. Diferansiyel bir düzenek kullanılır. Numune dolu adsorpsiyon kabı ve eşit büyüklükteki karşılaştırma kabı eşit basınçta azot ile doldurulur. Soğuttuktan sonra bir diferansiyel manometrede adsorpsiyon sonucu oluşan basınç farkı ölçülür ve yine belirlenen denge basıncı yardımıyla adsorplanmış gaz miktarı hesaplanabilir. B.E.T. standart aygıtının ölü hacmi (dead space) için gerekli olan düzeltme burada ortadan kalkar.

Basitleştirilmiş aygıtlarla bir adsorpsiyon izotermi alınması mümkün ise de, katı maddenin gözenek boyutu dağılımı eldesi için kullanılamaz.

B.E.T. çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izotermi alınması için ($0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında) en az 4-5 ölçü noktası gereklidir. İzotermi orijinden geçtiği kabul edilirse ($C > 1$), ki bazı hallerde durum böyledir, bu durumda V_m tek tabaka kapasitesini belirlemek tek bir ölçü noktasıyla mümkündür.

Tek nokta doğrusu orijinden geçtiğinden B.E.T. çizgesel izotermi için (1.24) bağıntısındaki kayma değeri $1/V_m C$ sıfır olur. $C \gg 1$ olduğundan $(C-1)/C \approx 1$ yaklaşımıyla (1.24) bağıntısındaki $(C-1)/(V_m C)$ şeklindeki eğim terimi tek nokta doğrusunda $1/V_m$ biçimine indirgenir. Bu kabuller doğrultusunda BET çizgisel denklemi (1.24), tek nokta doğrusu için;

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots (1.29)$$

haline indirgenir. (1.29) bağıntısından V_m tek tabaka kapasitesi;

$$V_m = V \frac{P_0 - P}{P_0} \quad \dots (1.30)$$

bağıntısından hesaplanır.

1.6.2. Sıvı Faz Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri

1.6.2.a. Çözültiden Boyarmadde Adsorpsiyon Yöntemi

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözültiden çözülmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüyü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül kütlesi büyüdükçe, adsorpsiyon artacağından, molekül kütlesi büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir [15,16].

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yüksekçe polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir [17].

Genelde sıvı-katı arayüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyona etki eden etmenler şunlardır [18].

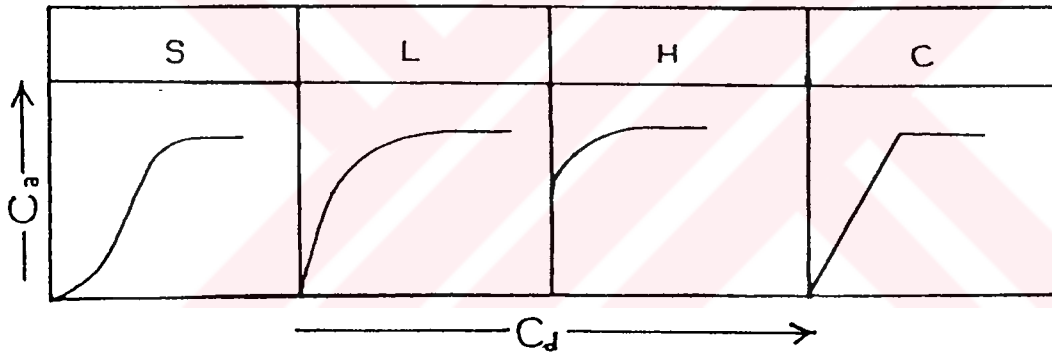
1. Polar katılar üzerinde polar bileşiklerin polar olmayan bileşiklere göre daha kuvvetle adsorplandığı ve bunun tersinin de polar olmayan katılar için doğru olduğu söylenebilir.

2. Homojen bir yüzey, ikili bir karışımın bir bileşenini ötekenden daha kuvvetli olarak adsorplayabilirse, bu durum U şeklinde bir karma izotermle sonuçlanır. Oksit adsorplayıcılarda genelde durum böyledir.

3. Başka etkiler mevcut olmadığında verilen bir çözünen madde, genel olarak zayıf çözücülerdeki çözeltilerinden kuvvetli çözücülerdekine oranla daha kuvvetle adsorplanabilir. Böylece çözünürlük arttıkça adsorpsiyon azalır.

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır [18,19]. Sıcaklık yükseldikçe izoterm daha düşük düzeylere düşer ve bu düşüş düşük derişim aralığında daha belirgindir. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzey arasındaki (ve de adsorplanmış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına karşılık gelir.

Giles, çözünmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözeltiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.3'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır [20,21].



Şekil 1.3 Giles izoterm sınıflandırması [20,21]

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

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

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

C-TİPİ: 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.

Çözültiden adsorpsiyon da genel olarak, gazlar için verilen ilkelere dayanır ve basınç yerine, derişim koymak suretiyle aynı denklemler kullanılır [18].

Çözültiden adsorpsiyona dayalı bir yöntem için iki temel ihtiyacın yerine getirilmesi gerekir [18];

1. Katı madde üzerinde tek tabaka oluşumunu sağlayacak deney koşullarında çalışılması,

2. Çözünen moleküllerin kesit alanının kesin bilinmesi ve onların adsorplayıcı yüzey üzerindeki yönelimlerinin güvenilir bir şekilde belirlenmiş olması gerekir.

Katıların yüzey alanı belirlenmesinde çözültiden adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanmasına karşın bu tür çalışmalarda üç önemli sakınca olduğu ileri sürülmüştür [20, 21]. Bunlardan birincisi çözünenin yanında çözücünün de adsorplanmasıdır. Özellikle polar katı yüzeylerde, çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda çok adsorplanan seçilerek, çözücünün üstünlüğü azaltılırsa bu sakınca giderilir. Bu amaçla genellikle büyük bir iyon olan metilen mavisi (MM) kullanılır. Burada ikinci bir sakınca ortaya çıkar. Büyük moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey üzerinde farklı yönelme durumları mümkündür. Bu nedenle tek bir MM molekülünün yüzeyde kapladığı alan oldukça belirsizdir. Üçüncü sakınca ise katyonik maddelerin adsorplayıcı üzerindeki adsorpsiyonunun muhtemel katyon değişim tepkimelerinin üst üste binmesi nedeniyle karmaşıklaşmasıdır.

Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna **pozitif adsorpsiyon** denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da **negatif adsorpsiyon** denir [1].

Giles çözültiden adsorpsiyonda yüzey alanı belirlemeleri için adsorplananda bulunması gereken özellikleri şöyle vermiştir [22,23].

1. Polar katılar tarafından adsorpsiyonun engellenmemesi için adsorplanan oldukça polar olmalıdır.

2. Polar olmayan katılar tarafından adsorpsiyona müsaade edilmesi için adsorplanan hidrofobik özelliklere sahip olmalıdır.

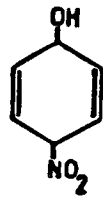
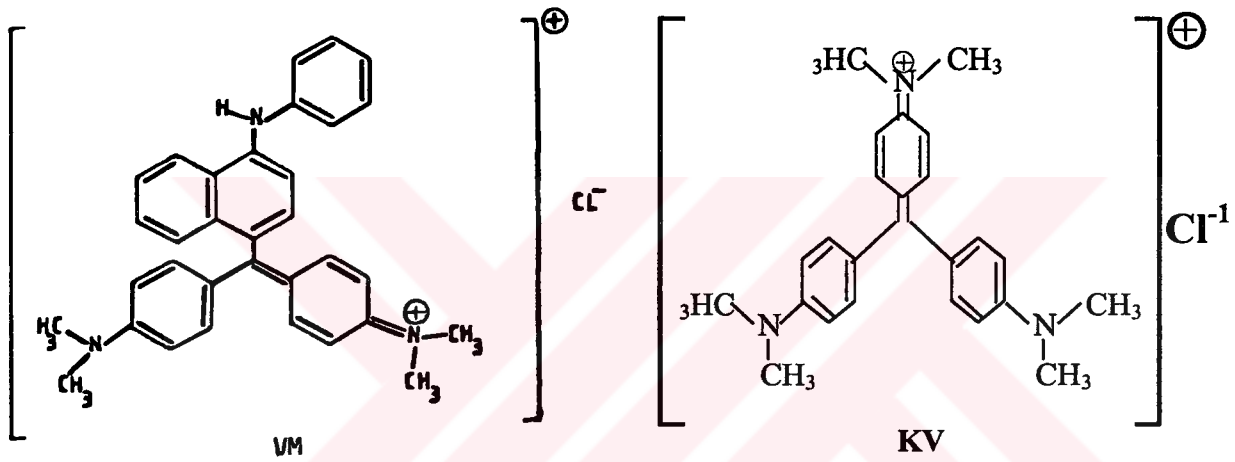
3. Molekül alanının hesaplanmasının kesin yapılabilmesi için küçük molekülü ve özellikle düzlemsel yapıda olmalı ve yüzeye dikey ana eksen üzerinde sık istiflenme halinde adsorplanmalıdır.

4. Yüzeyde istenmeyen misel oluşumuna engel olmak için yüksek derecede yüzey aktif olmamalıdır.

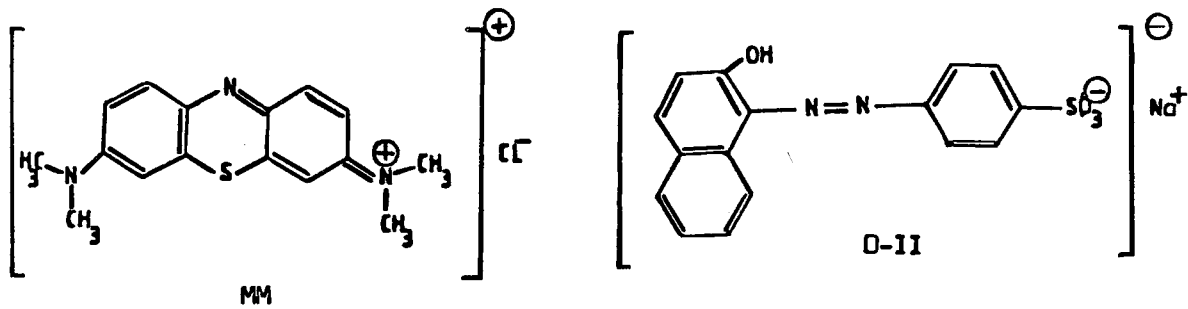
5. Analiz kolaylığı açısından renkli olmalıdır.

6. Kullanım kolaylığı bakımından suda hemen çözünmeli, ayrıca suda çözünmeyen katılarla kullanılabilmesi için polar olmayan çözücülerde de çözünmelidir.

Genelde çözeltilerden adsorpsiyonla yüzey alanı belirlenmesinde p-nitro fenol (PNF), metilen mavisi (MM), oranj-II (O-II), viktorya mavisi (VM), kristal viyole (KV) vb. gibi organik boyarmaddeler kullanılmaktadır [24-26]. Ancak, boyarmaddeler organik iyonik miseller halinde adsorplanır [25].



PNF



Çözültiden adsorpsiyon yöntemiyle özgül yüzey alanı,

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{C_m \text{ (mol/g)} N \text{ (1/mol)} a_M \text{ (m}^2\text{)}}{n} \quad \dots (1.31)$$

bağıntısından hesaplanır [23,27,28]. Burada C_m tek tabaka kapasitesi, N Avogadro sayısı ve n ise agregasyon sayısı ya da bir misel içindeki boya iyonlarının ortalama sayısını gösteren örtülme faktörüdür. Bu değer MM için 2, VM için 9, O-II için 3 ve KV için ise 3'tür. a_M ise bir çözünen molekülünün kaplamış olduğu alandır. Bu değer MM için 120 A^2 , VM için 270 A^2 , O-II için 120 A^2 ve KV için ise 225 A^2 'dir [27].

1.6.2.b. Sıvıların Alıkonması Yöntemiyle Özgül Yüzey Alanı Belirlenmesi

Bu amaçla n-Nonan (n-N) [29] ve etilen glikol (EG) [29,30] kullanılmaktadır. Kurutulmuş numuneler n-nonan ile bir cam kapta çamur haline getirilir. Sonra numunelerin iyice ıslanması için belirli süre n-nonan için $25 \text{ }^\circ\text{C}$, etilen glikol için ise $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a ayarlanmış bir su banyosunda nem çekici içeren bir vakum desikatöründe aralıklı boşaltmalarla n-nonan ve etilen glikolün fazlası uzaklaştırılır ve bu işleme sabit bir tartım elde edilinceye kadar devam edilir. Artık aralıklı boşaltmalarla uzaklaştırılmayan, diğer bir deyişle katı bünyesinde tek tabaka örtünmesine karşılık gelen sabit n-nonan miktarından (m_{n-N}) özgül yüzey alanı (S_{n-N});

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{m_{n-N}}{M_{n-N}} \text{ (mol/g)} N \text{ (1/mol)} a_{M_{n-N}} \text{ (m}^2\text{)} \quad \dots (1.32)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada M_{n-N} n-nonanın molekül kütlesini gösterip 128.26 g/mol , $a_{M_{n-N}}$ bir n-nonan molekülünün kaplamış olduğu alan olup 84.4 A^2 dir [29] ve N ise Avogadro sayısını göstermektedir.

Sabit etilen glikol miktarından (m_{EG}) ise özgül yüzey alanı (S_{EG});

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{m_{EG}}{M_{EG}} \text{ (mol/g)} N \text{ (1/mol)} a_{M_{EG}} \text{ (m}^2\text{)} \quad \dots (1.33)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada M_{EG} etilen glikolün molekül kütlesini gösterip 62.07 g/mol , $a_{M_{EG}}$ ise bir etilen glikol molekülünün kaplamış olduğu alan olup 33 A^2 dir [29,30].

Her iki sıvı için alıkonan miktar m_{n-N} ya da m_{EG} alıkonan hacme (V),

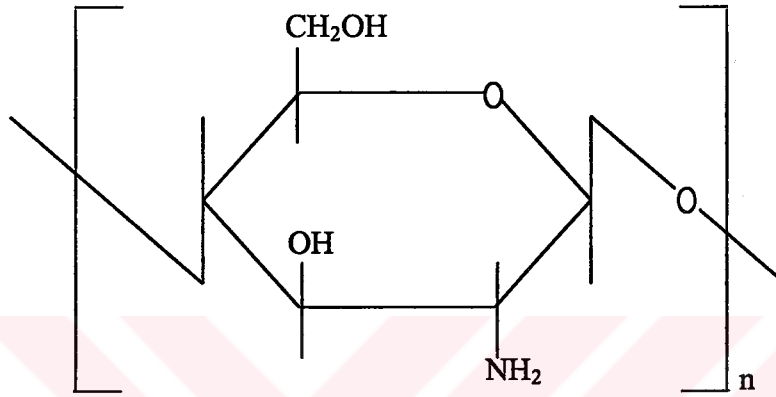
$$V \text{ (cm}^3\text{/g)} = \frac{m_{n-N} \text{ (ya da } m_{EG}\text{)}}{d_{n-N} \text{ (ya da } d_{EG}\text{)}} \quad \dots (1.34)$$

bağıntısından yararlanılarak dönüştürülebilir. Burada d_{n-N} n-nonanın yoğunluğunu gösterip 0.717 g/cm^3 , d_{EG} ise etilen glikolün yoğunluğunu gösterip 1.11 g/cm^3 'tür.

BÖLÜM 2: CHİTOSAN HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Giriş

1894 yılında Hope-Seyler 180 °C'de kitin ile potasyum hidroksiti ısıttı ve sınırlı asetil içeriği ile bir ürün elde etti ve bunu chitosan olarak adlandırdı [31]. Şekil 2.1'de chitosanın moleküler yapısı verilmiştir. Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen chitosan bir polisakkarit olup eklembacaklılar kolundan kabuklular ve böceklerin dış kabuğunu



Şekil 2.1 Chitosanın moleküler yapısı [6]

oluşturur. Yapısında bulunan amino ve hidroksil gruplarının şelatlayıcı birer ligand olarak davrandıkları düşünülmektedir. Hidroksil grubu adsorpsiyonu uyarma yeteneğine sahiptir, bu etki pK_a etkisinden güçlüdür [31,32]. Chitosanın pK_a değeri 6.3'dür. Ayrıca amino grubu $pH = 6.9$ 'da bile pozitif olarak yüklenir [32].

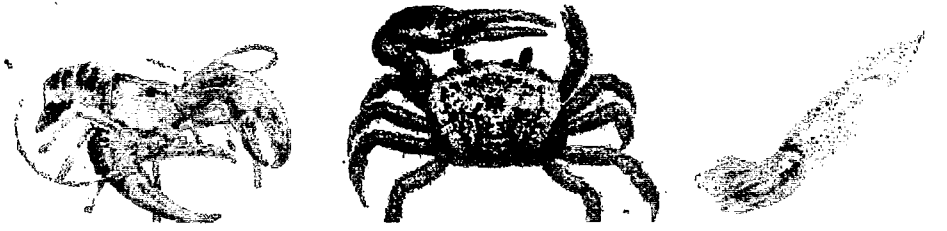
2.2. Chitosanın Hazırlanma Yöntemleri [31,32]

Chitosanın en önemli hazırlanma yöntemleri aşağıda verilmiştir.

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

2.3. Chitosan Üretimini Etkileyen Faktörler [33]

1. Deasetilasyon sıcaklığı
2. Deasetilasyon süresi ve bazik derişim



Karides

Yengeç

Mürekkep Balığı



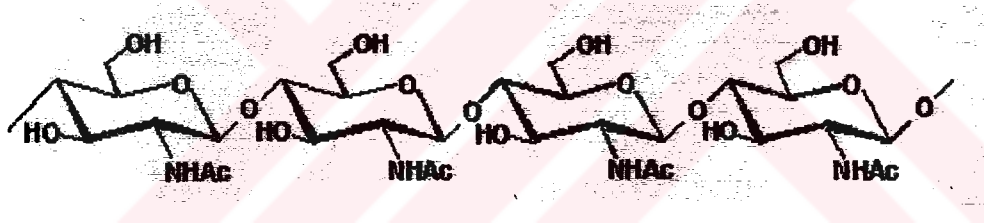
Seyreltik sulu HCl çözeltisinde kireçsizleştirme

Seyreltik sulu NaOH çözeltisinde proteinsizleştirme

% 0.5 KMnO₄ (aq) ve okzalik asit (aq) veya güneş ışığında renksizleştirme



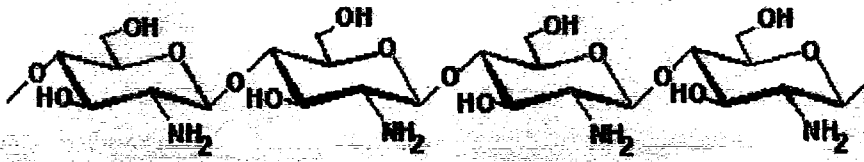
Kitin



Sıcak derişik NaOH çözeltisinde (% 40-50) deasetilasyon



Chitosan



Şekil 2.2 Chitosanın hazırlanışı [32]

3. Kitin izolasyonunda uygulanan işlem koşullarının etkisi
4. Atmosfer
5. Kitinin bazik çözeltiliye oranı
6. Parçacık boyutu

2.4. Chitosanın Özellikleri [31,32,33]

Chitosanın Kimyasal Özellikleri

1. Doğrusal poliamin (poli-0-gulkonsamin) özelliğine sahiptir.
2. Reaktif amino grupları vardır.
3. Kullanılabilir reaktif hidroksil grupları vardır.
4. Bir çok geçiş metal iyonlarını şelatlar.

Chitosanın Biyolojik Özellikleri

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

2.5. Chitosanın Çözelti Özellikleri [31,32,33]

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

Serbest Amin ($-NH_2$)

1. Asidik çözeltilerde çözünür
2. 6.5'den büyük pH'larda çözünmez.
3. H_2SO_4 'te çözünmez.
4. H_3PO_4 'te sınırlı olarak çözünür.
5. Çoğu organik çözücülerde çözünmez.

Katyonik Amin ($-NH_3^+$)

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

2.6. Chitosanın Uygulama Alanları [31,32,33]

Atıksu İşlemi	<ul style="list-style-type: none"> – Metal iyonlarının uzaklaştırılması – Hocoquant / Pıhtılaştırıcı Protein Boya Aminoasitler
Gıda Sanayi	<ul style="list-style-type: none"> – Boya, süspansiyon halindeki katılar vs. uzaklaştırılması – Koruyucu – Renk stabilizasyonu – Hayvansal gıda katkı maddesi
Tıp	<ul style="list-style-type: none"> – Sargılar – Kan kolesterol kontrolü – İlaçların kontrollü salıverilmesi – Deri yanması – Kontakt lens – v.s.
Biyoteknoloji	<ul style="list-style-type: none"> – Enzim sabitleştirilmesi – Protein ayırımı – Hücre iyileşmesi – Kromatografi – Hücre sabitleştirilmesi
Tarım	<ul style="list-style-type: none"> – Tohum kaplama – Gübre – Tarım kimyasal maddelerinin kontrollü salıverilmesi
Kozmetik	<ul style="list-style-type: none"> – Nemlendirici – Yüz, el ve vücut kremleri – Banyo losyonu – v.s.
Kağıt Hamur ve Kağıt	<ul style="list-style-type: none"> – Yüzey işleme – Fotoğrafik kağıt
Membran	<ul style="list-style-type: none"> – Geçirgenlik kontrolü – Ters ozmoz

BÖLÜM 3: BOYARMADELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Boya ve Boyarmadde

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

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

3.2. Tarihçe

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüğü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)'da bulunan İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerinin kırmızı renkli olması çok ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak ceset üzerine sürülen

demiroksitten ileri geldiği sanılmaktadır. Böylece boyaların o zamanlar bile kullanılmış olduğunu düşünebiliriz. Ancak boyaların ilk kullanım şekilleri, resimde nerede kullanıldıkları hakkında henüz kesin bir bilgi edinilememiştir.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zambak karıştırmışlardır. Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır.

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit v.b. maddeleri gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Bunların tarihsel önemleri nedeniyle birkaç üyesini sağladıkları renklere göre sıralayalım.

Erguvan, mor renk

Eski çağların en aranan renklerinden biri erguvandı (purpur). Bu renk, boyarmaddesinin nadir bulunması ve bu yüzden pahalı olması nedeniyle toplum tarafından gücün ve yüksek mevkiin simgesi olarak kabul edilmişti. Jul Sezar mor tolgayı kendisinden başkasının taşımasını yasaklamıştı. Neron zamanında ise bu rengi hak etmeden taşımak veya purpura başka bir rengi ilave etmek krala hakaret sayılır ve ölümle cezalandırılırdı.

Erguvan renginin İsa'dan 1600 yıl önce Girit'te Purpura ve Murex adı verilen iki kabuklu deniz hayvanından uzun bir çalışma sonucu elde edildiği tespit edilmiştir. Hatta birkaç araştırmacının fikri bu boyarmaddenin tarih öncesi zamanlarda İndogermenler tarafından da bilindiğidir. Bu boyarmadde hayvanın bağırsak kanalındaki bir salgı bezinden salgılanır. Doğal halde sarımsı yeşildir. Güneş ışığının etkisiyle çeşitli renkler üzerinden erguvana dönüşür. Erguvan rengine boyama sanatı 12. yy. sonlarına doğru bilinmeyen bir şekilde ortadan kalkmıştır.

Kırmızı

Çok eskiden beri faydalanılan renkli boyarmadde bir bitkisel kök boyasıdır (Lat. *Rubia tinctorum*, Alm. Krapprot, İng. Madder red). Akdeniz çevresi ülkelerinde yetişir. Eskiden Anadolu'nun çeşitli bölgelerinde de yetişen bu bitkinin boyarmaddesi Avrupa'da **Türk kırmızısı** adıyla ün kazanmıştı. 19. yy. sonlarına doğru Osmanlı Devleti'nin dış ticaretinde tahıl ve ipektten sonra üçüncü önemli ihraç maddesiydi. İzmir'den sevk edilen bu maddenin en önemli alıcısı İngiltere'ydi. Boyarmadde bitkinin kökünde bulunur. Kök boya bitkisinin ihtiva ettiği boyarmaddelerden biri ve en önemlisi olan alizarin, sonradan sentetik olarak elde edilmiştir. Haslık derecesi yüksek olan bu boyarmadde, halıcılıkta yünü, kırmızı renge boyamada kullanılmıştır.

Kırmızı renkli boyarmaddenin elde edildiği bir başka kaynak ta kırmızı (*Coccus illicis*, Alm. Kermes) adı ile tanınan bir hayvandır. Bu böcek kırmızı meşesi (*Quercus coccifera*) üzerinde yetişir. Böceğin dışından kırmızı rengi veren kermes asidi izole edilir. 70000 kurutulmuş böcekten yarım kilo boyarmadde elde edilir.

Mavi

Turpgiller familyasından bir bitki türü olan çivit otunda (Lat. *İstatistinctoria*, Alm. Waid, İ. Woad) mavi rengin elde edildiği indigo boyarmaddesi bulunur. Mavi rengin çeşitli tonlarını sağlayan boyarmadde, fermantasyon yolu ile izole edilir. Çivit otu Ortaçağ boyunca Avrupa'da kullanılmıştır. Sentetik indigonun 1897 yılında piyasaya sunulmasıyla doğal indigo önemini yitirmiştir.

Sarı

Önemli renklerden biri olan sarı da, boyacı resedası veya muhabbet çiçeği (*reseda luteola*, Alm. Wau) bitkisinden elde edilir. Bu arsız bitki yol kenarı, moloz yığınları veya evlerde saksıda yetişir. Tüm yeşil kısımları ve çiçekler luteolin boyarmaddesini ihtiva eder. Boyarmadde kurutulmuş bitkinin çay gibi kaynatılmasından elde edilir. Romalılar tarafından derişik özsu seyreltilerek sarı renge boyamada kullanılmıştır. Soğanlı ve güzel bir bitki olan safran da (Lat. *Crocus*) Yunanlılar tarafından sarı renk elde edilmesinde kullanılıyordu.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine daha birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur.

Doğal kökenli boyarmaddelerin elde edilmesi zor ve pahalıydı. Ancak zengin kimseler tarafından kullanılabilirdi. Örneğin mor renk elde edilmesi için kullanılan Purpura adlı deniz hayvanının 8000 kadarından 1 gram boyarmadde çıkartılabiliyordu. Bu durum 19. yy. başında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle değişti.

Sentetik boyarmaddelerin elde edilmesine doğru ilk adım, hem kimyasal yapılarına hem de sentez olanaklarına göre sistematik olmayan araştırmalara dayanır. Teorik organik kimyaya ait bilgiler, o zamanlar henüz yeterli olmadığından bu konudaki ilk başarılar tamamen rastgeledir.

1771 yılında P. Woulfe, indigo ile nitrik asidin reaksiyonundan pikrik asidi elde etmiştir. Bu bileşik sonradan ipeğin boyanmasında kullanılmıştır. Ancak büyük bir öneme sahip olmamıştır.

1854 yılında F.F. Runge taşkömürü katranından anilini izole etti. Oksidasyonu esnasında da anilin siyahının meydana gelişini gözledi. Bu buluş da, o zaman hiçbir pratik öneme sahip olmadı.

1849 yılında da Guinon tarafından ipek boyanmasında pikrik asidi kullanıldı.

1856 yılında W.H. Perkin daha 17 yaşında üniversite öğrencisi olduğu sıralarda kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin ihtiva eden anilinden Mauvein'i (anilin moru) elde etti. Bu madde ilk sentetik ve teknik öneme sahip olan boyarmadde olarak kabul edildi. Ertesi yıl Perkin, babası ve erkek kardeşiyle birlikte Londra yakınlarında Greenford Green'de benzenden başlayarak nitrobenzen, anilin ve anilinin oksitlenmesiyle mauvein'in elde edildiği boyarmadde fabrikasını kurdu.

Gerçekte ilk sentetik organik boyarmaddeyi Woulfe'un elde etmesine rağmen, W.H. Perkin'in mauvein'i sentezi, organik boyarmadde endüstrisinin ilk başlangıcı kabul edilir. Bu durum hem o zamanlarda ilkel maddelerle teknik açıdan ilgi çekici bir ürünün saf elde edilebilmesi ve hem de işletme olgunluğuna kadar geliştirilebilmesi açısından doğrudur.

1856-1859 yıllarında J. Natanson, A.W. Hoffmann, E. Verguin fuksin üzerinde çalışmalar yaptılar. Natanson bu maddeyi anilin ve vinilklorürden elde etti. Diğer iki araştırmacı da fuksin için iki ayrı sentez yolu buldular. Sonraları bu çalışmalar başka araştırmacılar tarafından pratiğe uygulandı.

1862 yılı P. Griess'in azo boyarmaddelerinin sentezine başlangıç yılıdır.

1863 yılında H. Caro ve J. Dale indülin'i buldular.

Organik boyarmadde kimyasının başlangıç zamanlarında azo boyarmaddelerin önemli temsilcileri de keşfedildi. İlk azo boyarmaddelerden biri olan ve bugün de hala kullanılan Bismarc braun C. Matius tarafından aynı yıl sentez edildi.

1867 yılında Coupier tarafından nigrosin bulundu.

1868 de C. Graebe ve C. Liebermann 1,2 Dibromoantrakinon'dan sentetik alizarini elde ettiler. Bu madde, yapısı hakkında belli bir öneri ileri sürülen ilk organik boyarmaddedir.

1873 yılında kükürtlü boyarmaddeler de elde edildi.

1878 yılında A.V. Baeyer indigo'nun sentezini yaptı. Kekule, M. Bullerow, E. Erlenmeyer ve diğer araştırmacılar tarafından 1857 yılından beri çalışılan kimyasal yapıların gerçek bilimsel izahının sonuçlarının alınmasının başlamasıyla, sentetik boyarmaddelerin bilimsel olarak oluşturulması da imkan dahiline girdi.

1876 da O.N. Witt gözlemlerine dayanarak, kromofor ve oksokrom gruplarına ait ilk renk teorisini ileri sürdü.

Aynı yıl H. Caro, sentezini yaptığı metilen mavisinin patentini aldı.

1911 senesi indigosollerin elde edildiği yıldır.

1927 yılında tamamen yeni bir boyarmadde sınıfı olan ftalosiyanimler keşfedildi.

1956, reaktif boyarmaddelerin bulunduğu yıldır.

Boyarmaddelerin elyafa kimyasal bağlanması deneyleri geçen yüzyıldan beri başlamıştı. Fakat ilk olarak 2. Dünya Savaşı'ndan sonra reaktif boyarmaddeleriyle bu konu önem kazandı.

Sentetik elyaf türlerinin elde edilmesiyle de tamamen yeni problemler ortaya çıktı. Dispers boyarmaddeleri zaman zaman ani sıçramalarla gelişti. Bu sınıf boyarmaddeler poliamidlerin ve bilhassa poliester elyafın boyanmasında kullanıldı. Diğer taraftan da poliakrilonitril elyaf için gerekli bazik boyarmaddeler yeniden canlandırıldı.

Daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek sayısız madde sentez edildi. Bunların içinde ticari önemi olan ancak 1500-2000 kadar organik boyarmadde vardır. Başlangıçta boyarmadde fabrikaları olarak kurulan ve hepsi, bugün de mevcut olan

kimya fabrikaları, bu yüzyılın başında kurulmaya başlanmıştır. Boyarmadde yarışına A.B.D. 1918'lerde katıldı. 2. Dünya Savaşı'ndan sonra başta A.B.D. olmak üzere yeni bir atılıma geçen bu endüstri dalı, bugün sınır tanımayacak kadar gelişmiş durumdadır.

3.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

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

3.3.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1. Suda Çözünün Boyarmaddeler

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

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

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

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

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

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

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

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

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

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

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

d) Polikondensasyon Boyarmaddeler

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

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

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

f) Pigmentler

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

3.3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

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

1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

2. Asidik (Anyonik) Boyarmaddeler

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

3. Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asidlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asid boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde

bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilir.

4. Mordan Boyarmaddeler

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

5. Reaktif Boyarmaddeler

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

6. Küpe Boyarmaddeler

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

7. İnkışaf 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 önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

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

9. Dispersiyon Boyarmaddeleri

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

10. Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış 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 sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

3.3.3. 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 gözönüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler,

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

olmak üzere yedi gruba ayrılır [34].

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışılırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü, temas ettiği zaman vücudu tahriş etmekte ve kaşımalara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Ayrıca, aromatik grupların kanserojen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır [35-39].

BÖLÜM 4: DENEL KISIM

4.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

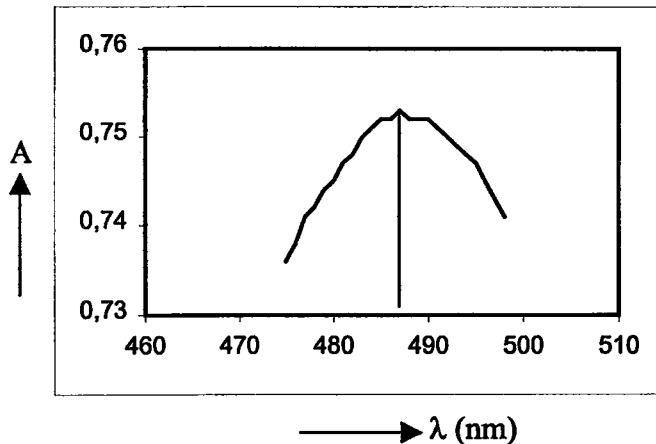
Bu çalışmada adsorplayıcı, adsorplanan ve yüzey değiştirici olarak kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

Madde İsmi	Formülü	Firma	Katalog No
Chitosan	Polimerik	Sigma	C3646
C.I. Asit Oranj 7 (Oranj II)	$C_{16}H_{11}N_2O_4SN_a$	Merck	6885
C.I. Bazik Viyole 3 (Kristal Viyole)	$C_{25}H_{30}ClN_3$	Merck	1.15940
C.I. Reaktif Mavisi 5	$C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$	Sigma	R9503
4-Nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	Fluka	73562
Monokloroasetik Asit	$ClCH_2COOH$	Merck	414
Pridin	C_5H_5N	Merck	–
Etil Alkol	C_2H_5OH	–	–
Glikonitril	$HOCH_2CN$	Aldrich	37.476-8
Sülfürik Asit	H_2SO_4	Merck	–
Asetik Asit	CH_3COOH	Merck	–
Sodyum Hidroksit	$NaOH$	Merck	–

4.2. Sulu Çözeltiden Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

4.2.1. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

Ön çalışma olarak oranj II'nin (O-II) sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu Shimadzu UV-120-02 görünür alan spektrofotometresinde Spektrum 4.1'de



Spektrum 4.1. Sulu çözeltiden Oranj II'ye ilişkin spektrum.

görüldüğü gibi $\lambda_{\max}=487$ nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyu Çizelge 1’de görüldüğü gibi çeşitli oranj II derişimlerine karşılık gelen absorbanlar (A) belirlenerek Şekil 1’de görüldüğü gibi çalışma eğrisi elde edildi.

Daha sonra, öncelikle sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklık (313 K) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce başlangıç derişimi $0.8563 \text{ mmol.L}^{-1}$ olan oranj II’nin 50’şer mL’leri ile çalkalandı. Çizelge 2’de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 2’de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem oranj II’nin $1.2845 \text{ mmol.L}^{-1}$ ve $1.7127 \text{ mmol.L}^{-1}$ başlangıç derişimleri için de yapıldı.

İkinci olarak sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($1.2845 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta oranj II’nin 50’şer mL’leri ile çalkalandı. Çizelge 3’te görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 3’te görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 313 K ve 333 K sıcaklıklarda da yapıldı. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde [40] değerlendirilerek (Çizelge 4) ($t\text{-log}(q_e\text{-}q)$) grafiği çizildi (Şekil 4) ve her bir sıcaklıktaki k_{ads}

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{\text{ads}}}{2.303} t \quad \dots (4.1)$$

adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 5). Burada q_e denge anında adsorplanmış oranj II miktarını (mmol.g^{-1}) ve q ise t anında adsorplanmış oranj II miktarını (mmol.g^{-1}) göstermektedir. Belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri de Arrhenius denkleminde [41] değerlendirilerek (Çizelge 6) ($1/T\text{-log}k_{\text{ads}}$) grafiği çizildi (Şekil 5) ve doğrunun eğiminden

$$\log k_{\text{ads}} = \log A - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots (4.2)$$

oranj II’nin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi belirlendi. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de

[42] değerlendirilerek (Çizelge 7) ($t^{1/2}-C/C_0$) grafiği çizildi (Şekil 6). Burada C_0 oranj

$$\frac{C}{C_0} = K t^{1/2} \quad \dots (4.3)$$

II'nin başlangıç derişimini (mmol.L^{-1}) ve C ise t anında oranj II derişimini (mmol.L^{-1}) göstermektedir. Ayrıca bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde [42] değerlendirilerek (Çizelge 8) ($t^{1/2}-C_a$) grafiği çizildi (Şekil 7) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir

$$C_a = k_p t^{1/2} \quad \dots (4.4)$$

sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 9). Burada C_a t anında birim kütledeki chitosan tarafından adsorplanmış oranj II miktarını (mg.g^{-1}) göstermektedir. Daha sonra, 293 K ve 333 K sıcaklıklarında elde edilen kinetik veriler

McKay *et al.* denkleminde [43] değerlendirilerek (Çizelge 10) $\left(t - \ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right] \right)$ grafiği çizildi (Şekil 8) ve 293 K ile 333 K sıcaklıklarındaki k_f dış kütle transfer

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right] = \ln \left[\frac{mK}{1+mK} \right] - \left[\frac{1+mK}{mK} \cdot k_f S t \right] \quad \dots (4.5)$$

katsayıları belirlendi (Çizelge 11). Burada C_0 oranj II'nin başlangıç derişimini, C oranj II'nin t anındaki derişimini, m birim hacimdeki çözelti başına chitosanın kütlesini (g.L^{-1}), K Langmuir sabitini ($C_{m,b}$) (L.g^{-1}) ve S ise birim hacimdeki çözelti başına chitosan parçacıklarının dış yüzeyini (cm^{-1}) göstermektedir.

Üçüncü olarak sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişiminde ($1.2845 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve sıcaklıkta (313 K) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 100 rpm çalkalama hızında oranj II'nin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 12'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 9'da görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 150 rpm ve 200 rpm çalkalama hızlarında da yapıldı.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, oranj II'nin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50'şer mL'leri ile chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bir süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram chitosan başına adsorplanan mmol oranj II'ye çevrildi (Çizelge 13). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek Şekil 10'da görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Langmuir

$$C_a = C_m \frac{bC_d}{1+bC_d} \quad \dots (4.6)$$

izotermine [44] uyduğı görülerek, Langmuir çizgisel izoterm denkleminde değerlendirildi

$$\frac{C_d}{C_a} = \frac{1}{C_m b} + \frac{C_d}{C_m} \quad \dots (4.7)$$

(Çizelge 14). C_d 'ye karşı C_d/C_a grafiğı çizildi (Şekil 11) ve C_m ile b Langmuir sabitleri belirlendi (Çizelge 15). Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Burada C_m adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitini (mmol.g^{-1}) ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini (L.mmol^{-1}) göstermektedir. Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde [41] değerlendirilerek (Çizelge 16) ΔH (chitosan üzerinde

$$\log b = A - \frac{\Delta H}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots (4.8)$$

oranj II adsorpsiyonu için entalpi değışimi); her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9'da [41] değerlendirilerek ΔG (chitosan üzerinde oranj II adsorpsiyonu için serbest entalpi değışimi); ΔH ile ΔG Denklem 4.10'da [41] birlikte değerlendirilerek ΔS (chitosan

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots (4.9)$$

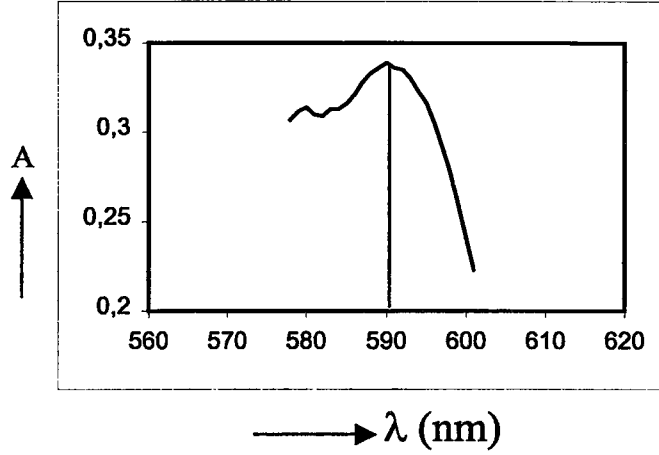
üzerinde oranj II adsorpsiyonu için entropi değışimi) ve her iki sıcaklıktaki C_m

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (4.10)$$

sabiti de Denklem 1.31'de değerlendirilerek chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (Çizelge 17).

4.2.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

Ön çalışma olarak Kristal Viyolenin (KV) sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu Shimadzu UV-120-02 görünür olan spektrofotometresinde Spektrum 4.2'de



Spektrum 4.2. Sulu çözeltiden kristal viyoleye ilişkin spektrum.

görüldüğü gibi $\lambda_{\max}=590$ nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda Çizelge 18'de görüldüğü gibi çeşitli kristal viyole derişimlerine karşılık gelen absorbanslar (A) belirlenerek Şekil 12'de görüldüğü gibi çalışma eğrisi elde edildi.

Daha sonra, öncelikle sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklık (313 K) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce başlangıç derişimi $0.1838 \text{ mmol.L}^{-1}$ olan kristal viyolenin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 19'da görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 13'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem kristal viyolenin $0.3677 \text{ mmol.L}^{-1}$ ve $0.5515 \text{ mmol.L}^{-1}$ başlangıç derişimleri için de yapıldı.

İkinci olarak sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($0.3677 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta kristal viyolenin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 20'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 14'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu

işlem 313 K ve 333 K sıcaklıklarda da yapıldı. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) değerlendirilerek (Çizelge 21) $(t - \log(q_e - q))$ grafiği çizildi (Şekil 15) ve her bir sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 22). Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de (Denklem 4.3) değerlendirilerek (Çizelge 23) $(t^{1/2} - C/C_0)$ grafiği çizildi (Şekil 16). Ayrıca bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 4.4) değerlendirilerek (Çizelge 24) $(t^{1/2} - C_a)$ grafiği çizildi (Şekil 17) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 25). Daha sonra, 293 K ve 333 K sıcaklıklarında elde edilen kinetik veriler McKay *et al.* denkleminde (Denklem 4.5)

değerlendirilerek (Çizelge 26) $\left(t - \ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK} \right] \right)$ grafiği çizildi (Şekil 18) ve 293 K

ile 333 K sıcaklıklarındaki k_f dış kütle transfer katsayıları belirlendi (Çizelge 27).

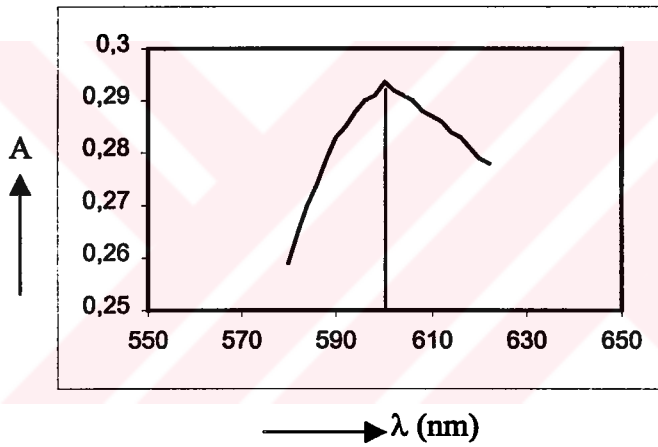
Üçüncü olarak sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişiminde ($0.3677 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve sıcaklıkta (313 K) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 100 rpm çalkalama hızında kristal viyolenin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 28'da görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 19'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 150 rpm ve 200 rpm çalkalama hızlarında da yapıldı.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, kristal viyolenin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50'şer mL'leri ile chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram chitosan başına adsorplanan mmol kristal viyoleye çevrildi (Çizelge 29). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek Şekil 20'de görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Langmuir

izotermine (Denklem 4.6) uyduğu görülerek, sonuçlar Langmuir izgisel izoterm denkleminde (Denklem 4.7) değerlendirildi (izelge 30). C_d 'ye karşı C_d / C_a grafiği çizildi (şekil 21) ve C_m ile b Langmuir sabitleri belirlendi (izelge 31). Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.8) değerlendirilerek (izelge 32) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9'da değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 4.10'da birlikte değerlendirilerek ΔS ve her iki sıcaklıktaki C_m sabiti de Denklem 1.31'de değerlendirilerek chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (izelge 33).

4.2.3. Reaktif Mavisi 5 Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

n alışma olarak reaktif mavisi 5'in (RM5) sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu Shimadzu UV-120-02 görünür alan spektrofotometresinde Spektrum



Spektrum 4.3. Sulu zeltiden reaktif mavisi 5'e ilişkin spektrum.

4.3'de görüldüğü gibi $\lambda_{max}=599$ nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda izelge 34'de görüldüğü gibi çeşitli reaktif mavisi 5 derişimlerine karşılık gelen absorpsanlar (A) belirlenerek şekil 22'de görüldüğü gibi çalışma eğrisi elde edildi.

Daha sonra, öncelikle sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklık (313 K) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce başlangıç derişimi $0.3875 \text{ mmol.L}^{-1}$ olan reaktif mavisi 5'in 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 35'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra şekil 23'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas

süresi belirlendi. Bu işlem reaktif mavisi 5'in $0.5812 \text{ mmol.L}^{-1}$ ve $0.7750 \text{ mmol.L}^{-1}$ başlangıç derişimleri için de yapıldı.

İkinci olarak sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($0.5812 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta reaktif mavisi 5'in 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 36'da görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 24'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 313 K ve 333 K sıcaklıklarda da yapıldı. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) değerlendirilerek (Çizelge 37) $(t-\log(q_e-q))$ grafiği çizildi (Şekil 25) ve her bir sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 38). Bu adsorpsiyon hız sabitleri de Arrhenius denkleminde (Denklem 4.2) değerlendirilerek (Çizelge 39) $(1/T-\log k_{ads})$ grafiği çizildi (Şekil 26) ve doğrunun eğiminden reaktif mavisi 5'in adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi belirlendi. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de (Denklem 4.3) değerlendirilerek (Çizelge 40) $(t^{1/2}-C/C_0)$ grafiği çizildi (Şekil 27). Ayrıca bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 4.4) değerlendirilerek (Çizelge 41) $(t^{1/2}-C_a)$ grafiği çizildi (Şekil 28) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 42).

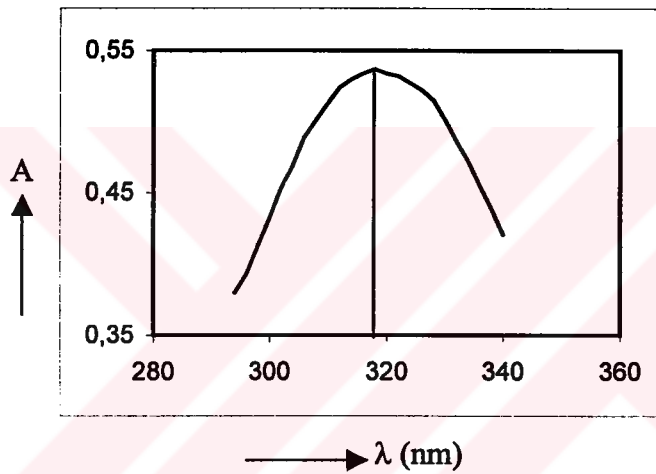
Üçüncü olarak sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişiminde ($0.5812 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve sıcaklıkta (313 K) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 100 rpm çalkalama hızında reaktif mavisi 5'in 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 43'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 29'da görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 150 rpm ve 200 rpm çalkalama hızlarında da yapıldı.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, reaktif mavisi 5'in adsorpsiyon izotermi için stok çözeltilerinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50'şer mL'leri ile chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler

yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram chitosan başına adsorplanan mmol reaktif mavisi 5'e çevrildi (Çizelge 44). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek Şekil 30'da görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Giles izoterm sınıflandırmasına [18] göre H- tipi izoterme uyduğı görüldü. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı.

4.2.4. p-Nitro Fenol Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

Ön çalışma olarak p-nitro fenolün (PNF) sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu Shimadzu UV-120-02 görünür olan spektrofotometresinde Spektrum 4.4'de



Spektrum 4.4. Sulu çözeltiden p-nitro fenole ilişkin spektrum.

görüldüğü gibi $\lambda_{max}=318$ nm olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda Çizelge 45'de görüldüğü gibi çeşitli p-nitro fenol derişimlerine karşılık gelen absorbanlar (A) belirlenerek Şekil 31'de görüldüğü gibi çalışma eğrisi elde edildi.

Daha sonra, öncelikle sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklık (313 K) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce başlangıç derişimi $0.5391 \text{ mmol.L}^{-1}$ olan p-nitro fenolün 50'şer mL'eri ile çalkalandı. Çizelge 46'da görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 32'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi

belirlendi. Bu işlem p-nitro fenolün $1.0783 \text{ mmol.L}^{-1}$ ve $2.1566 \text{ mmol.L}^{-1}$ başlangıç derişimleri için de yapıldı.

İkinci olarak sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($1.0783 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta p-nitro fenolün 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 47'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 33'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 313 K ve 333 K sıcaklıklarda da yapıldı. Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) değerlendirilerek (Çizelge 48) $(t - \log(q_e - q))$ grafiği çizildi (Şekil 34) ve her bir sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 49). Bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de (Denklem 4.3) değerlendirilerek (Çizelge 50) $(t^{1/2} - C/C_0)$ grafiği çizildi (Şekil 35). Ayrıca bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 4.4) değerlendirilerek (Çizelge 51) $(t^{1/2} - C_a)$ grafiği çizildi (Şekil 36) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 52).

Üçüncü olarak sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişiminde ($1.0783 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve sıcaklıkta (313 K) kinetik çalışma yapıldı. Chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 100 rpm çalkalama hızında p-nitro fenolün 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 53'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 37'de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 150 rpm ve 200 rpm çalkalama hızlarında da yapıldı.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, p-nitro fenolün adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50'şer mL'leri ile chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram chitosan başına adsorplanan mmol p-nitro fenole çevrildi

(Çizelge 54). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek Şekil 38'de görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Freundlich izotermine [44] uyduğu görüleberek, sonuçlar Freundlich çizgisel izoterm denkleminde

$$C_a = k C_d^{1/n} \quad \dots (4.11)$$

değerlendirildi (Çizelge 55). $\log C_d$ 'ye karşı $\log C_a$ grafiği çizildi (Şekil 39) ve k ile

$$\log C_a = \log k + \frac{1}{n} \log C_d \quad \dots (4.12)$$

n Freundlich sabitleri belirlendi (Çizelge 56). Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Burada k adsorplayıcının adsorplama kapasitesine ilişkin Freundlich sabitini ($L \cdot g^{-1}$) ve n ise adsorplananın adsorplanma eğilimine ilişkin Freundlich sabitini (–) göstermektedir. Her iki sıcaklıkta elde edilen izotermlerden, aynı denge derişimleri (C_d) için adsorplanan miktarlar (C_a) grafikten belirlendi. Bu C_a değerleri Clausius-Clapeyron denkleminde [41] değerlendirilerek ΔH termodinamik parametresi belirlendi (Çizelge 57).

$$\log C_a = A - \frac{\Delta H}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad \dots (4.13)$$

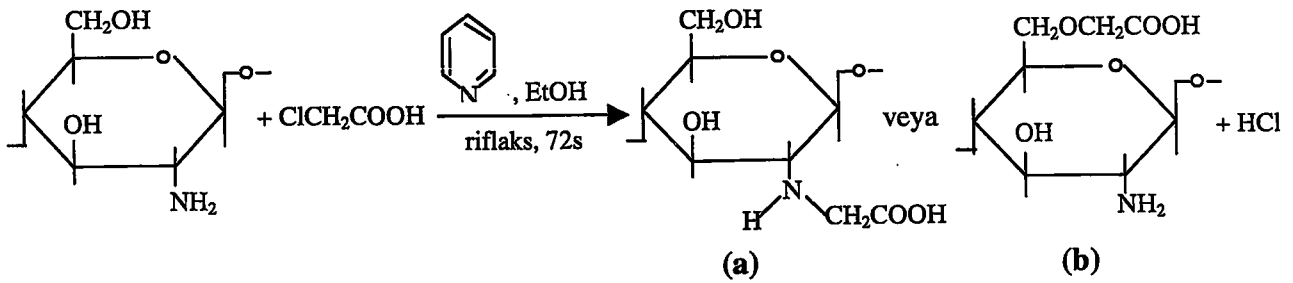
4.3. Sulu Çözeltiden MCM-Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

4.3.1. MCM(Monokarboksimetilleştirilmiş)-Chitosanın Hazırlanışı

45 g chitosan 51.57 g $ClCH_2COOH$ ile 750 mL etil alkol ortamında 75 mL pridin katalizörlüğünde 3 gün süreyle azot atmosferi altında reflaks edildi (Fotoğraf 4.1). Ürün jel sırasıyla $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ sülfürik asit çözeltisiyle ve süzöldükten sonra deiyonize su ile yıkandı ve tekrar $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ asetik asit çözeltisinde karıştırıldı. Süzöldükten sonra, sırasıyla, su, $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ sulu sodyum hidroksit çözeltisi, su, $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ sülfürik asit çözeltisi ve son olarak su ile yıkandı. Kullanılmadan önce sabit bir kütleyle gelinceye kadar vakumda kurutuldu. Karboksilik grupların girişi infrared spektrumu ile doğrulandı. Nötürleştirme titrasyonu ile ölçölen karboksimetilasyon derecesi % 90'dan büyük olarak belirlendi [46].



Fotoğraf 1. MCM chitosanın hazırlanmasında kullanılan düzenek.



Şema 1. MCM-chitosanın sentetik rotası

4.3.2. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($1.2845 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150

rpm) kinetik çalışma yapıldı. MCM-chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta oranj II'nin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 58'de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 40'da görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğe geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) değerlendirilerek (Çizelge 59) $(t - \log(q_e - q))$ grafiği çizildi (Şekil 41) ve her iki sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 60). Bu adsorpsiyon hız sabitleri de Arrhenius denkleminde (Denklem 4.2) değerlendirilerek (Çizelge 61) oranj II'nin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi belirlendi. Bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de (Denklem 4.3) değerlendirilerek (Çizelge 62) $(t^{1/2} - C/C_0)$ grafiği çizildi (Şekil 42). Ayrıca bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 4.4) değerlendirilerek (Çizelge 63) $(t^{1/2} - C_a)$ grafiği çizildi (Şekil 43) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 64).

Bu kinetik çalışmadan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, oranj II'nin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50'şer mL'leri ile MCM-chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram MCM-chitosan başına adsorplanan mmol oranj II'ye çevrildi (Çizelge 65). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek Şekil 44'de görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Giles izoterm sınıflandırmasına [21] göre H tipi izoterme uyduğu görüldü. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı.

4.3.3. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçlar

Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla sabit başlangıç derişimi ($0.3677 \text{ mmol.L}^{-1}$) ve çalkalama hızında (150 rpm) kinetik çalışma yapıldı. MCM-chitosandan 0.2 gramlık numuneler alınarak ilk önce 293 K sıcaklıkta kristal viyolenin 50'şer mL'leri ile çalkalandı. Çizelge 66'da görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarından sonra çalışma eğrisinden uygun seyreltmelerle

adsorplanmadan ortamda kalan derişimler belirlendi. Sonra Şekil 45’de görüldüğü gibi zamana karşı derişim grafiğı geçirilerek denge temas süresi belirlendi. Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) değerlendirilerek (Çizelge 67) $(t - \log(q_e - q))$ grafiğı çizildi (Şekil 46) ve her iki sıcaklıktaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 68). Bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin kinetik ifadesinde de (Denklem 4.3) değerlendirilerek (Çizelge 69) $(t^{1/2} - C/C_0)$ grafiğı çizildi (Şekil 47). Ayrıca bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denklem 4.4) değerlendirilerek (Çizelge 70) $(t^{1/2} - C_a)$ grafiğı çizildi (Şekil 48) ve doğrusal kısımlarının eğiminden her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi (Çizelge 71). Daha sonra, bu iki sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler McKay *et al.* denkleminde (Denklem 4.5) değerlendirilerek (Çizelge 72) $\left(t - \ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right] \right)$ grafiğı çizildi (Şekil 49) ve her bir sıcaklıktaki k_f dış kütle transfer katsayıları belirlendi (Çizelge 73).

Bu kinetik çalışmadan sonra 293 K sıcaklığında ve 150 rpm çalkalama hızında, kristal viyolenin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli (C_b) çözeltilerin 50’şer mL’leri ile MCM-chitosanın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süresi boyunca çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden uygun seyreltmeler yapılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimlerinden denge derişimleri çıkarılarak adsorplanan derişimler (C_a) belirlendi. Belirlenen C_a değerleri gram MCM-chitosan başına adsorplanan mmol kristal viyoleye çevrildi (Çizelge 74). Sonra denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğı geçirilerek Şekil 50’de görüldüğü gibi adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen izotermin Langmuir izotermine (Denklem 4.6) uyduğu görülerek, sonuçlar Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 4.7) değerlendirildi (Çizelge 75). C_d ’ye karşı C_d/C_a grafiğı çizildi (Şekil 51) ve C_m ile b Langmuir sabitleri belirlendi (Çizelge 76). Bu işlem 333 K sıcaklığında da yapıldı. Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.8) değerlendirilerek (Çizelge 77) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9’da değerlendirilerek, ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 4.10’da birlikte değerlendirilerek ΔS ve her iki sıcaklıktaki C_m sabiti de Denklem 1.31’de değerlendirilerek chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (Çizelge 78).

4.3.4. Bazı Boyarmaddelerin Yüzde Uzaklaştırılmalarına İlişkin Denel Sonuçlar

4.3.4.1. Oranj II Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç

1.2845 mmol.L⁻¹ başlangıç derişimleri (C_b) oranj II'nin 50 mL sulu çözeltisi MCM-chitosanın 0.2 gramı ile 780 dak süresince 313 K ve 150 rpm de çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden gerekli seyreltme yapılarak λ_{max}=487 nm'de adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimi (C_b) ve denge derişimi (C_d) Denklem 4.14'de birlikte değerlendirilerek yüzde uzaklaştırılma (%U) hesaplandı (Çizelge 79).

$$\% U = \frac{C_b - C_d}{C_b} \cdot 100 \quad \dots (4.14)$$

4.3.4.2. Kristal Viyole Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç

0.3677 mmol.L⁻¹ başlangıç derişimli (C_b) kristal viyolenin 50 mL sulu çözeltisi MCM-chitosanın 0.2 gramı ile 780 dak süresince 313 K ve 150 rpm de çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden gerekli seyreltme yapılarak λ_{max}=590 nm'de adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimi (C_b) ve denge derişimi (C_d) Denklem 4.14'de birlikte değerlendirilerek yüzde uzaklaştırılma (%U) hesaplandı (Çizelge 79).

4.3.4.3. Reaktif Mavisi 5 Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç

0.5812 mmol.L⁻¹ başlangıç derişimli (C_b) reaktif mavisi 5'in 50 mL sulu çözeltisi MCM-chitosanın 0.2 gramı ile 780 dak süresince 313 K ve 150 rpm de çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden gerekli seyreltme yapılarak λ_{max}=599 nm'de adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimi (C_b) ve denge derişimi (C_d) Denklem 4.14'de birlikte değerlendirilerek yüzde uzaklaştırılma (%U) hesaplandı (Çizelge 79).

4.3.4.4. p-Nitro Fenol Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonuç

1.0783 mmol.L⁻¹ başlangıç derişimli (C_b) p-nitro fenolün 50 mL sulu çözeltisi MCM-chitosanın 0.2 gramı ile 780 dak süresince 313 K ve 150 rpm de çalkalandı. Bu süre sonunda çalışma eğrisinden gerekli seyreltme yapılarak λ_{max}=318 nm'de adsorplanmadan

ortamda kalan denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişimi (C_b) ve denge derişimi (C_d) Denklem 4.14'de birlikte değerlendirilerek yüzde uzaklaştırılma (%U) hesaplandı (Çizelge 79).

Karşılaştırma yapmak amacıyla, MCM-chitosan ile yukarıda belirtilen dört boyarmaddenin yüzde uzaklaştırılmalarına ilişkin deneyler chitosan kullanılarak da yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 79'da verilmiştir.

BÖLÜM 5: SONUÇ VE TARTIŞMA

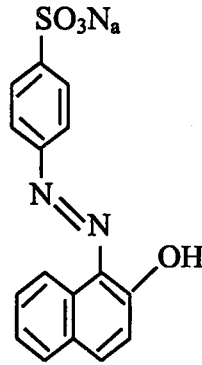
5.1. Sulu Çözeltiden Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

5.1.1. Orange II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 2 sulu çözeltiden chitosan ile farklı başlangıç derişimli oranj II'nin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı oranj II'nin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 2 elde edilmiştir. Şekil 2'den görülebileceği gibi, oranj II'nin başlangıç derişimi arttıkça adsorplanan miktarda da az da olsa bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuç, büyük olasılıkla chitosan ile oranj II arasında kimyasal adsorpsiyon ile birlikte fiziksel adsorpsiyonun da yani sorpsiyon dediğimiz olayın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ise bilindiği üzere genellikle çok tabakalı olarak ve Van der Waals kuvvetleri eşliğinde meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür.

Çizelge 3 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda chitosan ile oranj II'nin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı oranj II'nin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 3 elde edilmiştir. Şekil 3'den görülebileceği gibi, oranj II yüksek sıcaklıkta daha hızlı ancak daha az adsorplanmıştır. Bu sonuç, yine büyük bir olasılıkla chitosan ile oranj II arasında kimyasal adsorpsiyon ile birlikte fiziksel adsorpsiyonun da yani sorpsiyon dediğimiz olayın meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Oranj II chitosan üzerinde kimyasal adsorpsiyondan dolayı yüksek sıcaklıkta daha istemli yani daha hızlı adsorplanırken, fiziksel adsorpsiyondan dolayı da yüksek sıcaklıkta meydana gelen desorpsiyon dolayısı ile daha az adsorplanmaktadır. Böyle bir sonuç, Yoshida ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir [47]. Oranj II anyonik bir boyarmaddedir. Chitosanın yapısındaki amino grubunun pK_a değeri ise 6.3'dür ve amino grubu ($R.NH_2$) $pH = 6.9$ 'da bile kısmen pozitif olarak yüklenir [32]. Oranj II'nin sulu çözeltisi asidik olduğundan dolayı, bu çözeltiye chitosan bırakıldığı zaman yapısındaki amino grubu pozitif olarak yüklenir ve bu pozitif yük ile oranj II'nin yapısında bulunan negatif yük arasında bir kimyasal ilgi doğar. Şekil 5.1'de oranj II'nin molekül formülü verilmiştir.

Çizelge 3'deki deneysel verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) uygulanması ile Çizelge 4'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nun grafiğe



Şekil 5.1. Oranj II'nin molekül formülü

geçirilmesi ile Şekil 4 elde edilmiştir. Şekil 4'deki doğruların eğimlerinden, oranj II'nin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 5]. $1/T$ 'ye karşı Çizelge 5'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitlerinin logaritmalı değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 5 elde edilmiştir. Şekil 5'deki doğrunun eğiminden oranj II'nin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi 25738.35 J/mol olarak belirlenmiştir. Çizelge 3'deki deneysel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 4.4) uygulanması ile de Çizelge 8'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 7 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 9]. Daha sonra, Çizelge 3'de verilen 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki deneysel verilerin McKay *et al.* denkleminde (Denklem 4.5) uygulanması ile Çizelge 10'daki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 8 elde edilmiştir.

Şekil 8'deki doğruların eğimlerinden, oranj II'nin 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki k_f dış kütle transfer katsayıları belirlendi (Çizelge 11). Çizelge 5'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri, Çizelge 9'daki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri ve Çizelge 11'deki k_f dış kütle transfer katsayıları da oranj II'nin chitosan üzerinde sıcaklık yükseldikçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 12 sulu çözeltiden farklı çalkalama hızlarında chitosan ile oranj II'nin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı oranj II'nin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 9 elde edilmiştir. Şekil 9'dan görülebileceği gibi, oranj II yüksek çalkalama hızında daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla

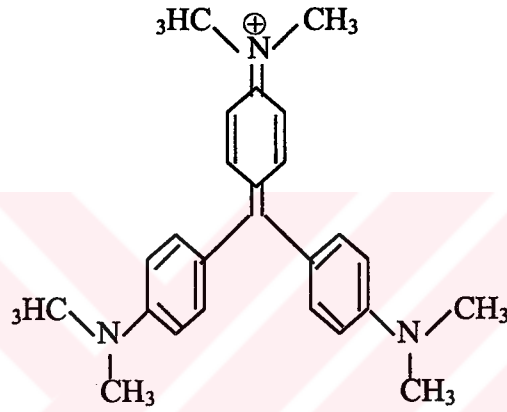
adsorplayıcıyı çevreleyen sınır tabaka (boundary layer) kalınlığının yüksek çalkalama hızında azalmasından ve boyarmaddenin yenmesi gereken direncin şimdi daha az olmasından kaynaklanmaktadır [48].

Çizelge 13 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile oranj II'nin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 10 elde edilmiştir. Şekil 10'dan da görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı yüksek sıcaklıkta oranj II chitosan üzerinde daha az adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine (Denklem 4.6) uymaları sebebi ile, Çizelge 13'deki deneysel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 4.7) uygulanması ile Çizelge 14'deki değerler elde edilmiştir. C_d 'ye karşı C_d/C_a grafiğe geçirilerek Şekil 11 elde edilmiştir. Şekil 11'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 15). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.8) değerlendirilerek (Çizelge 16) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9'da değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 4.10'da birlikte değerlendirilerek ΔS ve her iki sıcaklıktaki C_m sabiti de Denklem 1.31'de değerlendirilerek chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (Çizelge 17). Çizelge 17'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözeltilerden oranj II'nin chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. C_m değerleri de, sulu çözeltilerden oranj II'nin chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorlandığını doğrulamaktadır.

5.1.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 19 sulu çözeltilerden chitosan ile farklı başlangıç derişimli kristal viyolenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı kristal viyolenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 13 elde edilmiştir. Şekil 13'den görülebileceği gibi, kristal viyolenin başlangıç derişimi arttıkça adsorplanan miktarda da önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuç, büyük olasılıkla chitosan ile kristal viyole arasındaki adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği üzere, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olarak ve Van der Waals kuvvetleri eşliğinde meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür.

Çizelge 20 sulu çözülden farklı sıcaklıklarda chitosan ile kristal viyolenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı kristal viyolenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 14 elde edilmiştir. Şekil 14'den görülebileceği gibi, kristal viyole yüksek sıcaklıkta daha az adsorplanmıştır. Bu sonuç, yine büyük bir olasılıkla chitosan ile kristal viyole arasındaki adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olmasından kaynaklanmaktadır. Kristal viyole katyonik bir boyarmaddedir. Dolayısıyla, kristal viyolenin sulu çözeltisi bazik olacağından, bu çözeltiye chitosan bırakıldığı zaman yapısında önemli bir değişiklik meydana gelmez. Şekil 5.2'de kristal viyolenin moleköl formülü verilmiştir.



Şekil 5.2. Kristal Viyolenin Molekül Formülü

Çizelge 20'deki denel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 4.1) uygulanması ile Çizelge 21'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nun grafiğe geçirilmesi ile Şekil 15 elde edilmiştir. Şekil 15'deki doğruların eğimlerinden, kristal viyolenin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 22]. Çizelge 20'deki denel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabitleri ile ilgili ifadesine (Denklem 4.4) uygulanması ile de Çizelge 24'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 17 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 25]. Daha sonra, Çizelge 20'de verilen 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki deneysel verilerin McKay *et al.* denklemine (Denklem 4.5) uygulanması ile Çizelge 26'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK} \right]$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 18 elde edilmiştir. Şekil 18'deki doğruların eğimlerinden, kristal viyolenin 293 K ve 333 K sıcaklıklarındaki k_f dış kütle transfer katsayıları belirlendi (Çizelge 27). Çizelge 22'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri, Çizelge 25'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri ve Çizelge

27'deki k_f dış kütle transfer katsayıları da kristal viyolenin chitosan üzerinde sıcaklık düştükçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 28 sulu çözeltilerden farklı çalkalama hızlarında chitosan ile kristal viyolenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı kristal viyolenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 19 elde edilmiştir. Şekil 19'dan görülebileceği gibi, kristal viyole yüksek çalkalama hızında oldukça fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla adsorplayıcıyı çevreleyen sınır tabaka (boundary layer) kalınlığının yüksek çalkalama hızında azalmasından ve boyarmaddenin yenmesi gereken direncin şimdi daha az olmasından kaynaklanmaktadır [48].

Çizelge 29 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile kristal viyolenin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 20 elde edilmiştir. Şekil 20'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı düşük sıcaklıkta kristal viyole chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine (Denklem 4.6) uymaları sebebi ile, Çizelge 29'daki denel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 4.7) uygulanması ile Çizelge 30'daki değerler elde edilmiştir. C_d 'ye karşı C_d/C_a grafiğe geçirilerek Şekil 21 elde edilmiştir. Şekil 21'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 31). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.8) değerlendirilerek (Çizelge 32) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9'da değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 4.10'da birlikte değerlendirilerek ΔS ve her iki sıcaklıktaki C_m sabiti de Denklem 1.31'de değerlendirilerek chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (Çizelge 33).

Çizelge 33'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözeltilerden kristal viyolenin chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. C_m değerleri de, sulu çözeltilerden kristal viyolenin chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplandığını doğrulamaktadır.

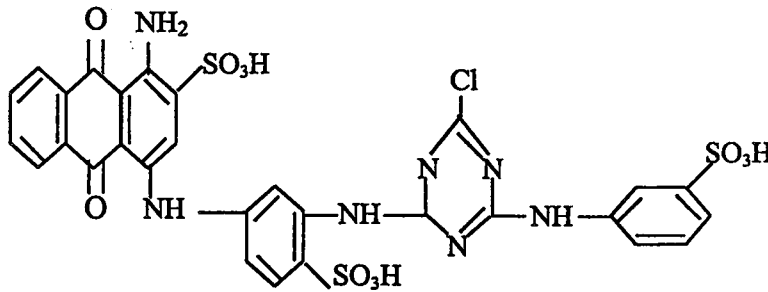
5.1.3. Reaktif Mavisi 5 Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 35 sulu çözeltilerden chitosan ile farklı başlangıç derişimli reaktif mavisi 5'in adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini

içermektedir. Zamana karşı reaktif mavisi 5'in adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 23 elde edilmiştir. Şekil 23'den görülebileceği gibi, reaktif mavisi 5'in başlangıç derişimi arttıkça adsorplanan miktarda önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu sonuç, büyük olasılıkla chitosan ile reaktif mavisi 5 arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 37 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda chitosan ile reaktif mavisi 5'in adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı reaktif mavisi 5'in adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 24 elde edilmiştir. Şekil 24'den görülebileceği gibi, reaktif mavisi 5 yüksek sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, yukarıda da söylendiği üzere büyük bir olasılıkla chitosan ile reaktif mavisi 5 arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Reaktif mavisi 5 anyonik bir boyarmaddedir. Yapısında molekül başına üç SO_3^- grubu vardır. Bu üç SO_3^- grubu reaktif mavisi 5'i oldukça asidik yapmaktadır. Daha önce ifade edildiği üzere, chitosanın yapısındaki amino grubunun pK_a değeri ise 6.3 dür ve amino grubu (R.NH_2) $\text{pH} = 6.9$ 'da bile kısmen pozitif olarak yüklenir [32]. Reaktif mavisi 5'in sulu çözeltisi asidik olduğundan dolayı, bu çözelteye chitosan bırakıldığı zaman yapısındaki amino grubu pozitif olarak yüklenir ve bu pozitif yük ile reaktif mavisi 5'in yapısında bulunan negatif yükler arasında kuvvetli bir kimyasal ilgi doğar. Şekil 5.3'te reaktif mavisi 5'in molekül formülü verilmiştir.

Çizelge 36'daki denel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 4.1) uygulanması ile Çizelge 37'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nun grafiğe geçirilmesi ile Şekil 25 elde edilmiştir. Şekil 25'deki doğruların eğimlerinden, reaktif



Şekil 5.3. Reaktif mavisi 5'in molekül formülü

mavisi 5'in farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 38]. $1/T$ 'ye karşı Çizelge 38'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitlerinin logaritmalı değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 26 elde edilmiştir. Şekil 26'daki doğrunun eğiminden reaktif mavisi 5'in adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi 7017.16 J/mol olarak belirlenmiştir. Çizelge 36'daki denel verilen Weber ve Morris denkleminin gözenek

difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 4.4) uygulanması ile de Çizelge 41'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 28 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 42]. Çizelge 38'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 42'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de reaktif mavisi 5'in chitosan üzerinde sıcaklık yükseldikçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 43 sulu çözeltilerden farklı çalkalama hızlarında chitosan ile reaktif mavisi 5'in adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı reaktif mavisi 5'in adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 29 elde edilmiştir. Şekil 29'dan görülebileceği gibi, çalkalama hızı değişikçe reaktif mavisi 5'in chitosan üzerindeki adsorplanan miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla chitosan ile reaktif mavisi 5 arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Çünkü, reaktif mavisi 5 oldukça asidik bir boyarmaddedir. Bu boyarmaddenin sulu çözeltilisinde chitosanın yapısındaki amino grubu pozitif olarak yüklenir ve reaktif mavisi 5 ile chitosan arasında kuvvetli bir kimyasal ilgi doğar. Bu kimyasal ilgi sonucunda, adsorplayıcıyı çevreleyen sınır tabaka direnci zayıflamakta ve reaktif mavisi 5'in chitosan üzerindeki adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi önemsiz olmaktadır.

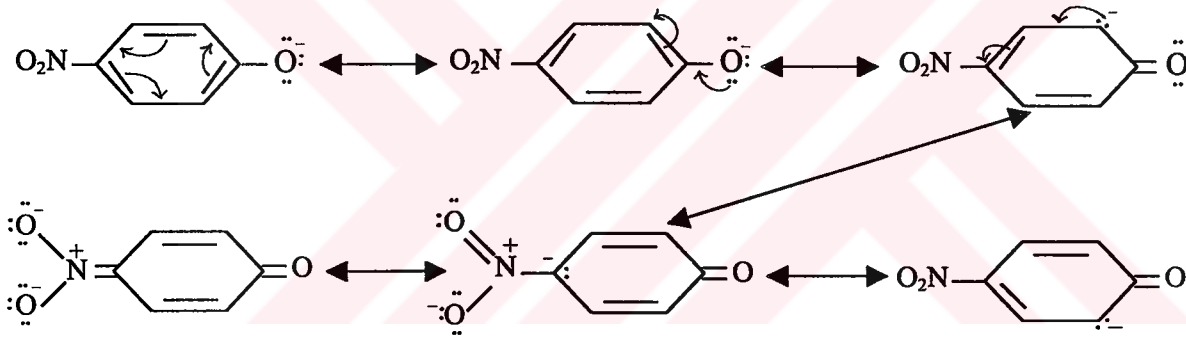
Çizelge 44 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile reaktif mavisi 5'in adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 30 elde edilmiştir. Şekil 30'dan da görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı yüksek sıcaklıkta reaktif mavisi 5 chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Her iki sıcaklıktaki izotermin başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, chitosan ile reaktif mavisi 5 arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyonun diğer bir ifadesidir. Bu tip izoterm, bilindiği üzere Giles tarafından yapılan izoterm sınıflandırmasında [21] H- tipi izoterm olarak belirtilmiştir.

5.1.4. p-Nitro Fenol Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

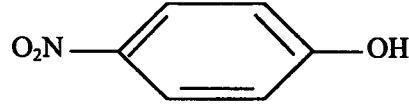
Çizelge 46 sulu çözeltilerden chitosan ile farklı başlangıç derişimli p-nitro fenolün adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı p-nitro fenolün adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 32 elde edilmiştir. Şekil 32'den görülebileceği gibi, p-nitro

fenolün başlangıç derişimi arttıkça adsorplanan miktarda da bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuç, büyük olasılıkla chitosan ile p-nitro fenol arasındaki adsorpsiyonun önemli ölçüde fiziksel adsorpsiyon olmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği ve daha önce de belirtildiği üzere, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olarak ve Van der Waals kuvvetleri eşliğinde meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür.

Çizelge 47 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda chitosan ile p-nitro fenolün adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı p-nitro fenolün adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 33 elde edilmiştir. Şekil 33'den görülebileceği gibi, p-nitro fenol düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, yine büyük bir olasılıkla chitosan ile p-nitro fenol arasındaki adsorpsiyonun önemli ölçüde fiziksel adsorpsiyon olmasından kaynaklanmaktadır. p-nitro fenol boyarmadde sentezinde kullanılan ve pK_a 'sı 7.15 olan asidik bir başlangıç maddesidir. O-H bağı kolaylıkla kopabilir ve nitro grubu,



anyondaki negatif yükün delokalize olmasına yardım ederek yapıya bir rezonans kararlılığı kazandırmaktadır [49]. Daha önce ifade edildiği üzere, chitosanın yapısındaki amino grubunun pK_a değeri ise 6.3'dür ve amino grubu ($R.NH_2$) $pH = 6.9$ 'da bile kısmen pozitif olarak yüklenir [32]. p-nitro fenolün sulu çözeltisi asidik olduğundan dolayı, bu çözeltiye chitosan bırakıldığı zaman yapısındaki amino grubu pozitif olarak yüklenir ve bu pozitif yük ile p-nitro fenolün yapısında bulunan ve delokalize olmuş olan negatif yük arasında bir etkileşme olmakta ancak, zayıf asit olması ve anyonik yapısının rezonans kararlılığı sebebiyle p-nitro fenol ile chitosan arasındaki adsorpsiyon önemli ölçüde fiziksel olmaktadır. Şekil 5.4'te p-nitro fenolün molekül formülü verilmiştir. Çizelge 47'deki denel verilerin Lagergren denkleminde (Denklemler 4.1) uygulanması ile Çizelge 48'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 34 elde edilmiştir. Şekil 34'deki doğruların eğimlerinden, p-nitro fenolün farklı sıcaklıklardaki k_{ads}



Şekil 5.4. p-nitro fenolün molekül formülü

adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 49]. Çizelge 47'deki denel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 4.4) uygulanması ile de Çizelge 51'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 36 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 52]. Çizelge 49'daki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 52'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de p-nitro fenolün chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 53 sulu çözeltilerden farklı çalkalama hızlarında chitosan ile p-nitro fenolün adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı p-nitro fenolün adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 37 elde edilmiştir. Şekil 37'den görülebileceği gibi, p-nitro fenol yüksek çalkalama hızında daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla adsorplayıcıyı çevreleyen sınır tabaka (boundary layer) kalınlığının yüksek çalkalama hızında azalmasından ve p-nitro fenolün yenmesi gereken direncin şimdi daha az olmasından kaynaklanmaktadır [48].

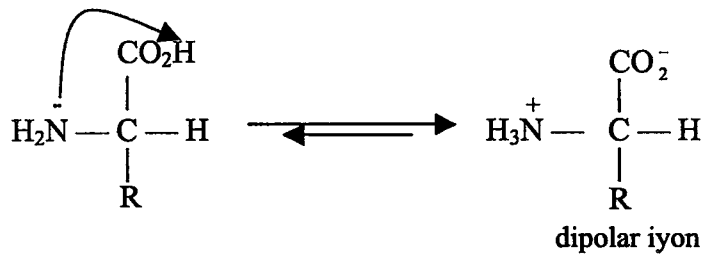
Çizelge 54 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki chitosan ile p-nitro fenolün adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 38 elde edilmiştir. Şekil 38'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı düşük sıcaklıkta p-nitro fenol chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine (Denklem 4.11) uymaları sebebi ile, Çizelge 54'deki deneysel verilerin Freundlich çizgisel izoterm denklemine (Denklem 4.12) uygulanması ile Çizelge 55'deki değerler elde edilmiştir. $\log C_d$ 'ye karşı $\log C_a$ grafiğe geçirilerek Şekil 39 elde edilmiştir. Şekil 39'daki doğruların eğim ve kaymalarından k ve n Freundlich sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 56). Şekil 38'den, her iki sıcaklıktaki aynı denge derişimleri (C_d) için adsorplanan miktarlar (C_a) belirlendi. Bu C_a değerleri Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.13) değerlendirildi ve ΔH termodinamik parametresi belirlendi (Çizelge 57). Çizelge 57'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözeltilerden p-nitro

fenolün chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Freundlich izoterm denklemindeki k sabitinin düşük sıcaklıkta daha büyük olması, chitosanın düşük sıcaklıkta p-nitro fenolü adsorplama yeteneğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

5.2. Sulu Çözeltiden MCM-Chitosan İle Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

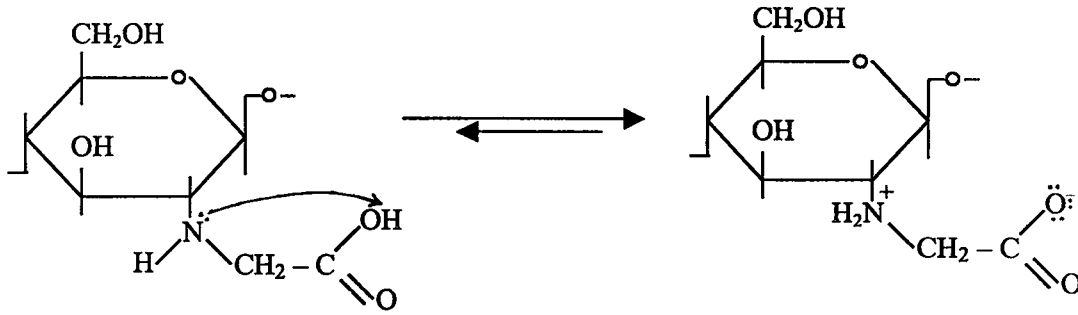
5.2.1. Oranj II Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 58 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklarda MCM-chitosan ile oranj II'nin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı oranj II'nin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 40 elde edilmiştir. Şekil 40'dan görülebileceği gibi, oranj II yüksek sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla MCM-chitosan ile oranj II arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Oranj II anyonik bir boyarmaddedir. MCM-chitosan ise yapı itibariyle bir aminoasiti andırmaktadır (Şema 4.1). Bilindiği üzere, amino asitler pek çok karboksilli asitlerden daha az asidik, pek çok aminlerden de daha az baziktirler. Amino asitlerin bu beklenmeyen özellikleri göstermelerinin nedeni, amino asidin aynı molekülde bazik amino grubu ve asidik karboksil grubu içermesidir. Amino asit, zwitter iyon (Almanca: zwitter "melez"den) olarak da isimlendirilen dipolar iyonu veren molekül içi asit-baz tepkimesine uğrar [49]. Aşağıdaki amino asitin molekül içi asit-baz tepkimesine benzer olarak



MCM-chitosan da aşağıdaki gibi molekül içi asit-baz tepkimesine uğrar. Bunun sonucu olarak, MCM chitosandaki amino grubu pozitif olarak yüklenir. Ayrıca, oranj II'nin sulu çözeltisi asidik olduğundan dolayı, bu çözeltiliye MCM-chitosan bırakıldığı zaman zwitter iyon etkisinden dolayı yapısındaki pozitif olarak yüklenmiş olan amino grubu daha da sağlamlaşır ve bu pozitif olarak yüklenmiş olan amino grubu ile oranj II'nin yapısındaki SO_3^- grubu arasında çok kuvvetli bir kimyasal ilgi doğar. Dolayısı ile MCM-chitosan ile

oranj II arasındaki adsorpsiyon kimyasal bir adsorpsiyon olduğundan, yüksek sıcaklıkta oranj II MCM-chitosan üzerinde daha fazla adsorplanır.



Çizelge 58'deki denel verilerin Lagergren denklemine (Denklem 4.1) uygulanması ile Çizelge 59'daki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 41 elde edilmiştir. Şekil 41'deki doğruların eğimlerinden, oranj II'nin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 60]. Bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denklemine (Denklem 4.2) değerlendirilerek de oranj II'nin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen E_a aktivasyon enerjisi 1559.79 J/mol olarak belirlenmiştir. Çizelge 58'deki denel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 4.1) uygulanması ile de Çizelge 63'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 43 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 64].

Çizelge 60'daki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve Çizelge 64'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri de oranj II'nin MCM-chitosan üzerinde sıcaklık yükseldikçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 65 sulu çözeltiden farklı sıcaklıklardaki MCM-chitosan ile oranj II'nin adsorpsiyon izotermine ilişkin denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 44 elde edilmiştir. Şekil 44'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı yüksek sıcaklıkta oranj II MCM-chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Her iki sıcaklıktaki izoterm başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, MCM-chitosan ile oranj II arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyonun diğer bir ifadesidir. Bu tip izoterm, bilindiği üzere Giles tarafından yapılan izoterm sınıflandırmasında [21] H- tipi izoterm olarak belirtilmiştir.

5.2.2. Kristal Viyole Adsorpsiyonuna İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 66 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda MCM-chitosan ile kristal viyolenin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı kristal viyolenin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 45 elde edilmiştir. Şekil 45'den görülebileceği gibi, kristal viyole düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplanmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla MCM-chitosan ile kristal viyole arasındaki fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Kristal viyole katyonik bir boyarmaddedir. MCM-chitosanın yapısındaki amino grubu ise yukarıda belirtildiği gibi molekül içi asit-baz tepkimesinden dolayı pozitif olarak yüklenmiştir. Dolayısı ile MCM-chitosan ile kristal viyole arasında sadece fiziksel bir adsorpsiyon olmaktadır.

Çizelge 66'daki denel verilerin Lagergren denkleminde (Denklem 4.1) uygulanması ile Çizelge 67'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 46 elde edilmiştir. Şekil 46'daki doğruların eğimlerinden, kristal viyolenin farklı sıcaklıklardaki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri belirlenmiştir [Çizelge 68]. Çizelge 66'daki denel verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denklem 4.4) uygulanması ile de Çizelge 70'deki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_a grafiğe geçirilerek Şekil 48 elde edilmiştir. Doğrusal kısımlarının eğimlerinden, her bir sıcaklıktaki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri belirlendi [Çizelge 71]. Daha sonra, Çizelge 66'daki deneysel verilerin McKay *et al.* denkleminde (Denklem 4.5) uygulanması ile Çizelge 72'deki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK} \right]$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 49 elde edilmiştir. Şekil 49'daki doğruların eğimlerinden, kristal viyolenin farklı sıcaklıklardaki k_f dış kütle transfer katsayıları belirlendi [Çizelge 73]. Çizelge 68'deki k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri, Çizelge 71'deki k_p gözenek difüzyon hız sabitleri ve Çizelge 73'deki k_f dış kütle transfer katsayıları da kristal viyolenin MCM-chitosan üzerinde sıcaklık düştükçe daha hızlı adsorplandığını doğrulamaktadır.

Çizelge 74 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki MCM-chitosan ile kristal viyolenin adsorpsiyon izotermine ait denge derişimlerini ve adsorplanan miktarları içermektedir. C_d 'ye karşı C_a 'nın grafiğe geçirilmesi ile Şekil 50 elde edilmiştir. Şekil 50'den de görülebileceği gibi, daha önce belirtilen nedenden dolayı düşük sıcaklıkta kristal viyole MCM-chitosan üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Elde edilen izotermilerin Langmuir

adsorpsiyon izotermine (Denklem 4.6) uymaları sebebi ile, Çizelge 74'deki denel verilerin Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denklem 4.7) uygulanması ile Çizelge 75'deki değerler elde edilmiştir. C_d 'ye karşı C_d/C_a grafiğe geçirilerek Şekil 51 elde edilmiştir. Şekil 51'deki doğruların eğim ve kaymalarından C_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 76). Her iki sıcaklıktaki b sabiti Clausius-Clapeyron denkleminde (Denklem 4.8) değerlendirilerek (Çizelge 77) ΔH ; her iki sıcaklıktaki b sabiti Denklem 4.9'da değerlendirilerek ΔG ; ΔH ile ΔG Denklem 4.10'da birlikte değerlendirilerek ΔS ve her iki sıcaklıktaki C_m sabiti de Denklem 1.31'de değerlendirilerek MCM-chitosanın özgül yüzey alanı (S) belirlendi (Çizelge 78). Çizelge 78'deki ΔH değerinin negatif olması da, sulu çözeltilerden kristal viyolenin MCM-chitosan üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. C_m değerleri de, sulu çözeltilerden kristal viyolenin MCM-chitosan üzerinde düşük sıcaklıkta daha fazla adsorplandığını doğrulamaktadır.

5.2.3. Bazı Boyarmaddelerin Yüzde Uzaklaştırılmalarına İlişkin Denel Sonuçların Değerlendirilmesi

5.2.3.1. Oranj II Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi

Çizelge 79'dan da görülebileceği gibi, MCM-chitosan oranj II'yi chitosanın uzaklaştırdığından daha fazla uzaklaştırmıştır. Bunun sebebi daha önce açıklanmıştır.

5.2.3.2. Kristal Viyole Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi

Çizelge 79'dan da görülebileceği gibi, MCM-chitosan kristal viyoleyi chitosanın uzaklaştırdığından daha az uzaklaştırmıştır. Bunun da sebebi daha önce açıklanmıştır.

5.2.3.3. Reaktif Mavisi 5 Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi

Çizelge 79'dan da görülebileceği gibi, MCM-chitosan reaktif mavisi 5'i chitosanın uzaklaştırdığından daha fazla uzaklaştırmıştır. Ancak, oranj II uzaklaştırılmasındaki kadar fazla artış olmamıştır. Çünkü reaktif mavisi 5 oldukça asidiktir ve chitosanın yapısındaki amino grubu bu boyarmaddenin sulu çözeltisinde zaten yeterince pozitif yüklenmektedir. Dolayısı ile MCM-chitosan reaktif mavisi 5'in uzaklaştırılmasını çok fazla arttırmamıştır.

5.2.3.4. p-Nitro Fenol Yüzde Uzaklaştırılmasına İlişkin Sonucun Değerlendirilmesi

Çizelge 79'dan da görülebileceği gibi, MCM-chitosan p-nitro fenolü chitosanın uzaklaştırdığından daha az uzaklaştırmıştır. Bu sonuç, büyük bir olasılıkla MCM-chitosanın normal chitosana göre daha asidik olmasından ve MCM-chitosanın p-nitro fenolün yapısındaki 0-H bağının kopmasını zorlaştırarak p-nitro fenolün negatif yüklenmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.

5.3. Genel Değerlendirmeler ve Öneriler

Şimdiye kadar yapılmış olan boyarmadde adsorpsiyonu çalışmalarında bir çok adsorplayıcı (aktif karbon, uçucu kil v.s.) kullanılmış, ancak chitosan ile yapılan boyarmadde adsorpsiyon çalışmaları oldukça azdır. Ayrıca, chitosan ile yapılan çalışmalarda sadece asidik ve kısmen de reaktif boyarmaddelerle çalışılmıştır. Yine bu çalışmalarda, adsorpsiyon verimini etkileyen etkenler (başlangıç derişimi, sıcaklık, çalkalama hızı, v.s.) pek incelenmemiştir. Bu çalışmada ise; asidik olan bir boyarmadde (oranj II), bazik olan bir boyarmadde (kristal viyole), reaktif olan bir boyarmadde (reaktif mavisi 5) ve ideal adsorplanan olarak kabul edilen p-nitro fenol adsorplanan olarak kullanılmış ve bunların hangi koşullarda daha iyi adsorplandıkları incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verimini arttırmak amacıyla chitosan modifiye edilmiş ve bu modifiye edilmiş chitosan yani MCM-chitosan ile oranj II ve reaktif mavisi 5 adsorpsiyonunda önemli ölçüde artış sağlanmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlara dayanarak maksimum adsorpsiyon verimi için;

1. Sulu çözülden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu yapılacak ise bu boyarmaddenin başlangıç derişimi yüksek tutulmalı, düşük sıcaklıkta ve yüksek çalkalama hızında çalışılmalıdır.

2. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu yapılacak ise bu boyarmaddenin başlangıç derişimi yüksek tutulmalı, düşük sıcaklıkta ve yüksek çalkalama hızında çalışılmalıdır.

3. Sulu çözülden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu yapılacak ise yüksek sıcaklıkta çalışılmalıdır.

4. Sulu çözümlerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu yapılacak ise bu adsorplananın başlangıç derişimi yüksek tutulmalı, düşük sıcaklıkta ve yüksek çalkalama hızında çalışılmalıdır.

5. Sulu çözümlerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonu yapılacak ise yüksek sıcaklıkta çalışılmalıdır. Ayrıca, MCM-chitosan oranj II'yi chitosandan çok daha fazla adsorpladığından dolayı, chitosanı ClCH₂COOH ile modifiye etmek gerekir. Chitosanın ClCH₂COOH ile modifikasyonu fazla maliyet gerektirmektedir.

6. Sulu çözümlerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu yapılacak ise düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır. Ancak, MCM-chitosan kristal viyoleyi chitosandan daha az adsorpladığından dolayı, chitosanı ClCH₂COOH ile modifiye etmeye gerek yoktur.

7. MCM-chitosan reaktif mavisi 5'i chitosandan daha fazla adsorpladığından dolayı, chitosanı ClCH₂COOH ile modifiye etmek gerekir.

8. MCM-chitosan p-nitro fenolü chitosandan daha az adsorpladığından dolayı, chitosanı ClCH₂COOH ile modifiye etmeye gerek yoktur.

Sonuç olarak; chitosanın hem bir çok adsorplayıcıya göre daha ucuz, hem bir çok adsorplayıcıya göre daha kolaylıkla temin edilebilmesi ve hem de bir çok adsorplayıcıya göre daha iyi bir adsorplayıcı olması nedeni ile, özellikle asidik olan boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, çevreye ilişkin boyarmadde adsorpsiyonu çalışmalarında diğer adsorplayıcılar ile birlikte chitosanın ve ayrıca asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda chitosandan çok daha iyi bir adsorplayıcı olan ve modifikasyonu fazla maliyet gerektirmeyen MCM-chitosanın da kullanılabileceği rahatlıkla söylenebilir.

ÇİZELGE LİSTESİ

- Çizelge 1.** Oranj II'nin çalışma eğrisine ilişkin veriler
- Çizelge 2.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 3.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 4.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 5.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 6.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 7.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 8.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 9.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 10.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 11.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları
- Çizelge 12.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 13.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler
- Çizelge 14.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

- Çizelge 15.** Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri
- Çizelge 16.** Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 17.** Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları
- Çizelge 18.** Kristal viyolenin çalışma eğrisine ilişkin veriler
- Çizelge 19.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 20.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 21.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 22.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 23.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 24.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 25.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 26.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 27.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları
- Çizelge 28.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 29.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

- Çizelge 30.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 31.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri
- Çizelge 32.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 33.** Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları
- Çizelge 34.** Reaktif mavisi 5'in çalışma eğrisine ilişkin veriler
- Çizelge 35.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 36.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 37.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 38.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 39.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 40.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 41.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 42.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 43.** Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler

- Çizelge 44.** Sulu çözüldüden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler
- Çizelge 45.** p-nitro fenol'ün çalışma eğrisine ilişkin veriler
- Çizelge 46.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 47.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 48.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 49.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 50.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 51.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 52.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 53.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 54.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler
- Çizelge 55.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 56.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri
- Çizelge 57.** Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler
- Çizelge 58.** Sulu çözüldüden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

- Çizelge 59.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 60.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 61.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 62.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 63.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 64.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 65.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler
- Çizelge 66.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler
- Çizelge 67.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 68.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri
- Çizelge 69.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 70.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi
- Çizelge 71.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri
- Çizelge 72.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi

- Çizelge 73.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları
- Çizelge 74.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler
- Çizelge 75.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 76.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri
- Çizelge 77.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi
- Çizelge 78.** Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları
- Çizelge 79.** Sulu çözeltilerden chitosan ve MCM-chitosan ile oranj II, kristal viyole, reaktif mavimsi 5 ve p-nitro fenolün % uzaklaştırılmalarına ilişkin deneysel sonuçlar

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1.** Oranj II'ye ilişkin çalışma eğrisi
- Şekil 2.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi
- Şekil 3.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 4.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 5.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\log k_{ads}$ çizimi
- Şekil 6.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 7.** Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında oranj II'nin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 8.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri
- Şekil 9.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi
- Şekil 10.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 11.** Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
- Şekil 12.** Kristal viyoleye ilişkin çalışma eğrisi
- Şekil 13.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi
- Şekil 14.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 15.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 16.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 17.** Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında kristal viyolenin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 18.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri

- Şekil 19.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi
- Şekil 20.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 21.** Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
- Şekil 22.** Reaktif mavisi 5'e ilişkin çalışma eğrisi
- Şekil 23.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi
- Şekil 24.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 25.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 26.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\log k_{ads}$ çizimi
- Şekil 27.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 28.** Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında reaktif mavisi 5'in gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 29.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi
- Şekil 30.** Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 31.** p-nitro fenole ilişkin çalışma eğrisi
- Şekil 32.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi
- Şekil 33.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 34.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 35.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 36.** Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında p-nitro fenolün gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri

- Şekil 37.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi
- Şekil 38.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 39.** Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izoterm çizimleri
- Şekil 40.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 41.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 42.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 43.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile uzaklaştırılması sırasında oranj II'nin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 44.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 45.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
- Şekil 46.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
- Şekil 47.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 48.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile uzaklaştırılması sırasında kristal viyolenin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri
- Şekil 49.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri
- Şekil 50.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi
- Şekil 51.** Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri

Çizelge 1. Oranj II'nin çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	$C \times 10^3 \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$
0,098	3.4254
0,195	10.2761
0,292	17.1268
0,389	23.9775
0,486	30.8282
0,583	37.6790

Çizelge 2. Sulu çözülden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler

$C_0 = 0.8563 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 1.2845 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 1.7127 \text{ mmol.L}^{-1}$	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
4	0.8409	7	1.2384	7	1.6908
8	0.8364	15	1.1773	15	1.6407
16	0.7794	30	1.1365	30	1.5948
32	0.7102	60	1.0838	60	1.4960
64	0.6583	90	1.0333	120	1.4291
120	0.5757	120	1.0000	180	1.4316
150	0.5792	150	0.9933	240	1.3880
182	0.5792	180	0.9588	300	1.3823
210	0.5835	210	0.9905	360	1.3951
270	0.5921	240	0.9933	420	1.4085
330	0.5680	300	0.9673		
		330	0.9933		

Çizelge 3. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	1.2264	7	1.2000	7	1.1818
15	1.2277	15	1.1733	15	1.1272
30	1.1787	30	1.1417	30	1.0350
60	1.1555	60	1.0500	60	0.9275
120	1.0021	120	0.9080	120	0.8287
180	0.8911	180	0.8180	180	0.7590
240	0.7967	240	0.7557	240	0.7290
300	0.7135	300	0.7180	300	0.7486
360	0.6433	360	0.6787	360	0.7474
420	0.5920	420	0.6583	420	0.7227
480	0.5800	480	0.6503	480	0.7200
540	0.5883	540	0.6505	540	0.7223
600	0.5800	600	0.6495		
660	0.5800				

Çizelge 4. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)
7	2.3614	7	2.3071	7	2.1945
15	2.3478	15	2.2840	15	2.1462
30	2.3225	30	2.2406	30	2.0558
60	2.2717	60	2.1539	60	1.8750
120	2.1702	120	1.9805	120	1.5133
180	2.0687	180	1.8071	180	1.1517
240	1.9671	240	1.6337	240	0.7900
300	1.8656	300	1.4603	300	0.4284
360	1.7641	360	1.2869		
420	1.6626	420	1.1135		

Çizelge 5. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	k_{ads} (dak ⁻¹)
293	0.0039
313	0.0067
333	0.0138

Çizelge 6. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\log k_{ads}$ (dak ⁻¹)
3.4130	- 2.4089
3.1949	- 2.1739
3.0030	- 1.8601

Çizelge 7. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀
2.646	0.964	2.646	0.9368	2.646	0.9150
3.873	0.947	3.873	0.9109	3.873	0.8720
5.477	0.925	5.477	0.8770	5.477	0.8170
7.746	0.893	7.746	0.8292	7.746	0.7390
10.954	0.848	10.954	0.7615	10.954	0.6290
13.416	0.814	13.416	0.7095	13.416	0.5440
15.492	0.785	15.492	0.6657	15.492	0.4730
17.321	0.760	17.321	0.6271	17.321	0.4100
18.974	0.737	18.974	0.5922	18.974	0.3530
20.494	0.716	20.494	0.5602	20.494	0.3010
21.909	0.696	21.909	0.5303	21.909	0.2520
23.239	0.678	23.239	0.5023	23.238	0.2063

Çizelge 8. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg.g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg.g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg.g}^{-1})$
2.646	5.0900	2.646	7.4000	2.646	8.9950
3.873	4.9750	3.873	9.3900	3.873	13.7775
5.477	9.2675	5.477	13.9950	5.477	21.8525
7.746	11.2975	7.746	20.6000	7.746	31.2675
10.954	24.7325	10.954	33.0025	10.954	39.9200
13.416	34.4550	13.416	40.8850	13.416	46.2275
15.492	42.6700	15.492	46.2875	15.492	48.6250
17.321	50.0100	17.321	49.6775	17.321	49.2393
18.974	56.1575	18.974	53.0575	18.974	49.2393

Çizelge 9. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p (\text{dak}^{-1/2})$
293	3.9224
313	4.0132
333	4.5349

Çizelge 10. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$	t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$
7	-0.2120	7	-0.3417
15	-0.2302	15	-0.3933
30	-0.2644	30	-0.4899
60	-0.3328	60	-0.6832
120	-0.4697	120	-1.0699
180	-0.6065	180	-1.4565
240	-0.7433	240	-1.8432
300	-0.8802	300	-2.2298
360	-1.0170	360	-2.6165
420	-1.1538	420	-3.0031

Çizelge 11. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları

T (K)	$k_f \times 10^3$ (cm.dak ⁻¹)
293	1.9108/S
333	5.1165/S

Çizelge 12. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler

100 rpm		150 rpm		200 rpm	
t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	1.2682	7	1.2384	7	1.2133
15	1.2105	15	1.2040	15	1.1979
30	1.1404	30	1.1680	30	1.0501
60	1.0485	60	1.0838	60	1.0911
120	0.9289	120	0.9050	120	0.9255
180	0.7437	180	0.7515	180	0.7585
240	0.6383	240	0.6700	240	0.6250
300	0.6982	300	0.6165	300	0.5706
360	0.6787	360	0.5835	360	0.5250
420	0.6465	420	0.5630	420	0.4925
480	0.6460	480	0.5570	480	0.5252
540	0.6411	540	0.5470	540	0.4530
600	0.6460	600	0.5620	600	0.4730
660	0.6341	660	0.5595	660	0.4730
720	0.6602	720	0.5605	720	0.4730

Çizelge 13. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.0548	0.0450	0.0698	0.0650
0.1400	0.1700	0.1200	0.2050
1.1710	0.3250	0.1500	0.3700
0.2100	0.4250	0.2023	0.5130
0.2473	0.7730	0.2250	0.8650
0.2615	0.9930	0.2500	1.1480
0.2618	1.2250	0.2548	2.3000
0.2578	1.4780	0.2585	2.7500
0.2623	1.6400	0.2580	3.1200
0.2618	1.8330	0.2410	4.1950
0.2660	2.2530		
0.2620	2.8080		
0.2618	3.4030		
0.2618	3.8500		

Çizelge 14. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.9026	0.0450	1.2410	0.0650
1.2819	0.1700	1.6764	0.2050
1.7523	0.3250	2.1896	0.3700
2.0558	0.4250	2.6344	0.5130
3.1120	0.7730	3.7292	0.8650
3.7797	0.9930	4.6094	1.1480

Çizelge 15. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri

293 K		333 K	
C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)
0.3295	3.9620	0.3215	2.9942

Çizelge 16. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	log b (L.mmol ⁻¹)
3.4130	0.5979
3.0030	0.4763

Çizelge 17. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları

293 K				333 K			
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)
-5680.8	-3353.8	-7.9421	79.3436	-5680.8	-3036.2	-7.9417	77.4172

Çizelge 18. Kristal viyolenin çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	$C_x \times 10^3$ (mmol.L ⁻¹)
0.188	2.3530
0.236	2.9410
0.283	3.5290
0.330	4.1180
0.377	4.7060
0.471	5.8820
0.566	7.0590
0.660	8.2350

Çizelge 19. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler

$C_0 = 0.1838 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 0.3677 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 0.5515 \text{ mmol.L}^{-1}$	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	0.1815	7	0.3635	7	0.5450
15	0.1795	15	0.3600	18	0.5343
30	0.1763	30	0.3540	30	0.5269
60	0.1730	60	0.3495	60	0.5058
120	0.1708	120	0.3452	120	0.4848
180	0.1710	180	0.3425	180	0.4758
240	0.1718	240	0.3450	240	0.4733
300	0.1729	300	0.3425	300	0.4740
360	0.1710	360	0.3445	360	0.4678
420	0.1684	420	0.3463	420	0.4733
480	0.1708	480	0.3430	480	0.4758
540	0.1686	540	0.3430	540	0.4742
600	0.1685	600	0.3435	600	0.4726
660	0.1706	660	0.3467	660	0.4725
720	0.1706	720	0.3445	720	0.4727

Çizelge 20. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	0.3576	7	0.3635	7	0.3656
15	0.3520	15	0.3600	15	0.3618
30	0.3470	30	0.3540	30	0.3579
60	0.3426	60	0.3495	60	0.3530
120	0.3400	120	0.3452	120	0.3498
180	0.3388	180	0.3439	180	0.3476
240	0.3392	240	0.3455	240	0.3470
305	0.3385	300	0.3439	300	0.3472
360	0.3370	360	0.3433	360	0.3469
420	0.3385	420	0.3430	420	0.3485
480	0.3390	480	0.3439	480	0.3467
540	0.3385	540	0.3440	540	0.3469
600	0.3385	600	0.3439	600	0.3452
660	0.3363	660	0.3467	660	0.3469
720	0.3385	720	0.3434	720	0.3469

Çizelge 21. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)
7	0.8675	7	0.9042	7	0.8696
15	0.7651	15	0.8162	15	0.7968
30	0.5731	30	0.6512	30	0.6603
60	0.1891	60	0.3212	60	0.3873
120	-0.5789	120	-0.3388	120	-0.1587
180	-1.3469	180	-0.9988	180	-0.7047
240	-2.1149	240	-1.6588	240	-1.2507

Çizelge 22. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	k_{ads} (dak ⁻¹)
293	0.0295
313	0.0253
333	0.0210

Çizelge 23. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀
2.646	0.9725	2.646	0.9840	2.646	0.9898
3.873	0.9593	3.873	0.9775	3.873	0.9844
5.477	0.9419	5.477	0.9690	5.477	0.9773
7.746	0.9174	7.746	0.9569	7.746	0.9673
10.954	0.8828	10.954	0.9399	10.954	0.9532
13.416	0.8562	13.416	0.9269	13.416	0.9424
15.492	0.8338	15.492	0.9159	15.492	0.9322

Çizelge 24. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C _a (mg.g ⁻¹)	t(dak) ^{1/2}	C _a (mg.g ⁻¹)	t(dak) ^{1/2}	C _a (mg.g ⁻¹)
2.646	1.0258	2.646	0.4240	2.646	0.2098
3.873	1.5970	3.873	0.7810	3.873	0.5973
5.477	2.1068	5.477	1.3930	5.477	0.9950
7.746	2.5558	7.746	1.8518	7.746	1.4950
10.954	2.8208	10.954	2.2905	10.954	1.9233
13.416	2.9433	13.416	2.4230	13.416	2.0458
15.492	2.9025	15.492	2.2598	15.492	2.1068

Çizelge 25. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	k_p (dak ^{-1/2})
293	0.4077
313	0.2723
333	0.2319

Çizelge 26. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$	t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$
7	-1.2522	7	-1.7898
15	-1.2851	15	-1.8323
30	-1.3467	30	-1.9119
60	-1.4698	60	-2.0710
120	-1.7161	120	-2.3893
180	-1.9625	180	-2.7077
240	-2.2088	240	-3.0260

Çizelge 27. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları

T (K)	$k_f \times 10^3$ (cm.dak ⁻¹)
293	1.2988/S
333	0.9251/S

Çizelge 28. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler

100 rpm		150 rpm		200 rpm	
t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	0.3674	7	0.3666	7	0.3661
15	0.3668	15	0.3657	15	0.3643
30	0.3663	30	0.3647	30	0.3629
60	0.3656	60	0.3636	60	0.3614
120	0.3649	120	0.3628	120	0.3600
180	0.3647	180	0.3623	180	0.3592
240	0.3647	240	0.3622	240	0.3592
300	0.3645	300	0.3620	304	0.3589
360	0.3649	360	0.3622	360	0.3589
420	0.3647	420	0.3622	420	0.3588
480	0.3647	480	0.3624	480	0.3589
540	0.3643	540	0.3621	540	0.3592
600	0.3647	600	0.3622	600	0.3589
660	0.3650	660	0.3620	660	0.3589
720	0.3647	720	0.3622	720	0.3588

Çizelge 29. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
$C_a \times 10^3$ (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	$C_a \times 10^4$ (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.1600	$1.7450 \cdot 10^{-3}$	0.9333	$1.9617 \cdot 10^{-3}$
0.3281	$4.1770 \cdot 10^{-3}$	2.0000	$1.7890 \cdot 10^{-3}$
0.5600	$6.2290 \cdot 10^{-3}$	2.5333	$7.6307 \cdot 10^{-3}$
0.7733	0.0119	3.2667	0.0116
1.0133	0.0220	3.7333	0.0144
1.1227	0.0336	4.4000	0.0205
1.1579	0.0473	5.2000	0.0309
1.1579	0.0585	5.3333	0.0365
1.1775	0.0708	4.7500	0.0475
1.1579	0.0832	5.5112	0.0563
1.1579	0.0950	5.5000	0.0654
1.1400	0.1053	5.5112	0.0771
1.1579	0.1251	5.5112	0.0890
		5.5112	0.1085

Çizelge 30. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
9.7683	$1.7450 \cdot 10^{-3}$	21.5562	$1.9617 \cdot 10^{-3}$
11.3417	$4.1770 \cdot 10^{-3}$	25.3517	$4.7890 \cdot 10^{-3}$
12.6692	$6.2290 \cdot 10^{-3}$	29.1665	$7.6307 \cdot 10^{-3}$
16.3381	0.0119	34.4951	0.0116
22.8722	0.0220	38.2540	0.0144
30.3768	0.0336	46.4429	0.0205
39.2399	0.0473	60.4044	0.0309
		67.9221	0.0365

Çizelge 31. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri

293 K		333 K	
C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)
1.5457.10 ⁻³	74.8844	7.4491.10 ⁻⁴	70.9439

Çizelge 32. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	log b (L.mmol ⁻¹)
3.4130	1.8744
3.0030	1.8509

Çizelge 33. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları

293 K				333 K			
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)
-1096.44	-10513.7	32.14	0.6979	-1096.44	-11799.3	32.14	0.3363

Çizelge 34. Reaktif mavisi 5'in çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	$C \times 10^2$ (mmol.L ⁻¹)
0.256	3.8750
0.365	5.8125
0.473	7.7499
0.582	9.6874
0.691	11.6250
0.800	13.5620

Çizelge 35. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler

$C_0 = 0.3875 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 0.5812 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 0.7750 \text{ mmol.L}^{-1}$	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	0.3714	7	0.5532	7	0.7528
15	0.3545	15	0.5320	15	0.7359
30	0.3442	30	0.5021	30	0.7120
60	0.3054	60	0.4413	60	0.6870
120	0.2400	120	0.4308	120	0.6354
180	0.2150	180	0.4000	180	0.5719
240	0.2204	240	0.3463	240	0.5878
300	0.1610	300	0.3411	300	0.5616
360	0.1444	360	0.3800	360	0.5491
420	0.0960	420	0.3454	420	0.5993
480	0.1296	480	0.3238	480	0.4813
540	0.1540	540	0.2996	540	0.5123
600	0.0967	600	0.3002	600	0.5200
660	0.0742	660	0.3213	660	0.5222
720	0.0948	720	0.3004	720	0.5440
735	0.1072	780	0.2830	780	0.5268

Çizelge 36. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	0.5752	7	0.5670	7	0.5547
15	0.5689	15	0.5610	15	0.5463
30	0.5610	30	0.5505	30	0.5267
60	0.5519	60	0.5355	60	0.5127
120	0.5230	120	0.5040	120	0.4811
180	0.5133	180	0.4815	180	0.4436
240	0.4935	240	0.4500	240	0.4065
300	0.4815	300	0.4275	300	0.3720
360	0.4665	360	0.4125	360	0.3663
420	0.4602	420	0.3975	420	0.3450
480	0.4425	480	0.4005	480	0.3480
540	0.4466	540	0.3945	540	0.3461
600	0.4410	600	0.3938	600	0.3503
660	0.4412	660	0.3915	660	0.3461
720	0.4350	720	0.3960	720	0.3405
780	0.4408	780	0.3930	735	0.3461

Çizelge 37. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)
7	2.0161	7	2.1400	7	2.2182
15	2.0014	15	2.1213	15	2.1974
30	1.9738	30	2.0862	30	2.1584
60	1.9186	60	2.0162	60	2.0805
120	1.8082	120	1.8760	120	1.9245
180	1.6979	180	1.7359	180	1.7686
240	1.5875	240	1.5957	240	1.6126
300	1.4771	300	1.4556	300	1.4567
360	1.3667	360	1.3154	360	1.3008

Çizelge 38. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	$k_{ads} \times 10^3$ (dak ⁻¹)
293	4.2368
313	5.3798
333	5.9853

Çizelge 39. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\log k_{ads}$ (dak ⁻¹)
3.4130	- 2.3730
3.1949	- 2.2692
3.0030	- 2.2229

Çizelge 40. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀
2.646	0.9966	2.646	0.9894	2.646	0.9666
3.873	0.9827	3.873	0.9696	3.873	0.9420
5.477	0.9646	5.477	0.9438	5.477	0.9097
7.746	0.9390	7.746	0.9073	7.746	0.8641
10.954	0.9027	10.954	0.8556	10.954	0.7996
13.416	0.8749	13.416	0.8160	13.416	0.7501
15.492	0.8514	15.492	0.7826	15.492	0.7084
17.321	0.8308	17.321	0.7531	17.321	0.6716
18.974	0.8121	18.974	0.7265	18.974	0.6384
20.494	0.7947	20.494	0.7020	20.494	0.6079

Çizelge 41. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
2.646	1.1700	2.646	2.7573	2.646	5.1378
3.873	2.3895	3.873	3.9185	3.873	6.7638
5.477	3.9185	5.477	5.9508	5.477	10.5573
7.746	5.6798	7.746	8.8540	7.746	13.2670
10.954	11.2733	10.954	14.9508	10.954	19.3830
13.416	13.1508	13.416	19.3058	13.416	26.6413
15.492	16.9830	15.492	25.4025	15.492	33.8220
17.321	19.3058	17.321	29.7573	17.321	40.4995
18.974	22.2090	18.974	32.6605	18.974	41.6028
		20.494	35.5638	20.494	45.7253

Çizelge 42. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p (\text{dak}^{-1/2})$
293	1.6232
313	2.2852
333	2.7239

Çizelge 43. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler

100 rpm		150 rpm		200 rpm	
t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	0.5606	7	0.5632	7	0.5673
15	0.5505	15	0.5467	15	0.5495
30	0.5324	30	0.5253	30	0.5141
60	0.4999	60	0.5040	60	0.4942
120	0.4841	120	0.4667	120	0.4443
180	0.4513	180	0.4400	180	0.4373
240	0.4221	240	0.4173	240	0.4117
300	0.4080	300	0.3960	300	0.4019
360	0.3780	360	0.3907	360	0.3846
420	0.3946	420	0.3747	420	0.3817
480	0.3664	480	0.3707	480	0.3733
540	0.3663	540	0.3680	540	0.3697
600	0.3715	600	0.3600	600	0.3647
660	0.3619	660	0.3647	660	0.3676
720	0.3619	720	0.3650	720	0.3677
780	0.3620	780	0.3644	735	0.3764

Çizelge 44. Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.0209	-0.0073	0.0371	-0.0735
0.0265	0.0036	0.0429	-0.0640
0.0304	0.0223	0.0487	-0.0544
0.0359	0.0448	0.0531	-0.0346
0.0380	0.0864	0.0542	0.0090
0.0378	0.1282	0.0580	0.0322
0.0378	0.1691	0.0600	0.0634
0.0375	0.2140	0.0596	0.1025
0.0382	0.2619	0.0607	0.1488
0.0378	0.3294	0.0615	0.2097
0.0376	0.4041	0.0607	0.2859
0.0375	0.4909	0.0595	0.3737
0.0380	0.5780	0.0608	0.4547
0.0376	0.7093	0.0610	0.5961
0.0381	0.8231	0.0601	0.7209
0.0378	0.9579	0.0607	0.8609

Çizelge 45. p-nitro fenol'ün çalışma eğrisine ilişkin veriler

A	$C \times 10^2$ (mmol.L ⁻¹)
0.205	1.7253
0.254	2.1566
0.353	3.0192
0.502	4.3131
0.700	6.0384

Çizelge 46. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde başlangıç derişiminin etkisine ilişkin kinetik veriler

$C_0 = 0.5391 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 1.0783 \text{ mmol.L}^{-1}$		$C_0 = 2.1566 \text{ mmol.L}^{-1}$	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	0.5253	7	1.0610	7	2.1191
15	0.5243	15	1.0322	15	2.1409
30	0.5034	30	1.0312	30	2.0946
60	0.5064	60	1.0130	60	2.0824
120	0.4979	120	1.0022	120	2.0470
180	0.4919	180	0.9959	180	2.0415
240	0.4923	240	0.9922	240	2.0534
300	0.4872	300	0.9903	300	2.0437
360	0.4866	360	0.9831	360	2.0257
420	0.4897	420	0.9107	420	2.0363
480	0.4933	480	0.9769	480	2.0139
540	0.4991	540	0.9753	540	2.0173
600	0.4940	600	0.9804	600	2.0319
660	0.4916	660	0.9819	660	2.0220
720	0.4840	720	0.9675		
735	0.4825	735	0.9815		

Çizelge 47. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)	t (dak)	C (mmol.L ⁻¹)
7	1.0598	7	1.0633	7	1.0667
15	1.0479	15	1.0567	15	1.0613
30	1.0367	30	1.0447	30	1.0533
60	1.0207	60	1.0347	60	1.0420
120	0.9980	120	1.0193	120	1.0346
180	0.9858	180	1.0067	180	1.0260
240	0.9800	240	0.9987	246	1.0187
300	0.9816	300	0.9967	300	1.0169
360	0.9727	360	0.9910	360	1.0107
420	0.9660	420	0.9893	420	1.0107
480	0.9711	480	0.9887	480	1.0085
540	0.9733	540	0.9883	540	1.0087
600	0.9713	600	0.9867	600	1.0061
660	0.9719	660	0.9873	660	1.0070
720	0.9668	720	0.9860	720	1.0092
735	0.9713	735	0.9870	780	1.0066

Çizelge 48. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)	t (dak)	log (q _e -q)
7	1.0595	7	1.0013	7	0.8815
15	1.0291	15	0.9757	15	0.8607
30	0.9721	30	0.9277	30	0.8217
60	0.8581	60	0.8317	60	0.7437
120	0.6301	120	0.6397	120	0.5877
180	0.4021	180	0.4477	180	0.4317
240	0.1741	240	0.2557	246	0.2601
300	-0.0539	300	0.0637	300	0.1197

Çizelge 49. Sulu çözümlerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	$k_{ads} \times 10^3$ (dak ⁻¹)
293	8.7889
313	7.3459
333	5.9846

Çizelge 50. Sulu çözümlerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀
2.646	0.9828	2.646	0.9861	2.646	0.9892
3.873	0.9718	3.873	0.9800	3.873	0.9842
5.477	0.9614	5.477	0.9688	5.477	0.9768
7.746	0.9466	7.746	0.9596	7.746	0.9663
10.954	0.9255	10.954	0.9453	10.954	0.9595
13.416	0.9142	13.416	0.9336	13.416	0.9515
15.492	0.9088	15.492	0.9262	15.684	0.9447
17.321	0.9103	17.321	0.9243	17.321	0.9431

Çizelge 51. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
2.646	0.6425	2.646	0.5200	2.646	0.4025
3.873	1.0575	3.873	0.7500	3.873	0.5900
5.477	1.4450	5.477	1.1675	5.477	0.8700
7.746	2.0025	7.746	1.5150	7.746	1.2625
10.954	2.7925	10.954	2.0525	10.954	1.5200
13.416	3.2150	13.416	2.4900	13.416	1.8175
15.492	3.4175	15.492	2.7675	15.684	2.0725
17.321	3.3625	17.321	2.8375	17.321	2.1350

Çizelge 52. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p (\text{dak}^{-1/2})$
293	0.2418
313	0.1684
333	0.1178

Çizelge 53. Sulu çözülden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonu üzerinde çalkalama hızının etkisine ilişkin kinetik veriler

100 rpm		150 rpm		200 rpm	
T(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	1.0475	7	1.0445	7	1.0467
15	1.0429	15	1.0340	15	1.0265
30	1.0260	30	1.0210	30	1.0160
60	1.0160	60	1.0110	60	1.0070
120	1.0060	120	1.0010	158	0.9950
180	1.0000	180	0.9975	180	0.9933
240	0.9965	240	0.9935	240	0.9920
300	0.9940	300	0.9920	300	0.9905
360	0.9914	360	0.9880	360	0.9895
420	0.9910	420	0.9900	420	0.9887
485	0.9909	480	0.9895	480	0.9871
540	0.9903	540	0.9893	540	0.9880
600	0.9900	600	0.9895	600	0.9898
660	0.9917	660	0.9880	660	0.9890
720	0.9900	720	0.9890	720	0.9885
780	0.9903	735	0.9895	735	0.9888

Çizelge 54. Sulu çözüldüden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
$5.5000.10^{-4}$	0.0080	$5.5000.10^{-4}$	0.0087
$1.6250.10^{-3}$	0.0178	$1.1250.10^{-3}$	0.0208
0.0022	0.0281	$1.5750.10^{-3}$	0.0328
0.0026	0.0414	$1.9000.10^{-3}$	0.0448
0.0041	0.0470	$1.6500.10^{-3}$	0.0587
0.0037	0.0613	0.0023	0.0687
0.0043	0.0782	0.0030	0.0843
0.0050	0.0972	0.0032	0.1053
0.0057	0.1267	0.0040	0.1316
0.0073	0.1549	0.0042	0.1666
0.0082	0.1923	0.0047	0.2064
0.0087	0.2390	0.0048	0.2539
0.0106	0.2872	0.0062	0.3005
0.0127	0.3423	0.0071	0.3629
0.0137	0.4018	0.0075	0.4275
0.0155	0.4732	0.0078	0.4967

Çizelge 55. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
$\log C_a$ (mmol.g ⁻¹)	$\log C_d$ (mmol.L ⁻¹)	$\log C_a$ (mmol.g ⁻¹)	$\log C_d$ (mmol.L ⁻¹)
-3.0680	-2.0969	-3.2123	-2.0605
-2.8228	-1.7496	-2.9679	-1.6819
-2.6829	-1.5513	-2.8402	-1.4841
-2.5641	-1.3830	-2.7528	-1.3487
-2.5252	-1.3279	-2.6771	-1.2314
-2.4437	-1.2125	-2.6329	-1.1630
-2.3691	-1.1068	-2.5756	-1.0742
-2.3024	-1.0123	-2.5132	-0.9776
-2.2211	-0.8972	-2.4507	-0.8807
-2.1595	-0.8099	-2.3846	-0.7783
-2.0932	-0.7160	-2.3246	-0.6853
-2.0266	-0.6216	-2.2665	-0.5953
-1.9703	-0.5418	-2.2193	-0.5222
-1.9165	-0.4656	-2.1663	-0.4402
-1.8673	-0.3960	-2.1205	-0.3691
-1.8172	-0.3250	-2.0784	-0.3039

Çizelge 56. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri

293 K		333 K	
n	k	n	k
1.4166	0.0258	1.5492	0.0131

Çizelge 57. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

293 K			333 K		
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
-11450.57	-	-	-11450.57	-	-

Çizelge 58. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		333 K	
t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	3.3353	7	2.9974
15	3.3086	15	2.8938
30	3.2362	30	2.5307
60	3.1285	60	2.2360
120	3.0000	120	1.7507
180	2.8666	180	1.4005
240	2.7733	240	1.0833
300	2.7127	300	0.8667
360	2.6659	360	0.7107
420	2.6204	420	0.5493
480	2.5637	480	0.5201
540	2.5595	540	0.4333
600	2.5307	600	0.3900
660	2.5988	660	0.3640
720	2.5133	720	0.3467
780	2.5307	780	0.3576

Çizelge 59. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t(dak)	log(q _e -q)	t(dak)	log(q _e -q)
7	2.4454	7	2.9529
15	2.4281	15	2.9341
30	2.3955	30	2.8990
60	2.3305	60	2.8286
120	2.2003	120	2.6879
180	2.0702	180	2.5473
240	1.9400	240	2.4066
300	1.8099	300	2.2659
360	1.6798	360	2.1252
420	1.5496	420	1.9846

Çizelge 60. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	k _{ads} (dak ⁻¹)
293	0.0050
333	0.0054

Çizelge 61. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

1/Tx10 ³ (K ⁻¹)	logk _{ads} (dak ⁻¹)
3.4130	-2.3010
3.0030	-2.2676

Çizelge 62. Sulu çözülden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	C/C_0	$t(\text{dak})^{1/2}$	C/C_0
2.646	0.9837	2.646	0.8840
3.873	0.9758	3.873	0.8535
5.477	0.9545	5.477	0.7464
7.746	0.9227	7.746	0.6595
10.954	0.8848	10.954	0.5163
13.416	0.8455	13.416	0.4131
15.492	0.8179	15.492	0.3195
17.321	0.8001	17.321	0.2556
18.974	0.7863	18.974	0.2096
20.494	0.7728	20.494	0.1620

Çizelge 63. Sulu çözülden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
2.646	4.8425	2.646	34.4375
3.873	7.1825	3.873	43.5125
5.477	13.5225	5.477	75.3125
7.746	22.9550	7.746	101.1225
10.954	34.2100	10.954	143.6275
13.416	45.8925	13.416	174.2975
15.492	54.0650	15.492	202.0800
17.321	59.3725	17.321	221.0500

Çizelge 64. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oran II adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	k_p (dak ^{-1/2})
293	3.9924
333	13.0233

Çizelge 65. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oran II adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_a (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.1142	-0.0989	0.8371	-1.1210
0.1211	-0.0822	0.8048	-0.4879
0.1174	0.0175	0.8234	-0.0588
0.1412	0.0425	1.1354	-0.7853
0.1910	0.0422	1.2096	-0.5517
0.2007	0.2310	2.2133	0.0405
0.2196	0.4827	2.3330	0.2602
0.2456	0.7183	2.4001	0.5602
0.2466	1.1878	2.4400	0.9400
0.2536	1.6301	2.4401	1.2875
0.2436	2.0837	2.5002	1.9840
0.2350	2.6484	2.4008	2.8800
0.2401	3.2997	2.4267	3.6400
0.2544	3.9054	2.4063	4.2864
0.2402	4.5897	2.4533	5.1200
0.2436	5.2655	2.4430	5.8000

Çizelge 66. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisine ilişkin kinetik veriler

293 K		333 K	
t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)	t(dak)	C(mmol.L ⁻¹)
7	0.3667	7	0.3675
15	0.3655	15	0.3669
30	0.3639	30	0.3663
60	0.3628	60	0.3653
120	0.3600	120	0.3639
180	0.3588	180	0.3630
260	0.3573	240	0.3625
300	0.3572	300	0.3623
360	0.3569	360	0.3620
423	0.3567	428	0.3618
480	0.3558	490	0.3618
549	0.3564	544	0.3618
600	0.3565	600	0.3617
660	0.3562	660	0.3619
720	0.3564	720	0.3618
780	0.3564	735	0.3618

Çizelge 67. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t(dak)	log(q _e -q)	t(dak)	log(q _e -q)
7	0.6123	7	0.3560
15	0.5795	15	0.3256
30	0.5180	30	0.2686
60	0.3950	60	0.1546
120	0.1490	120	-0.0734
180	-0.0970	180	-0.3014

Çizelge 68. Sulu çözümlerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri

T (K)	k_{ads} (dak ⁻¹)
293	0.0094
333	0.0088

Çizelge 69. Sulu çözümlerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t(dak) ^{1/2}	C/C ₀	t(dak) ^{1/2}	C/C ₀
2.646	0.9973	2.646	0.9995
3.873	0.9940	3.873	0.9978
5.477	0.9897	5.477	0.9962
7.746	0.9867	7.746	0.9935
10.954	0.9791	10.954	0.9897
13.416	0.9758	13.416	0.9872
16.125	0.9717	15.492	0.9859
17.321	0.9714	17.321	0.9853
		18.974	0.9845
		20.688	0.9840

Çizelge 70. Sulu çözülden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber ve Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$t(\text{dak})^{1/2}$	$C_a (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
2.646	0.0975	2.646	0.0150
3.873	0.2200	3.873	0.0775
5.477	0.3825	5.477	0.1375
7.746	0.4950	7.746	0.2400
10.954	0.7800	10.954	0.3825
13.416	0.9025	13.416	0.4750
16.125	1.0575	15.492	0.5250

Çizelge 71. Sulu çözülden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p (\text{dak}^{-1/2})$
293	0.0681
333	0.0426

Çizelge 72. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin McKay *et al.* denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$	t (dak)	$\ln \left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1+mK} \right]$
7	-1.8131	7	-2.8765
15	-1.8180	15	-2.8827
30	-1.8271	30	-2.8944
60	-1.8455	60	-2.9178
120	-1.8822	120	-2.9646
180	-1.9189	180	-3.0114
260	-1.9678	240	-3.0582
300	-1.9923	300	-3.1051
		360	-3.1519
		428	-3.2049

Çizelge 73. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki dış kütle transfer katsayıları

T (K)	$k_f \times 10^4$ (cm.dak ⁻¹)
293	1.0344/S
333	0.4638/S

Çizelge 74. Sulu çözümlerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel veriler

293 K		333 K	
$C_a \times 10^4$ (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	$C_a \times 10^4$ (mmol.g ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
0.7500	0.0017	0.2500	0.0022
1.2833	0.0038	0.5500	0.0041
1.7417	0.0060	0.8067	0.0065
2.2000	0.0099	1.2833	0.0104
2.8233	0.0180	1.9067	0.0187
3.3000	0.0287	2.4200	0.0303
3.4615	0.0383	2.5667	0.0399
3.5000	0.0479	2.6767	0.0466
3.4750	0.0561	2.7601	0.0562
3.4550	0.0663	2.7507	0.0650
3.4650	0.0744	2.7503	0.0732
3.4620	0.0839	2.8000	0.0821
3.4628	0.0923	2.7500	0.0906
3.4622	0.0980	2.6000	0.0990
3.4610	0.1126	2.7600	0.1069
3.4615	0.1226	2.7500	0.1212

Çizelge 75. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi

293 K		333 K	
C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)	C_d/C_a (g.L ⁻¹)	C_d (mmol.L ⁻¹)
23.7532	0.0017	69.0055	0.0022
28.8285	0.0038	73.7689	0.0041
34.1454	0.0060	79.7858	0.0065
43.5710	0.0099	89.5633	0.0104
63.1471	0.0180	110.3717	0.0187
89.0069	0.0287	139.4535	0.0303
112.2082	0.0383	163.5211	0.0399
135.4096	0.0479	180.3183	0.0466
155.2274	0.0561	204.3859	0.0562
179.8788	0.0663	226.4479	0.0650
199.4549	0.0744	247.0057	0.0732

Çizelge 76. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri

293 K		333 K	
C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	C_m (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)
$4.1377 \cdot 10^{-4}$	123.0263	$3.9888 \cdot 10^{-4}$	39.4868

Çizelge 77. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir b sabitinin Clausius-Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi

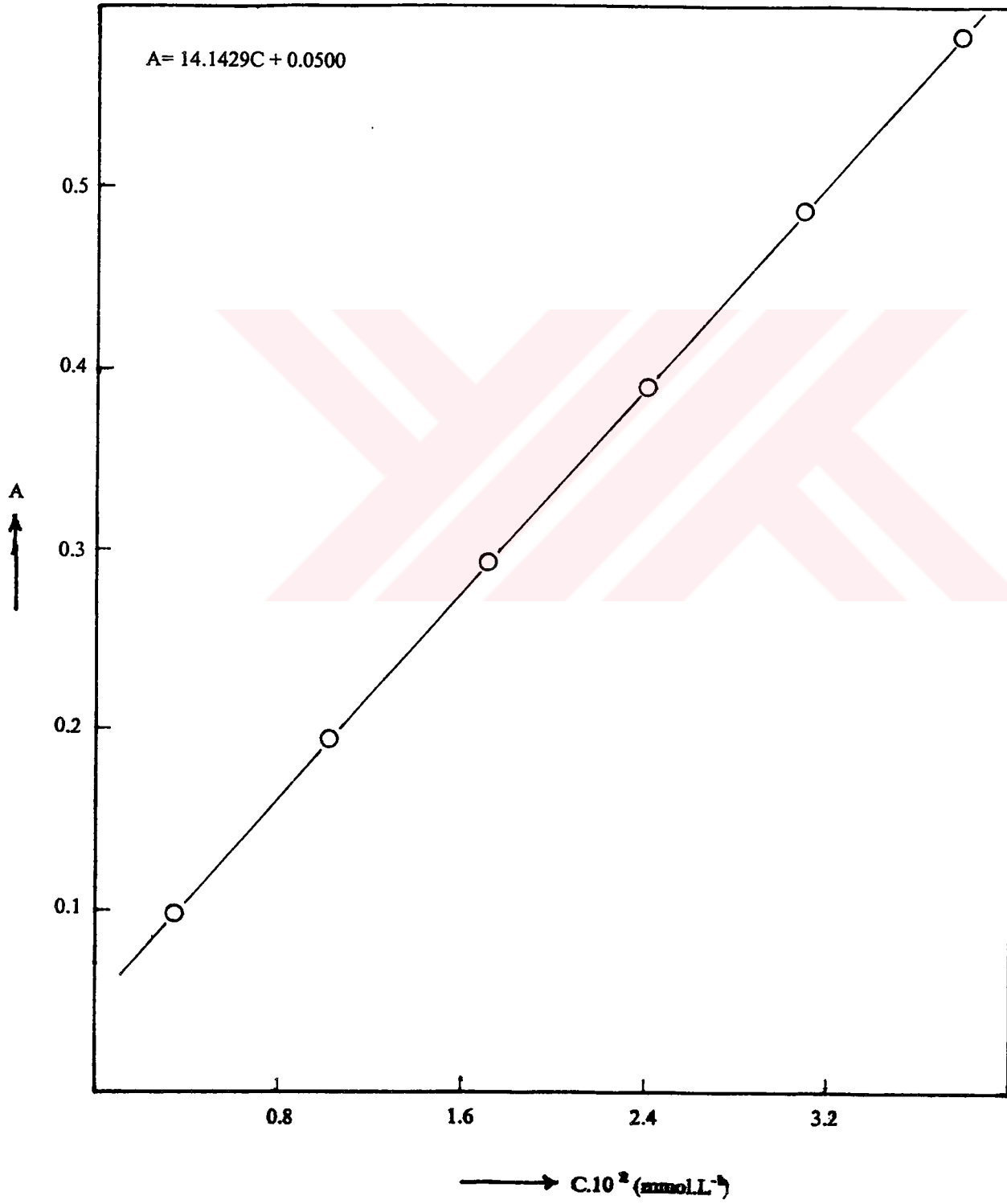
$1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\log b$ (L.mmol ⁻¹)
3.4130	2.0900
3.0030	1.5965

Çizelge 78. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler ve chitosanın farklı sıcaklıklardaki özgül yüzey alanları

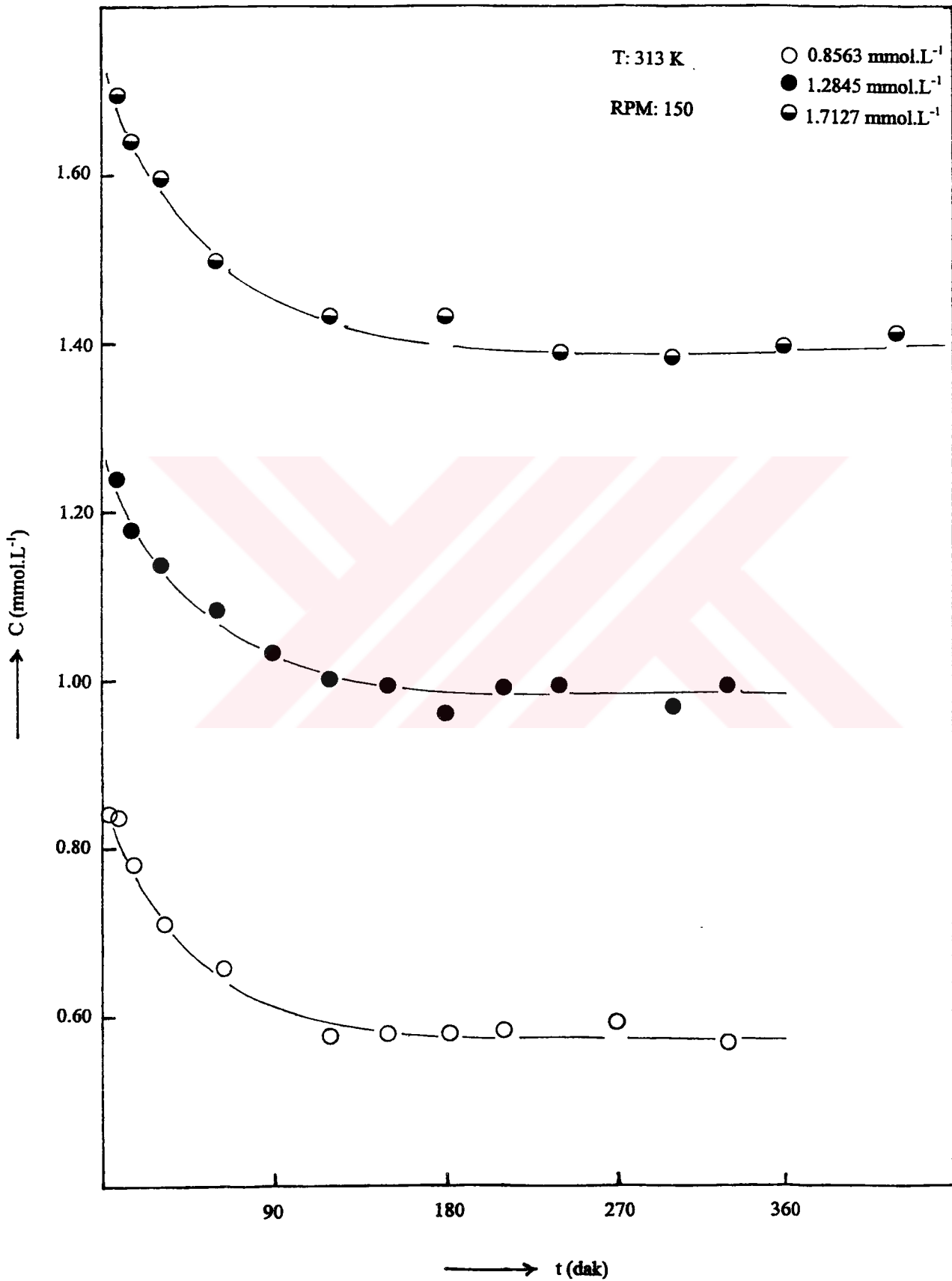
293 K				333 K			
ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)
-23050.7	-11723.0	-38.6611	0.1868	-23050.7	-10177.1	-38.6595	0.1801

Çizelge 79. Sulu çözeltilerden chitosan ve MCM-chitosan ile oranj II, kristal viyole, reaktif mavisi 5 ve p-nitro fenolün % uzaklaştırılmalarına ilişkin deneysel sonuçlar

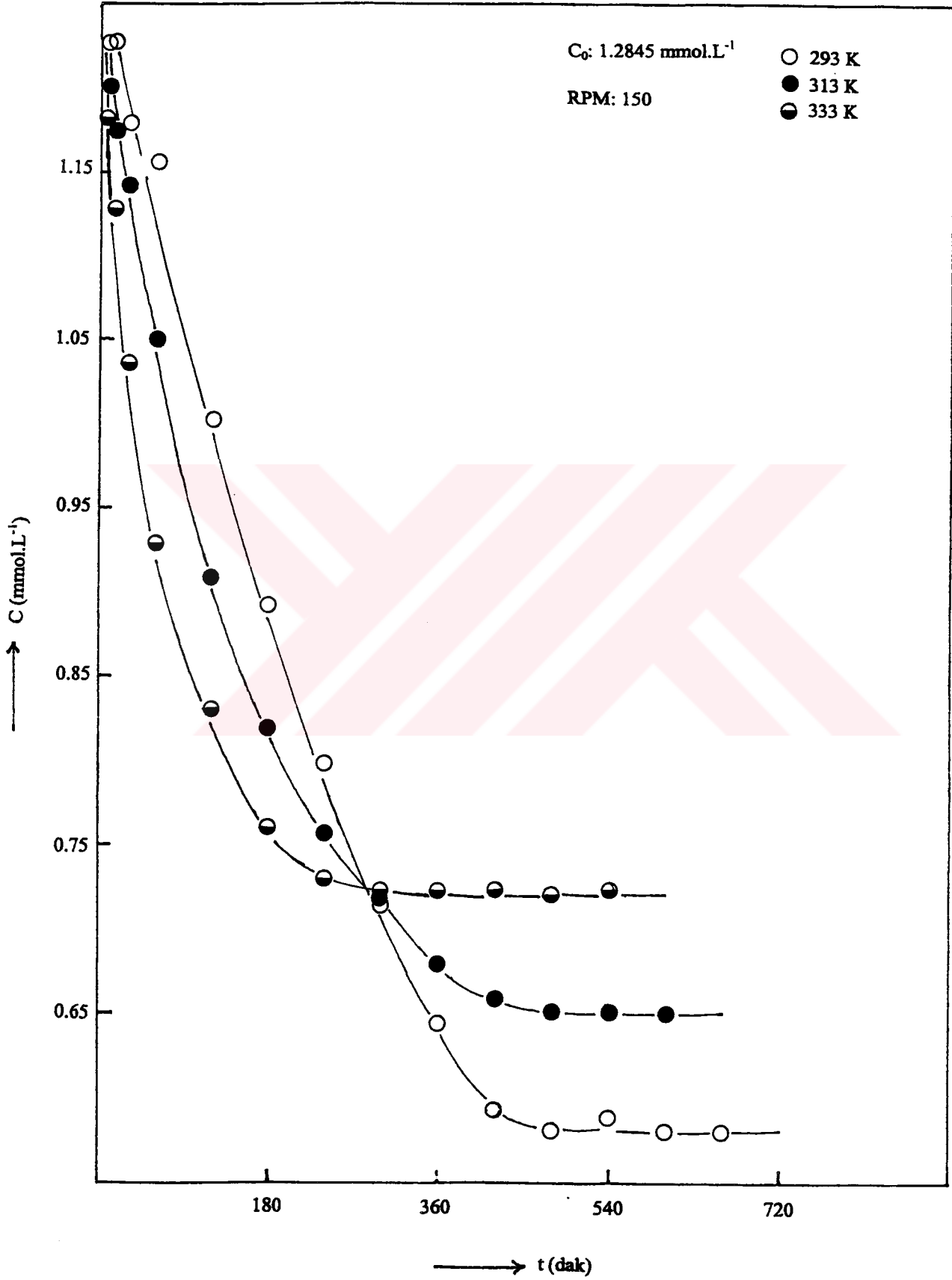
Adsorplanan	Adsorplayıcı	
	Chitosan	MCM-chitosan
Oranj II	11.96	99.25
Kristal viyole	9.65	3.05
Reaktif mavisi 5	12.10	34.92
p-nitro fenol	7.37	0.29



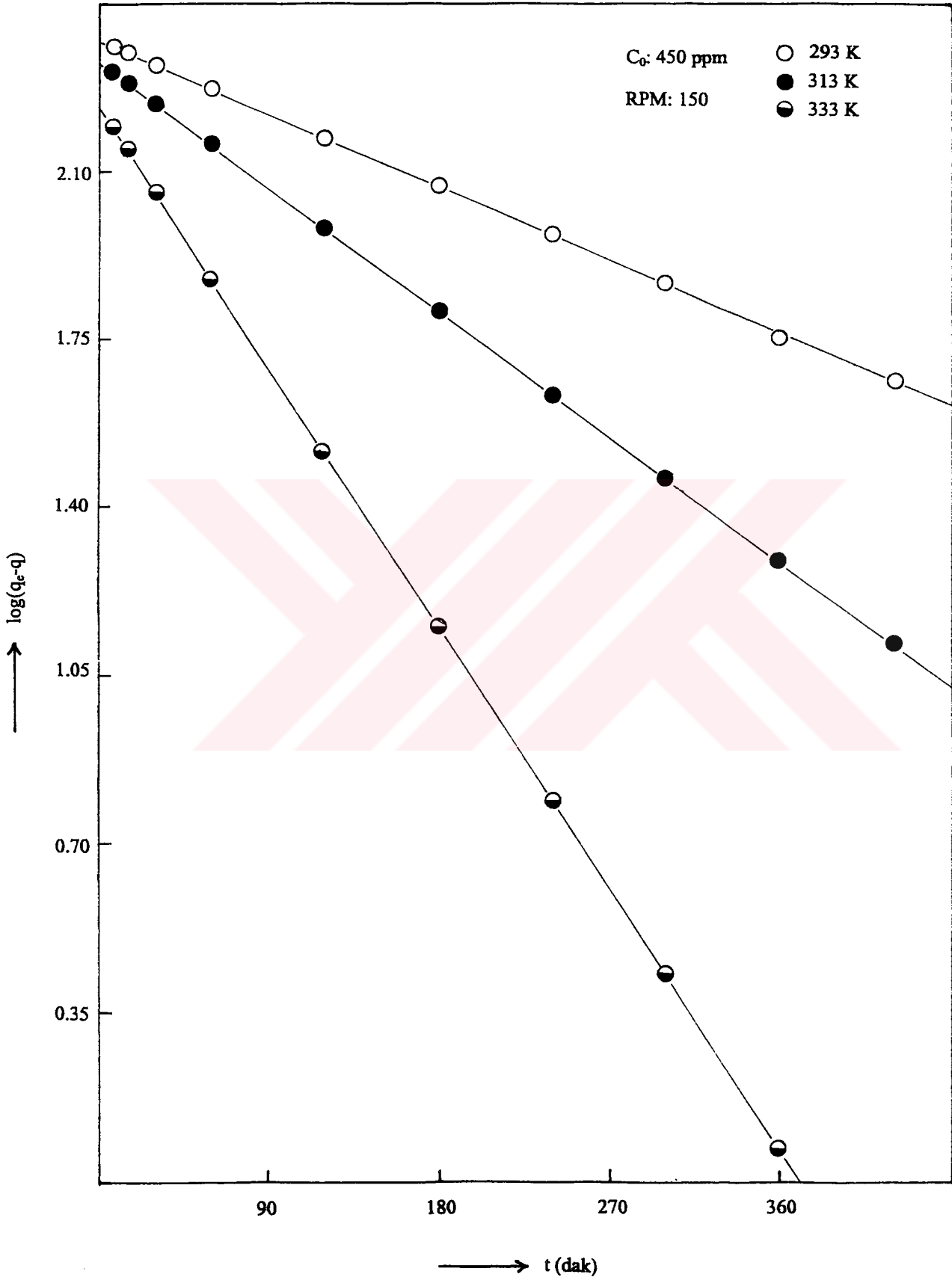
Şekil 1. Oranj II'ye ilişkin çalışma eğrisi



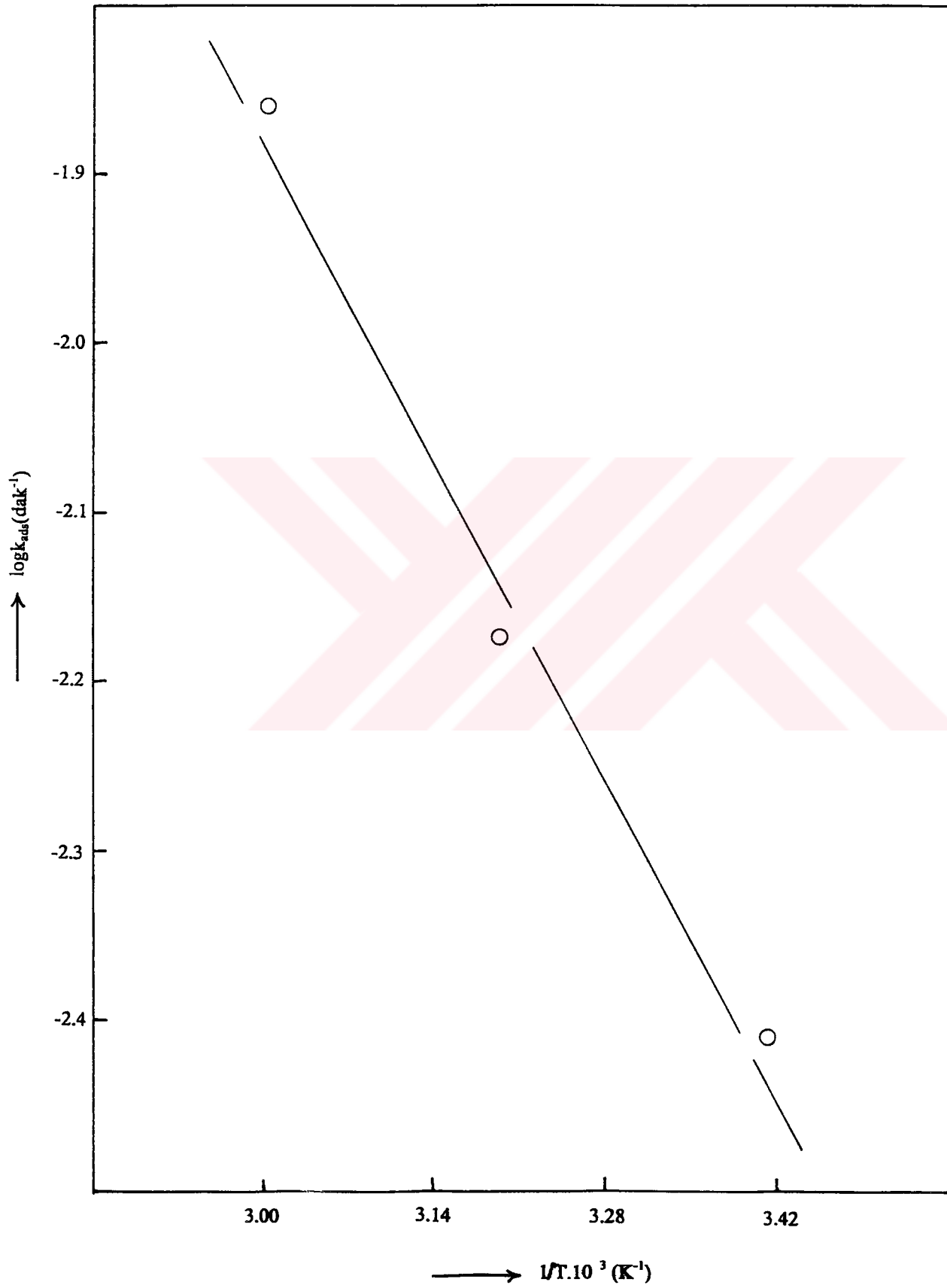
Şekil 2. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



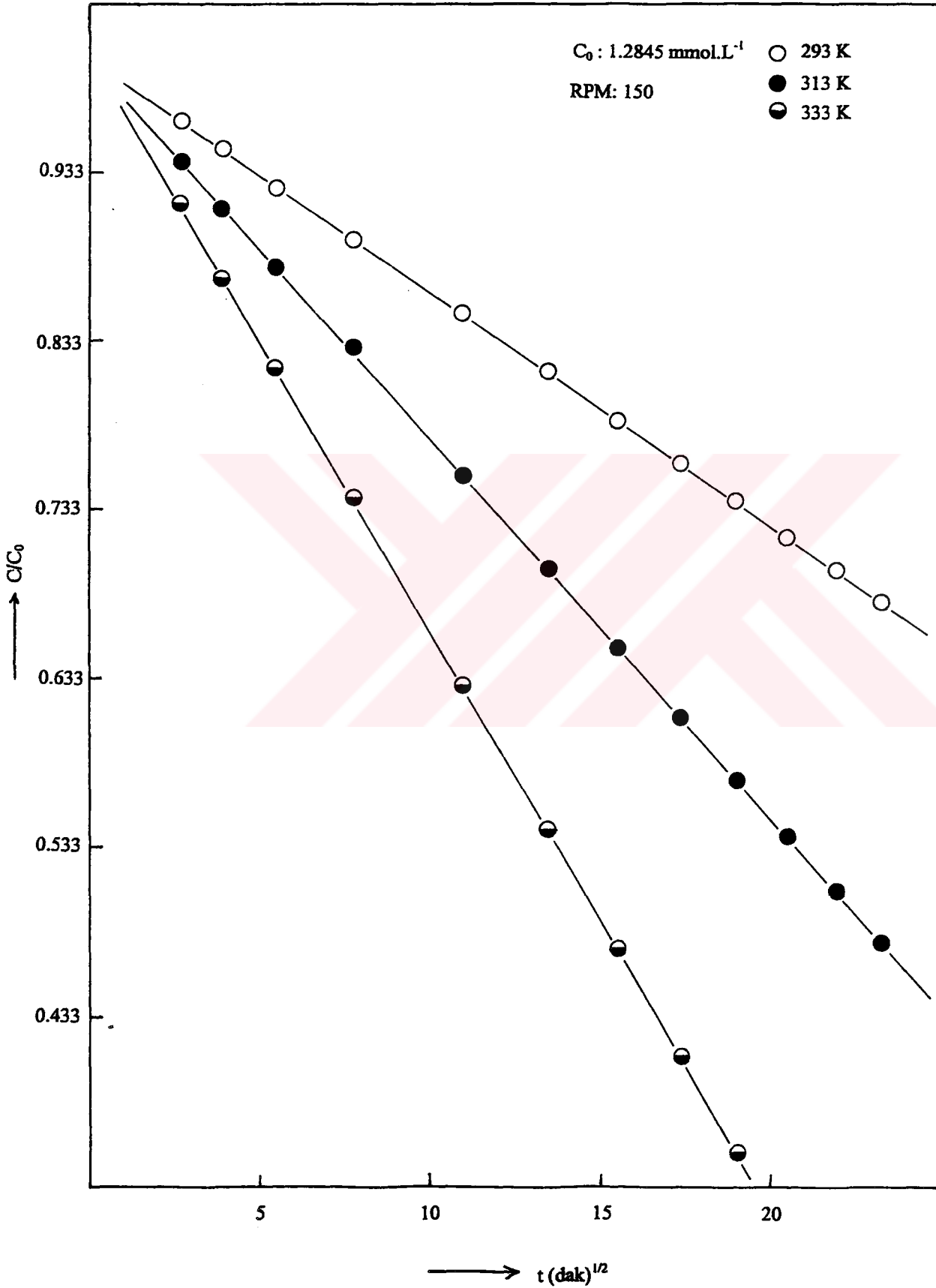
Şekil 3. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



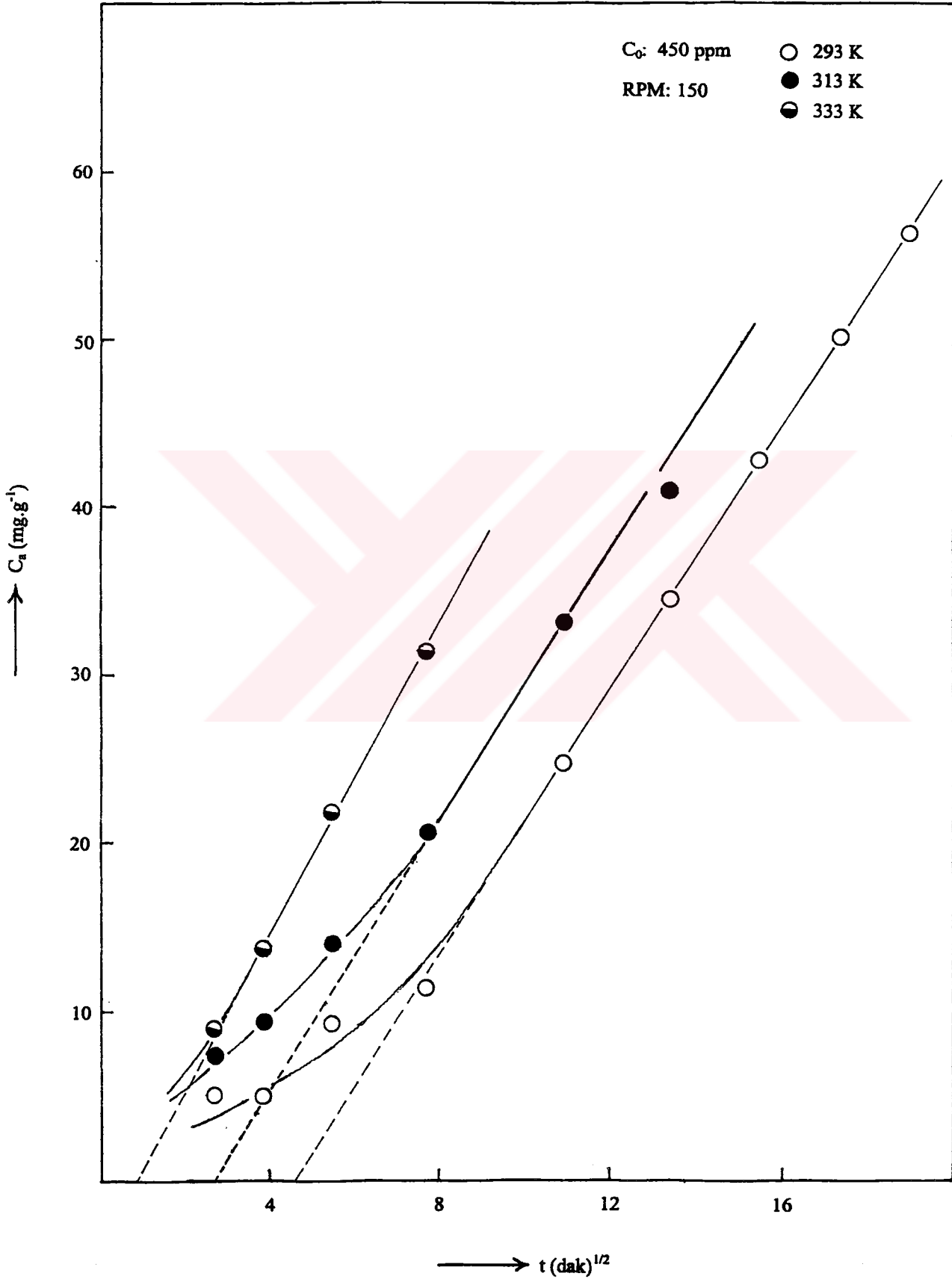
Şekil 4. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



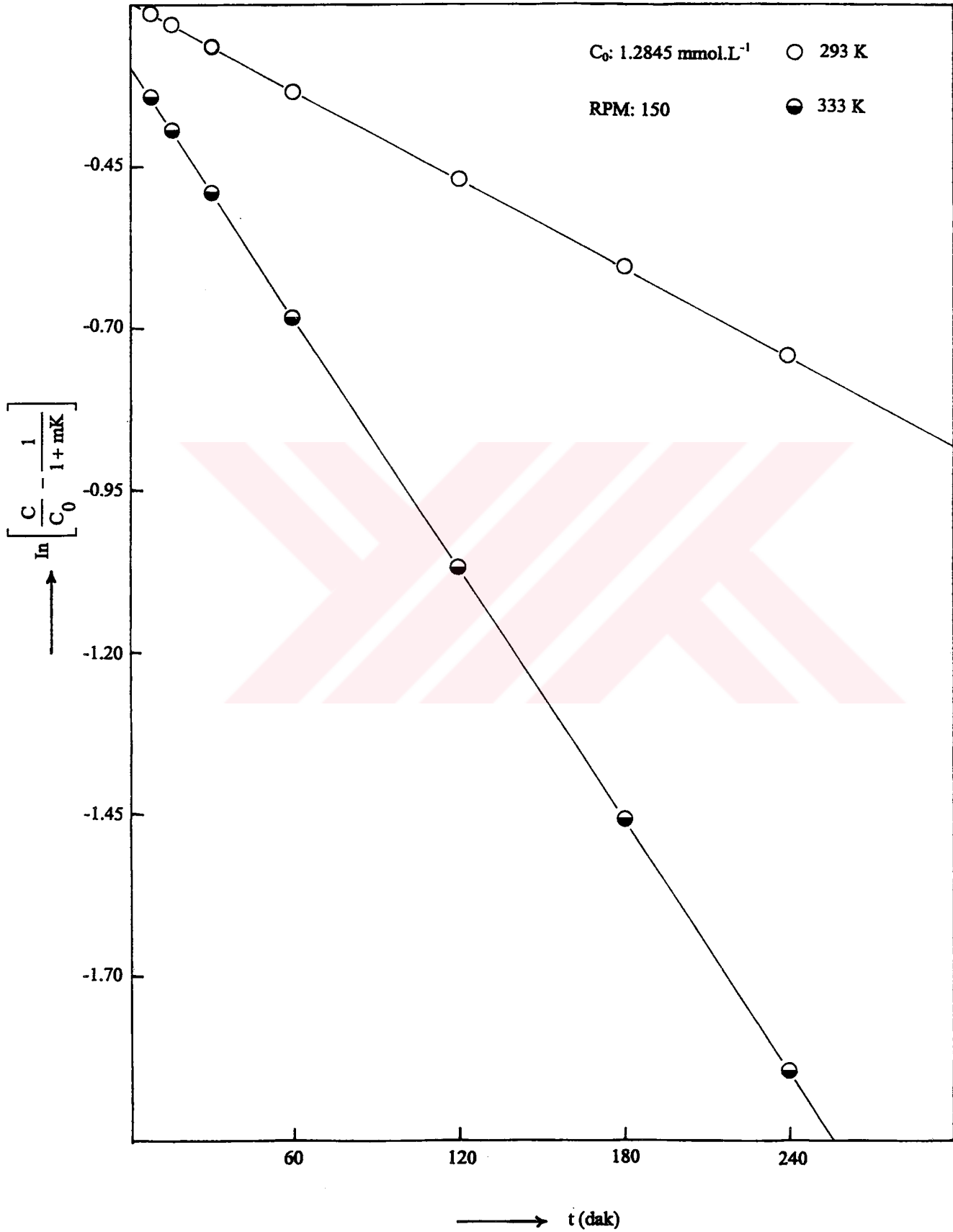
Şekil 5. Sulu çözeltilerden chitosan ile oranj II adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\log k_{ads}$ çizimi



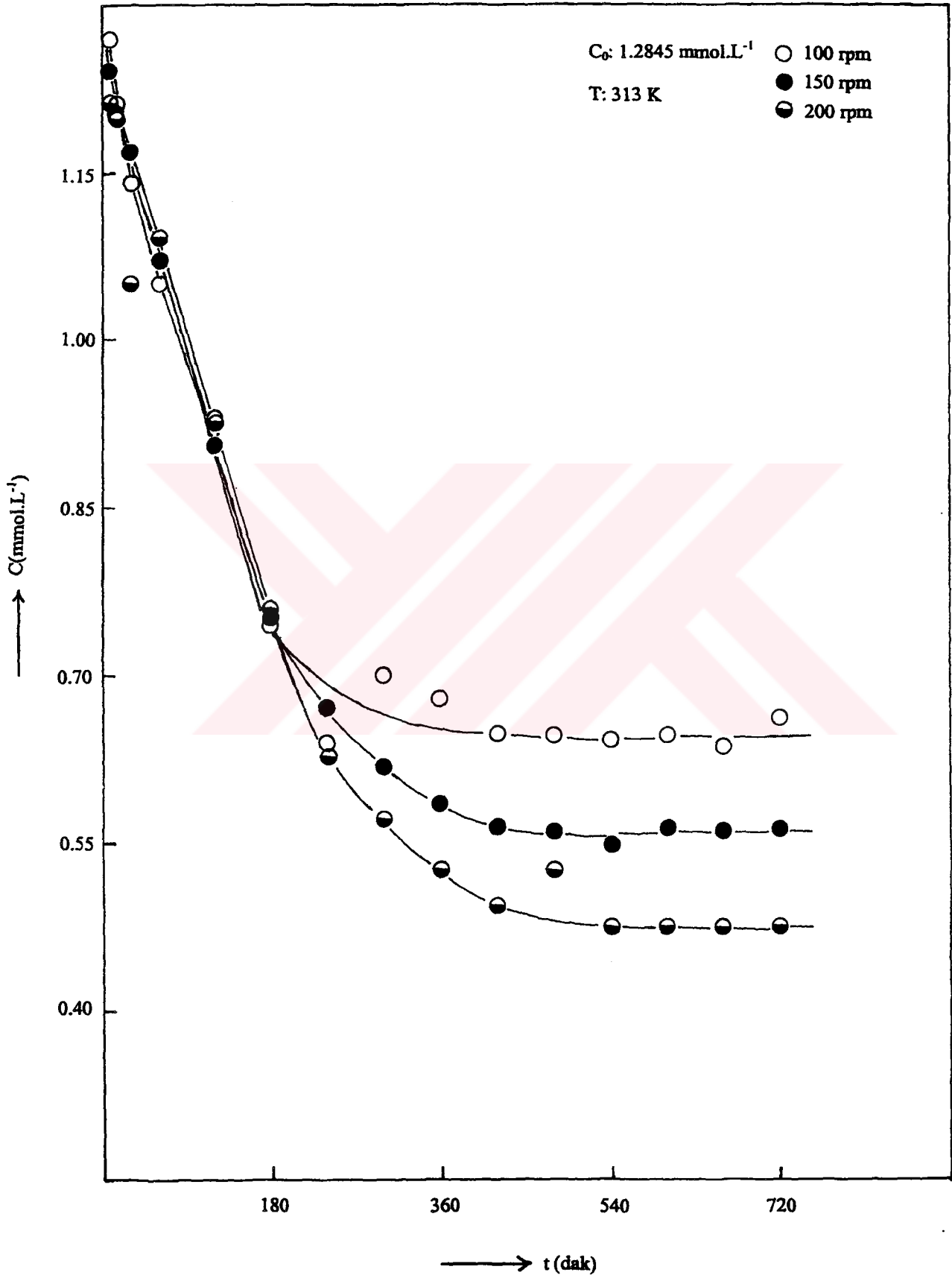
Şekil 6. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



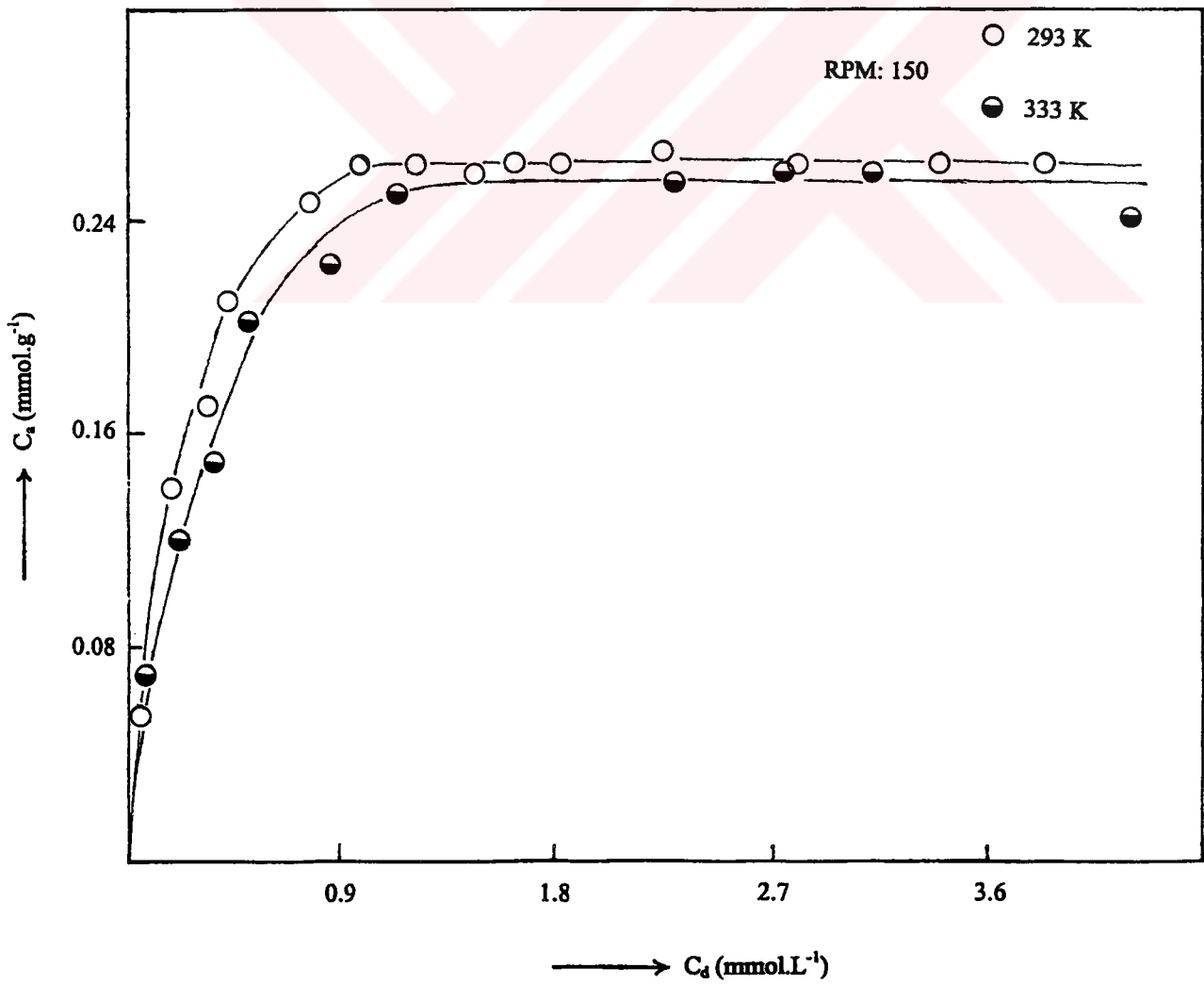
Şekil 7. Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında oranj II'nin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



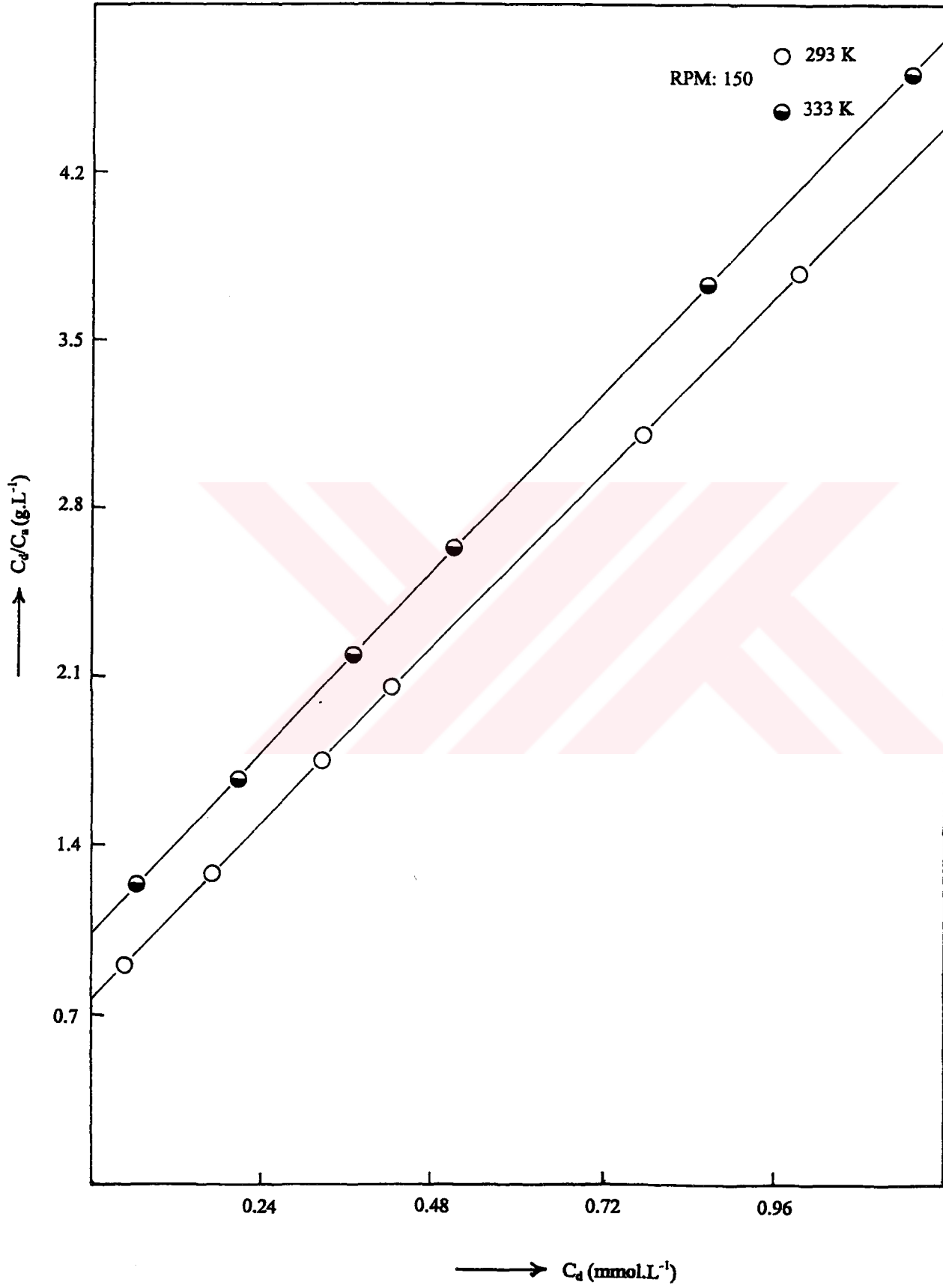
Şekil 8. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri



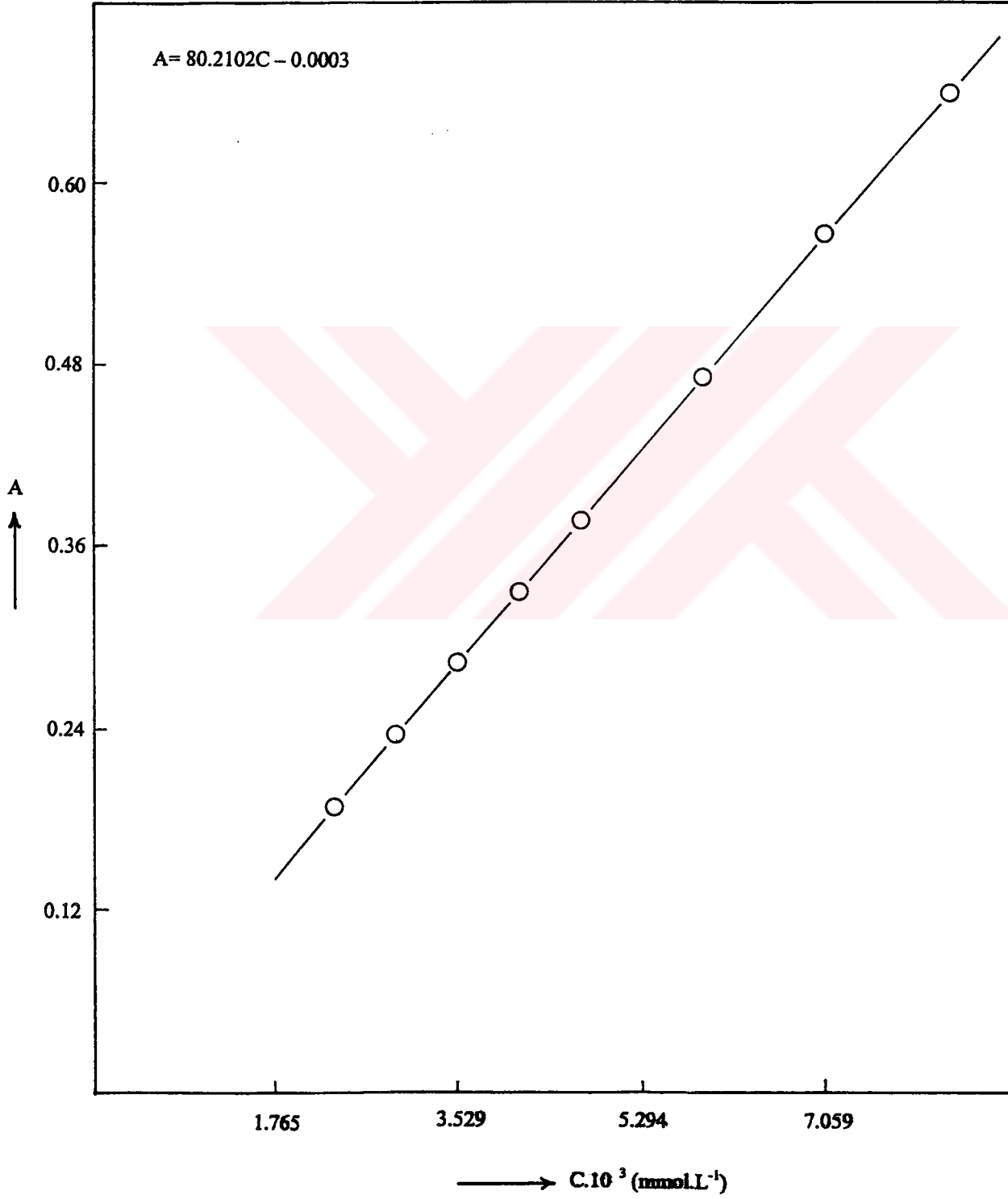
Şekil 9. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi



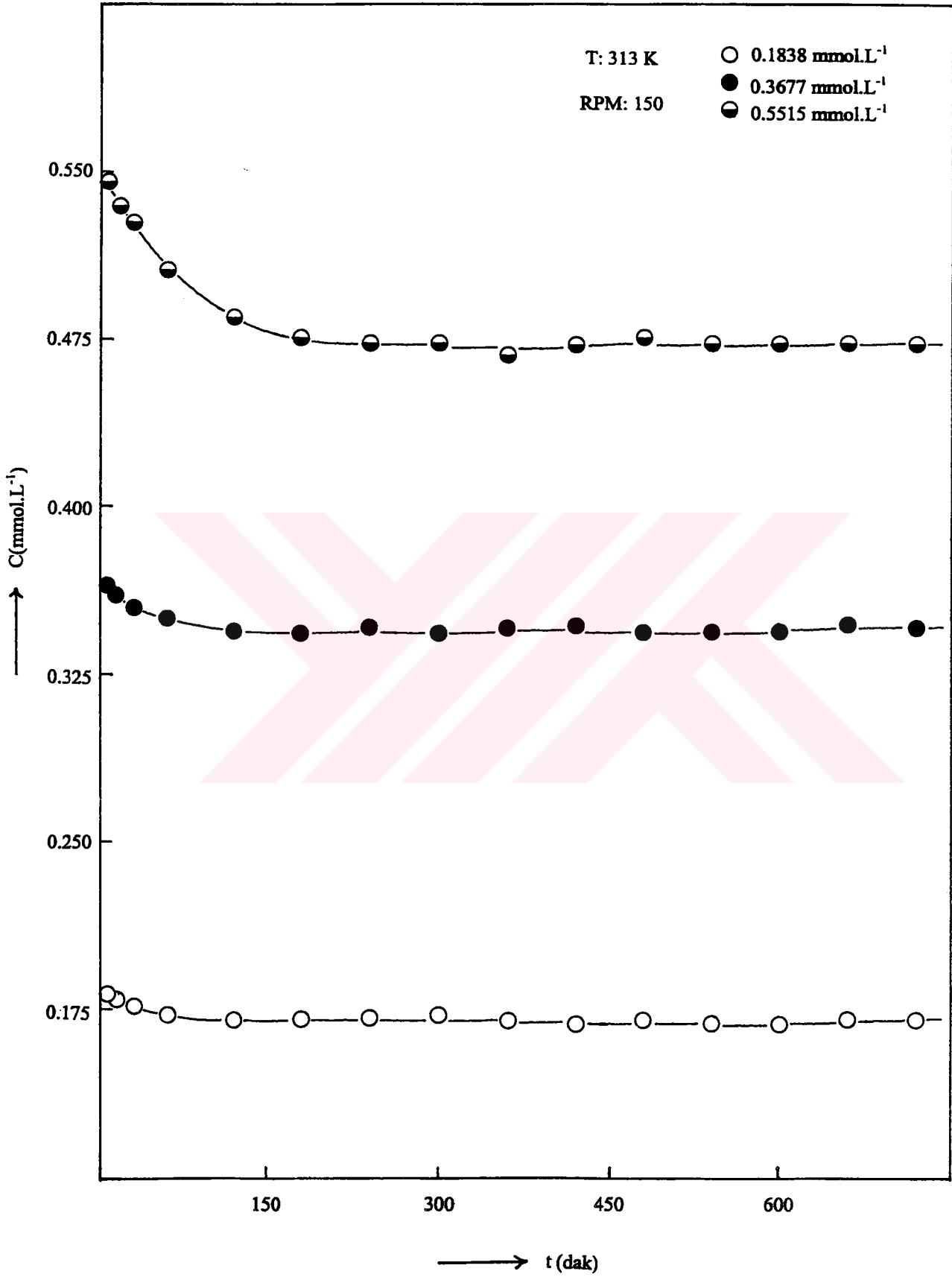
Şekil 10. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi



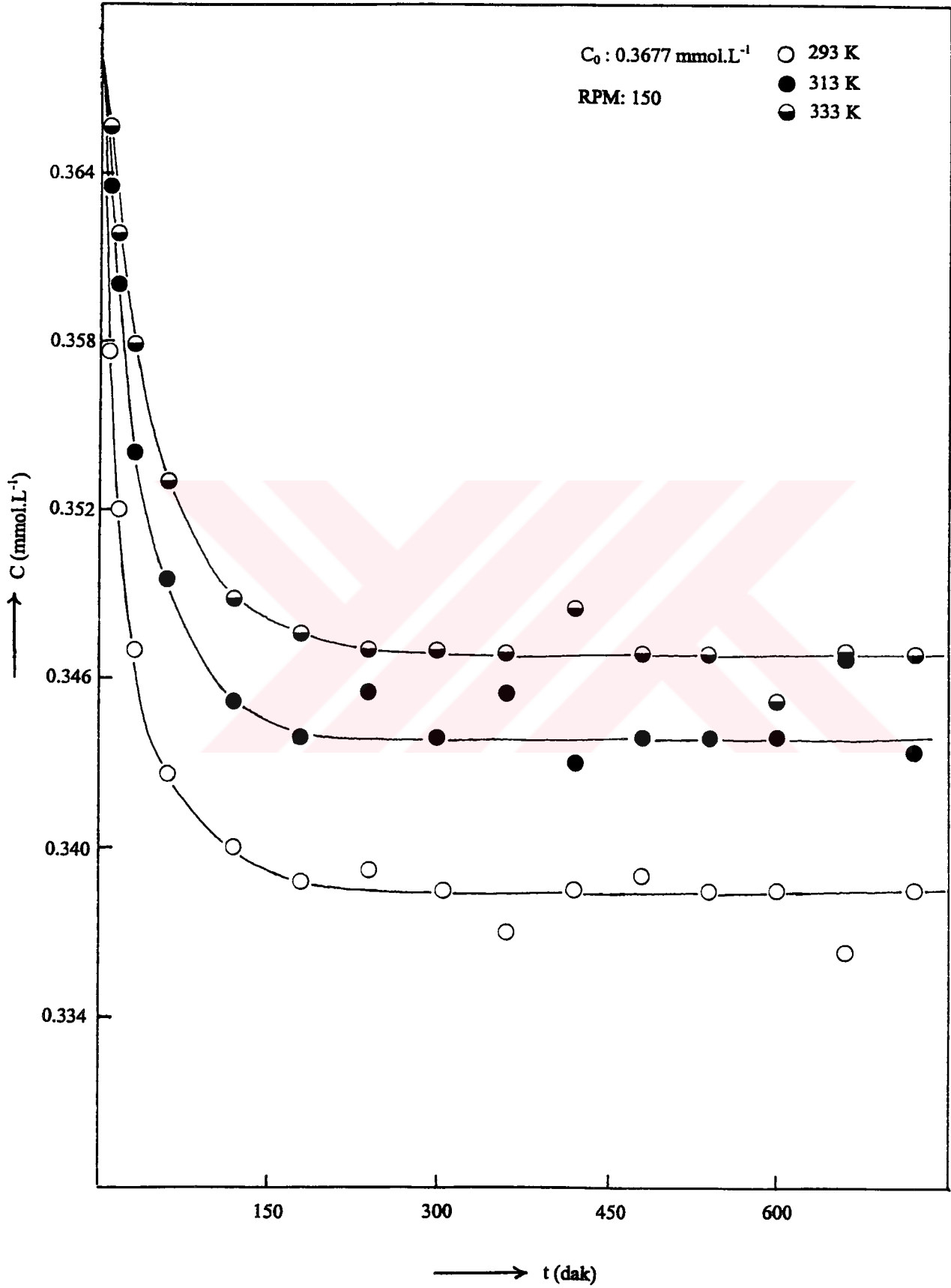
Şekil 11. Sulu çözeltiden chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri



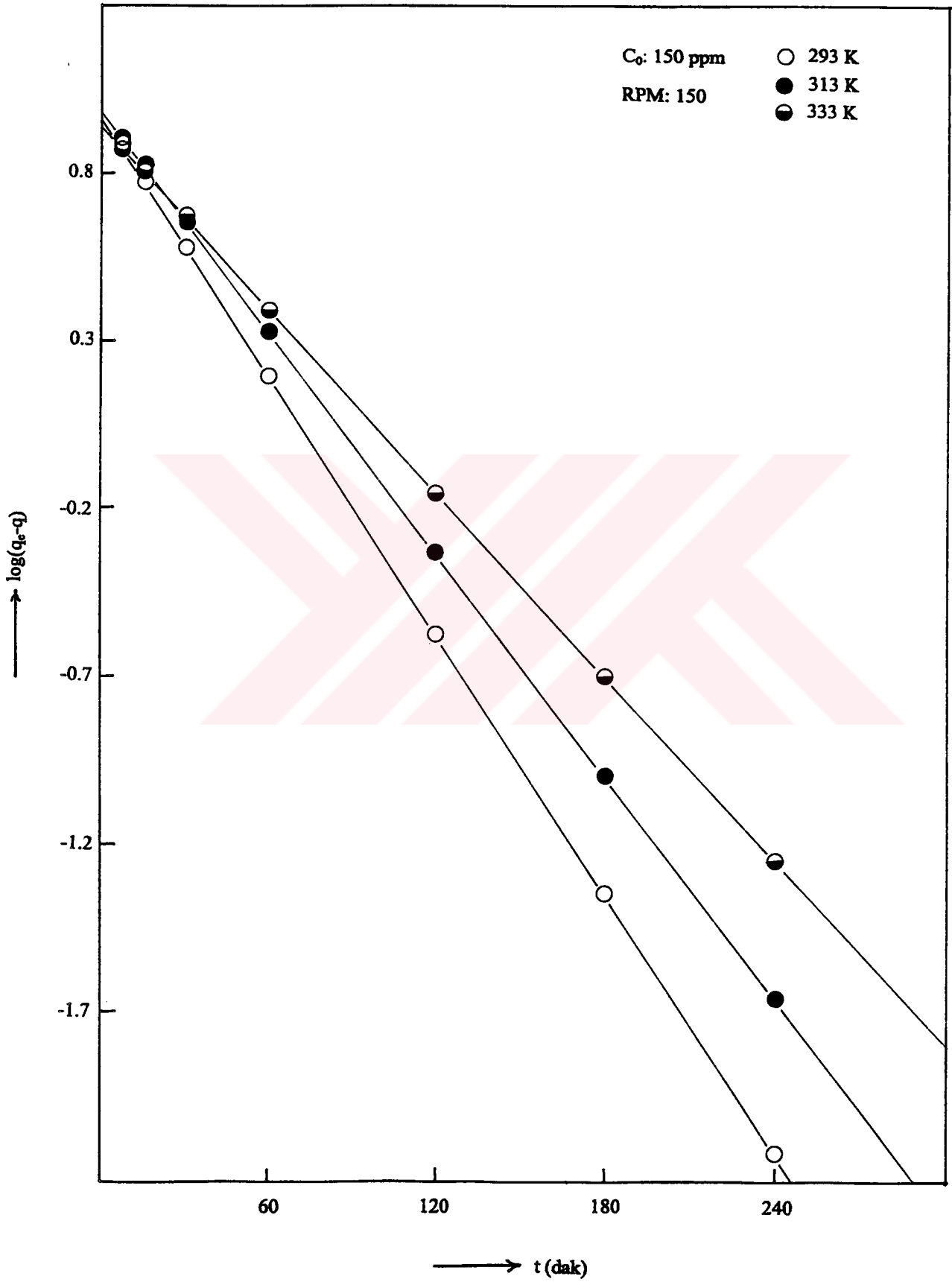
Şekil 12. Kristal viyoleye ilişkin çalışma eğrisi



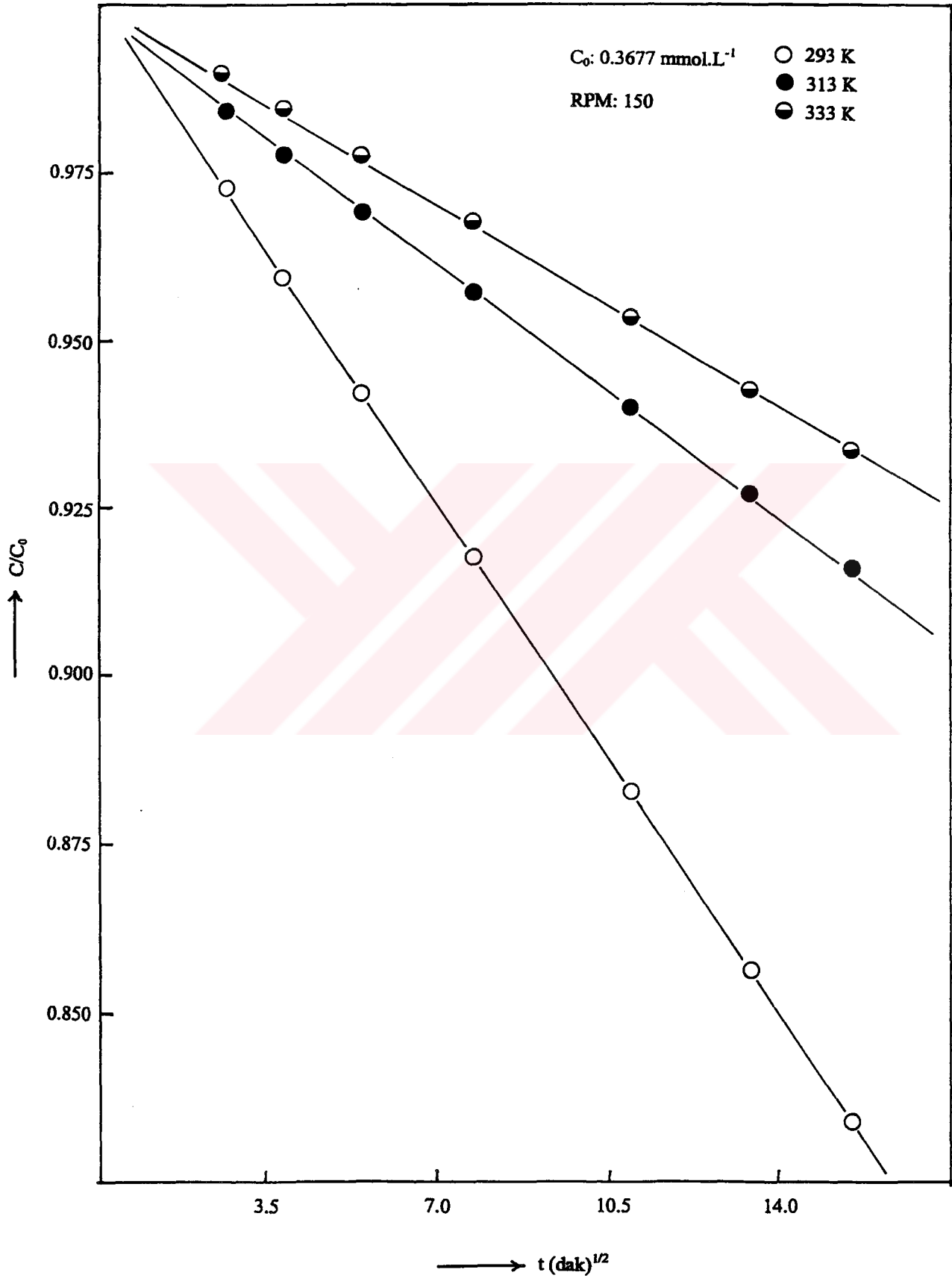
Şekil 13. Sulu çözülden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



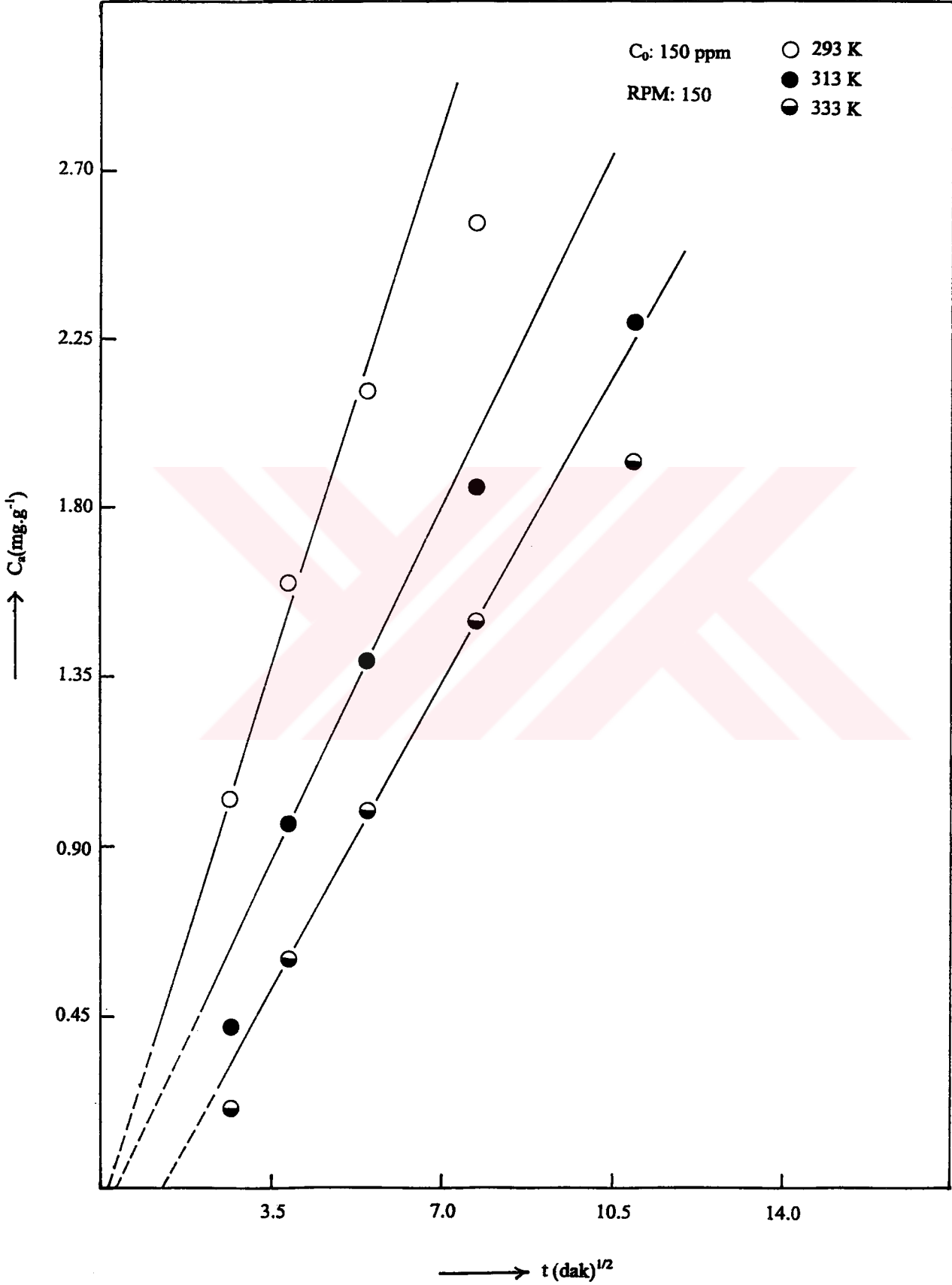
Şekil 14. Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



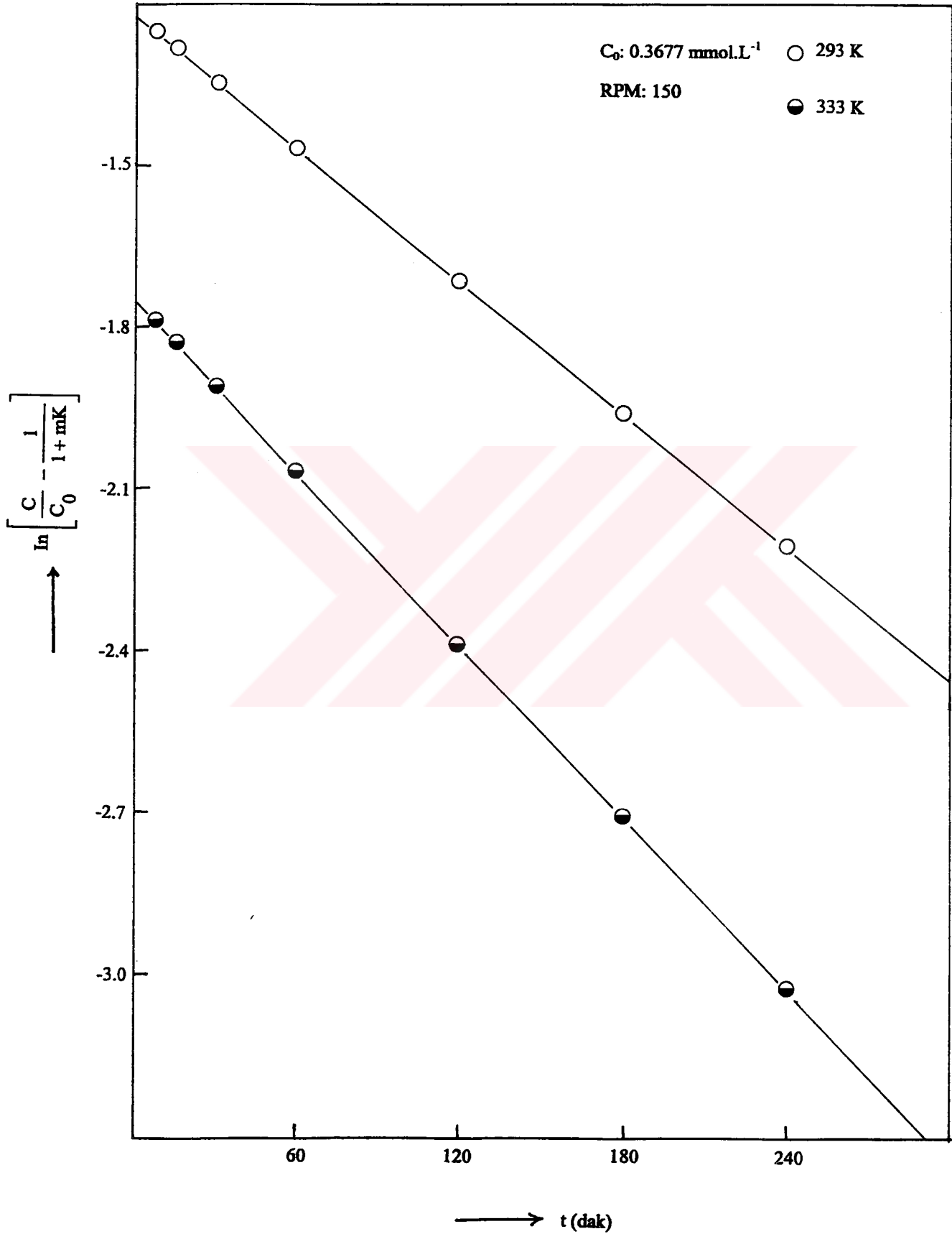
Şekil 15. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



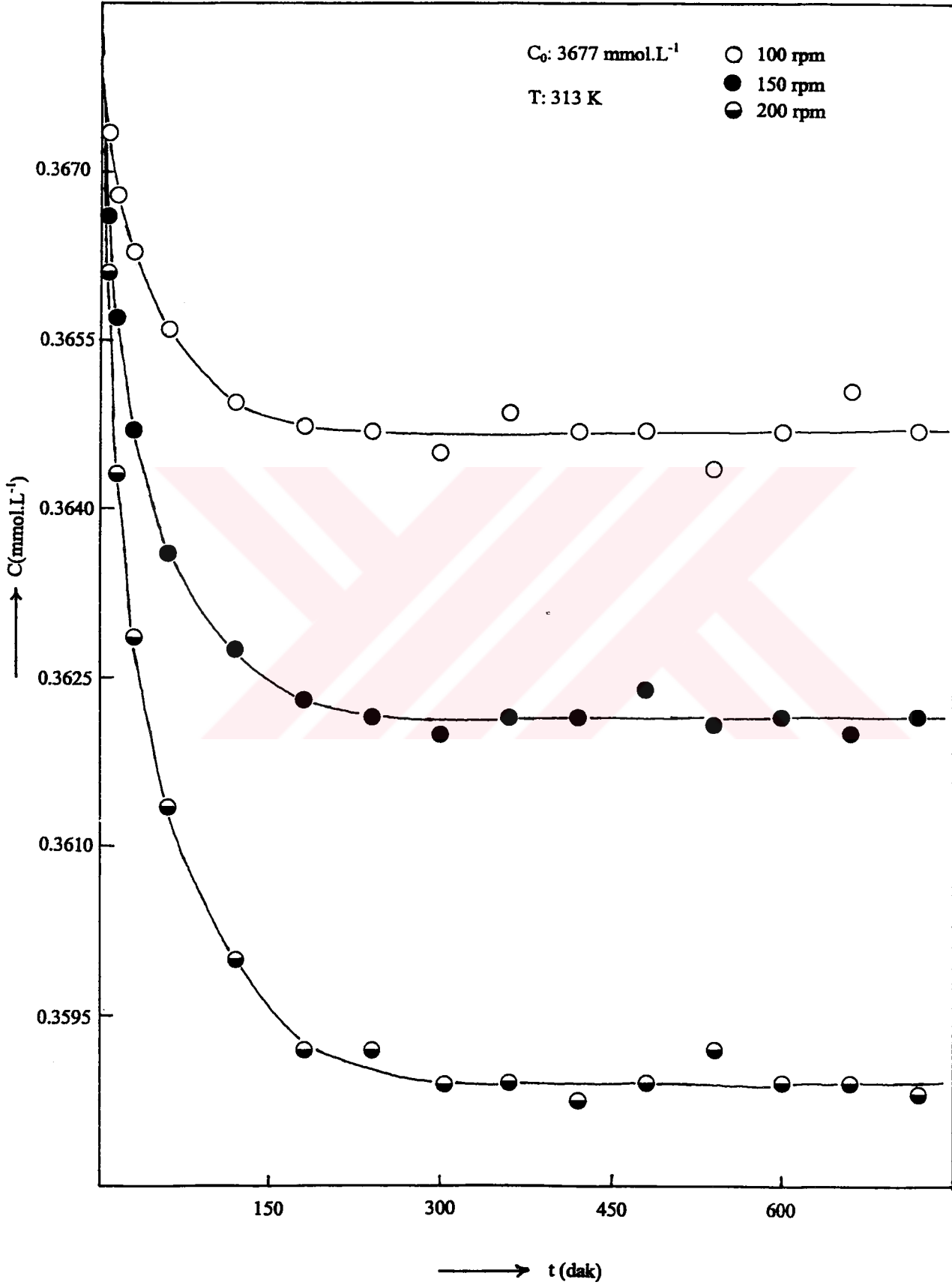
Şekil 16. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



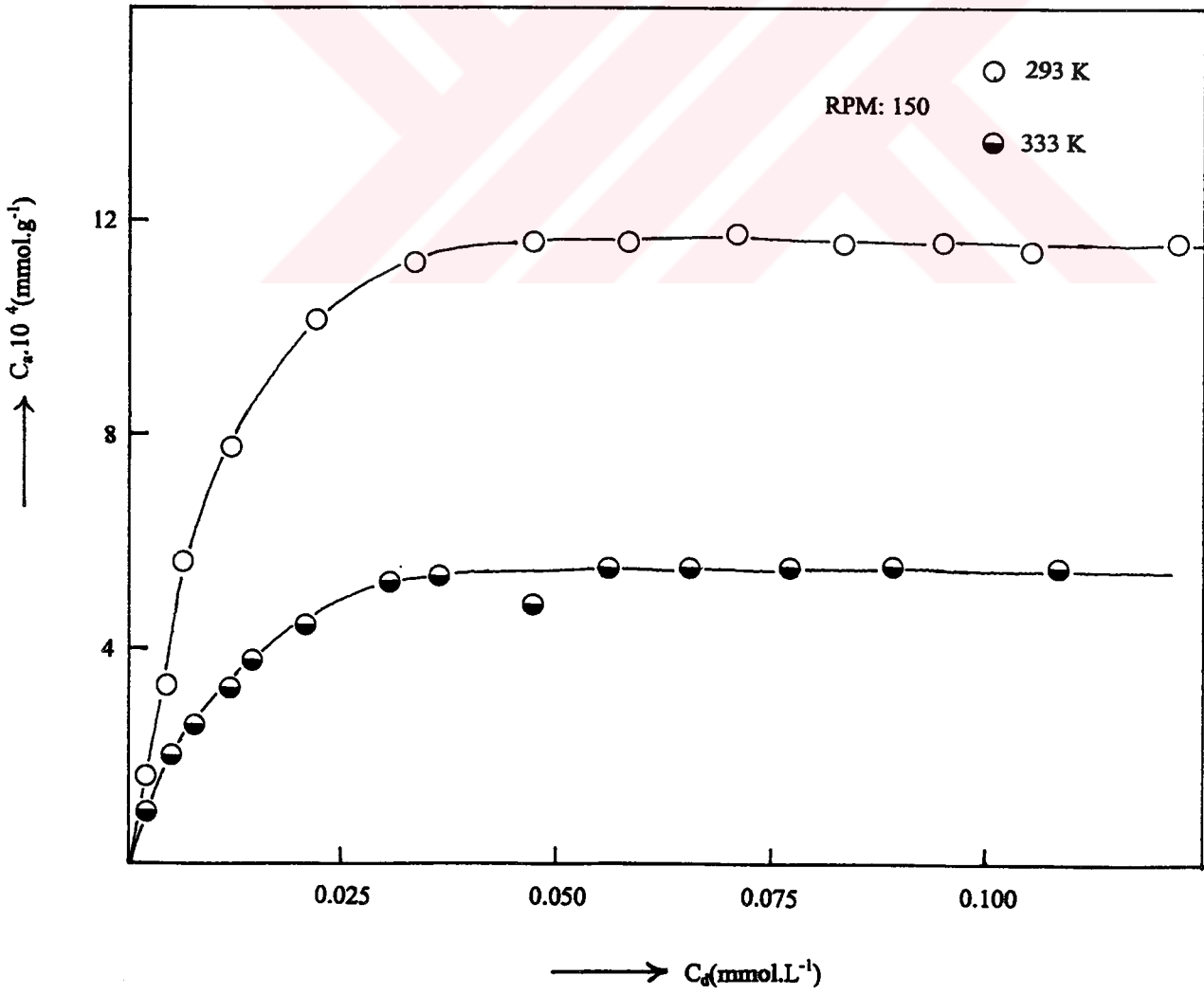
Şekil 17. Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında kristal viyolenin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



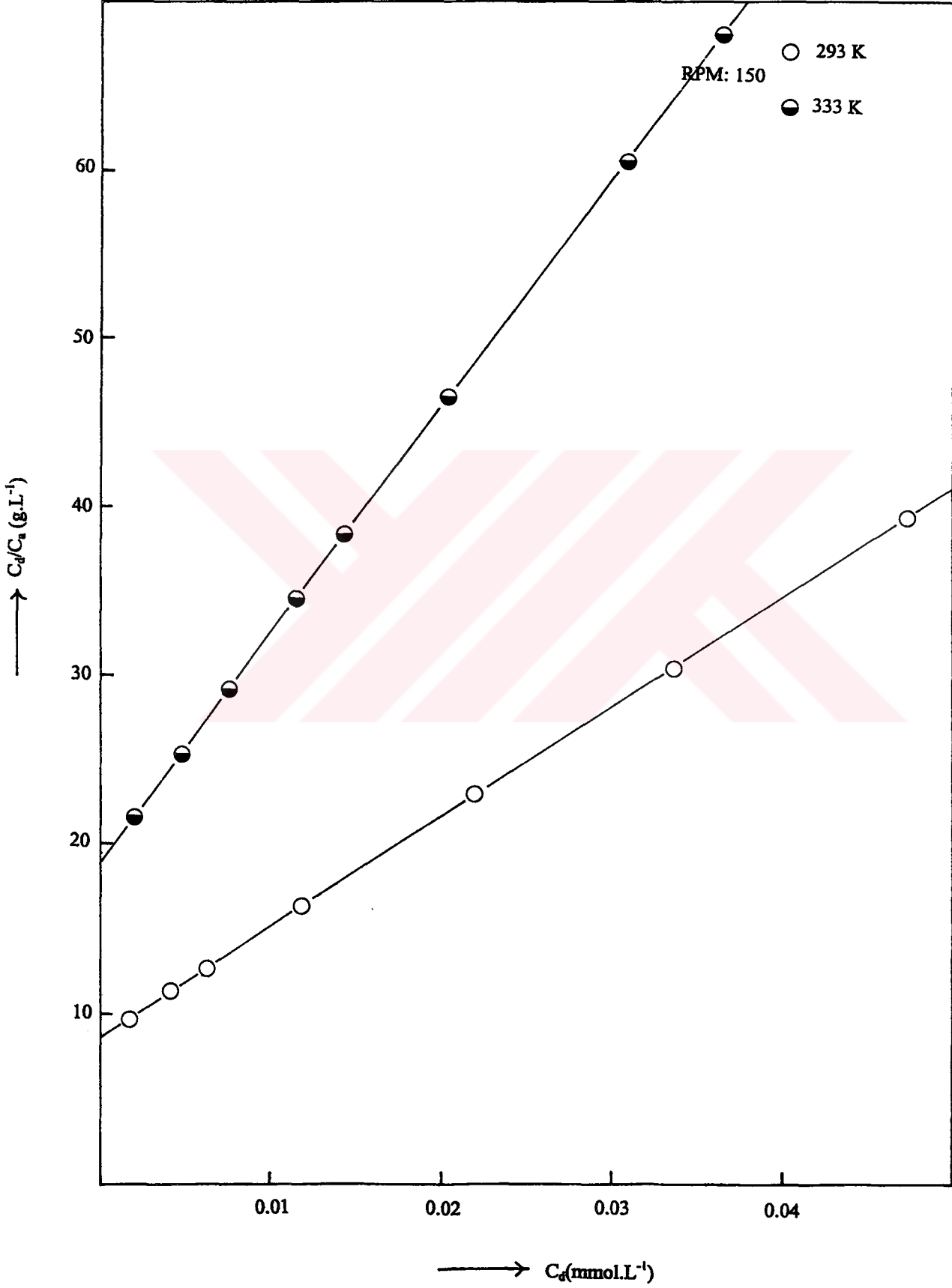
Şekil 18. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri



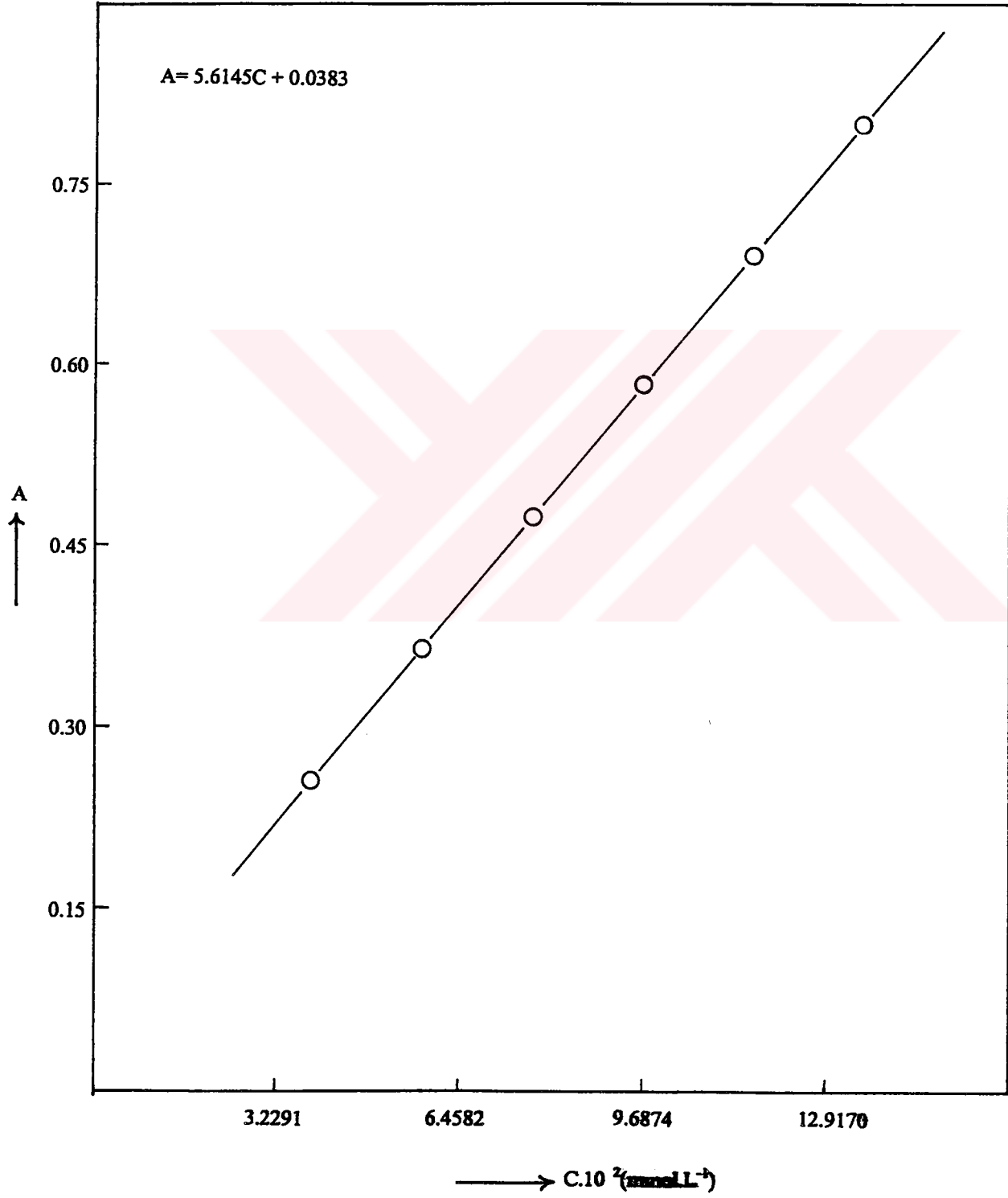
Şekil 19. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi



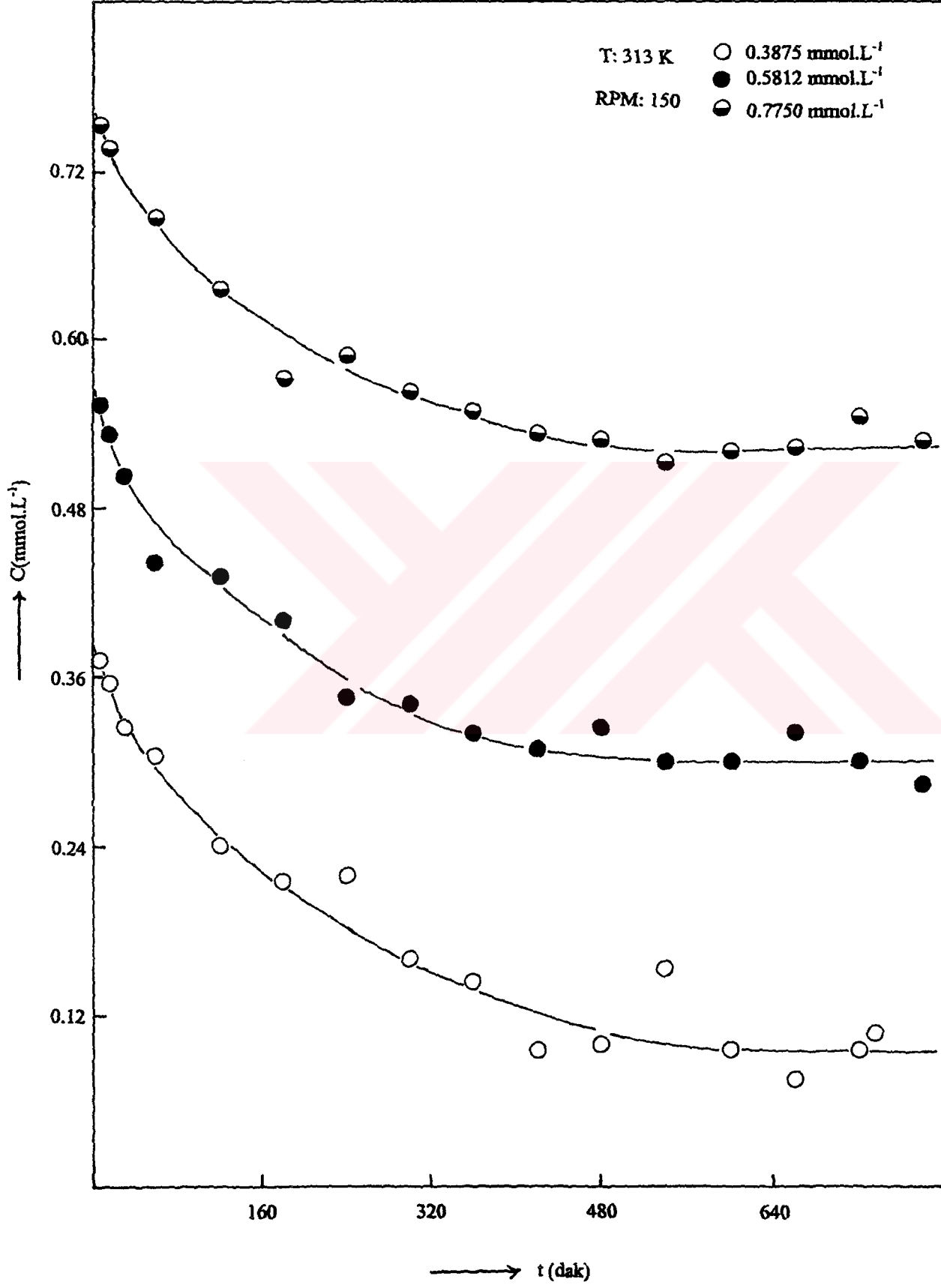
Şekil 20. Sulu çözeltiden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi



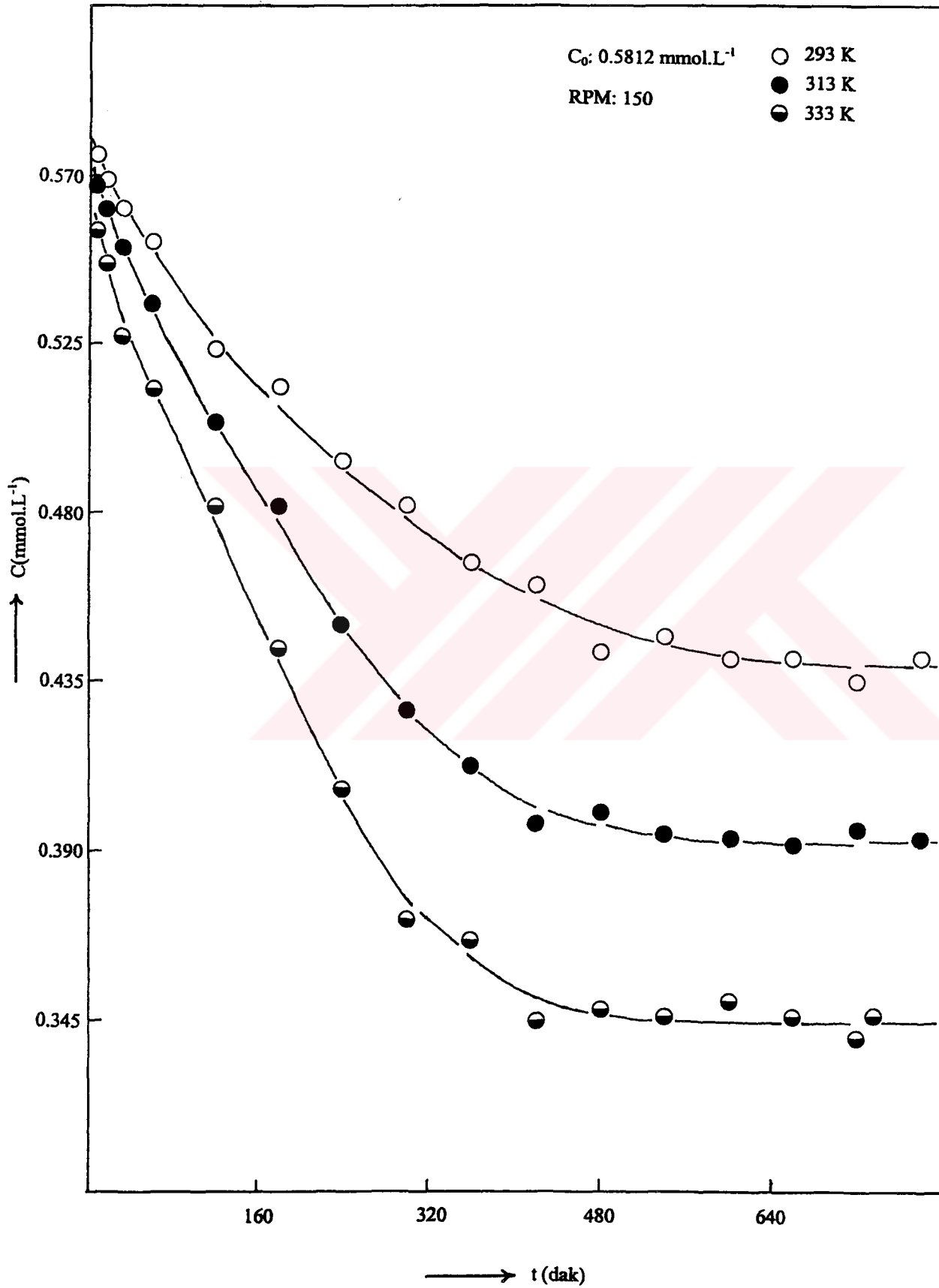
Şekil 21. Sulu çözeltilerden chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri



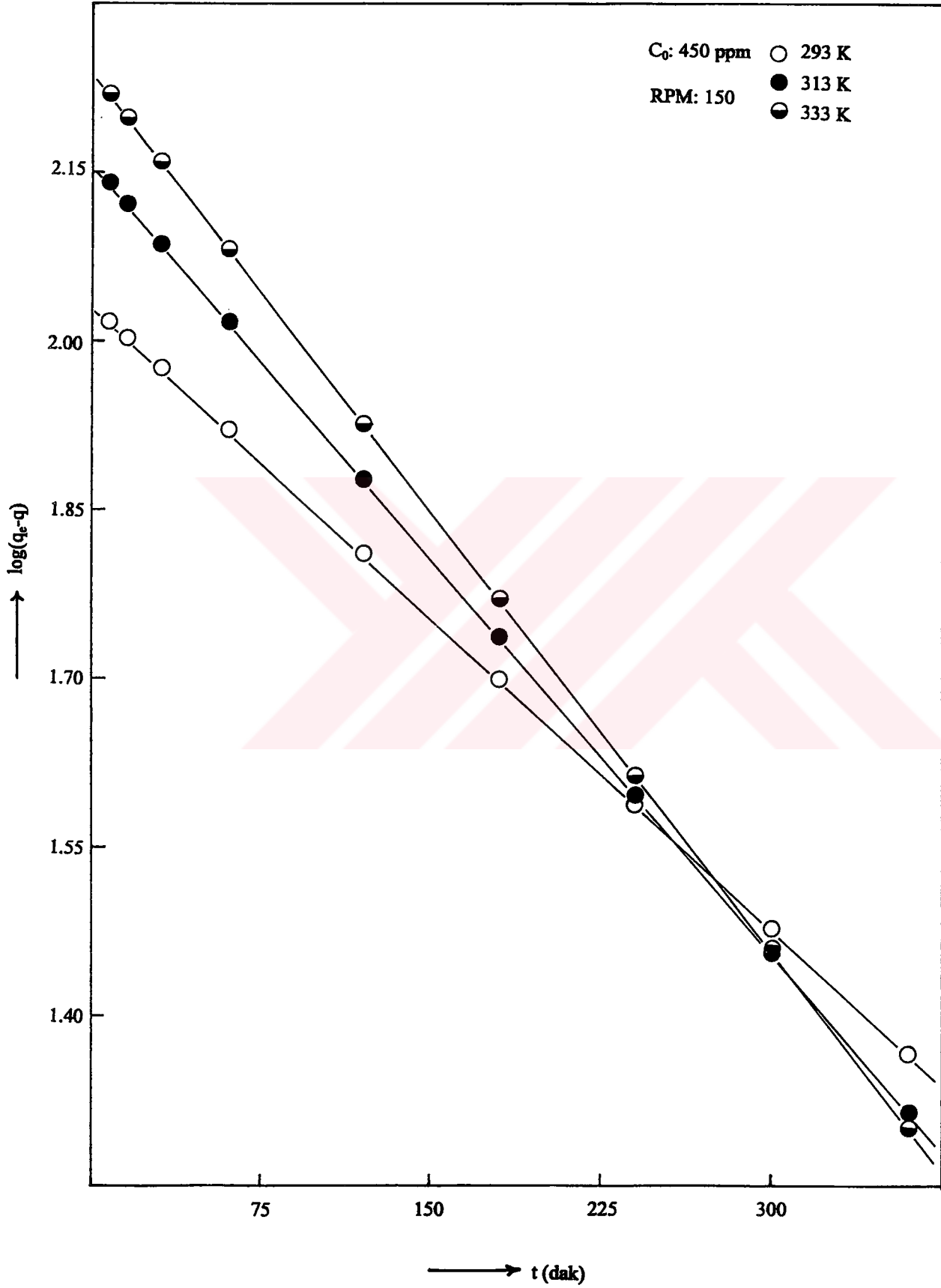
Şekil 22. Reaktif mavisi 5'e ilişkin çalışma eğrisi



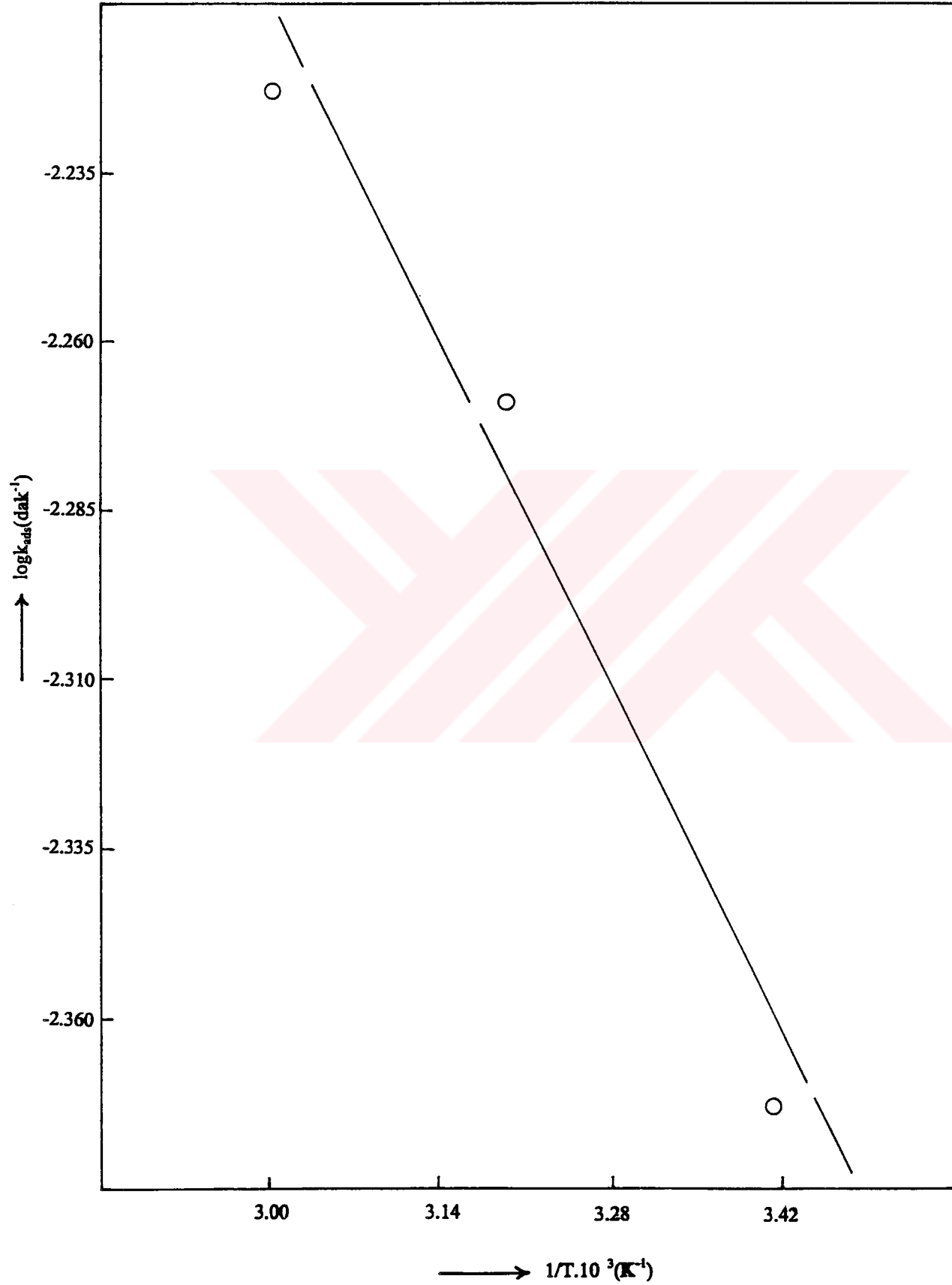
Şekil 23. Sulu çözeltilerden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



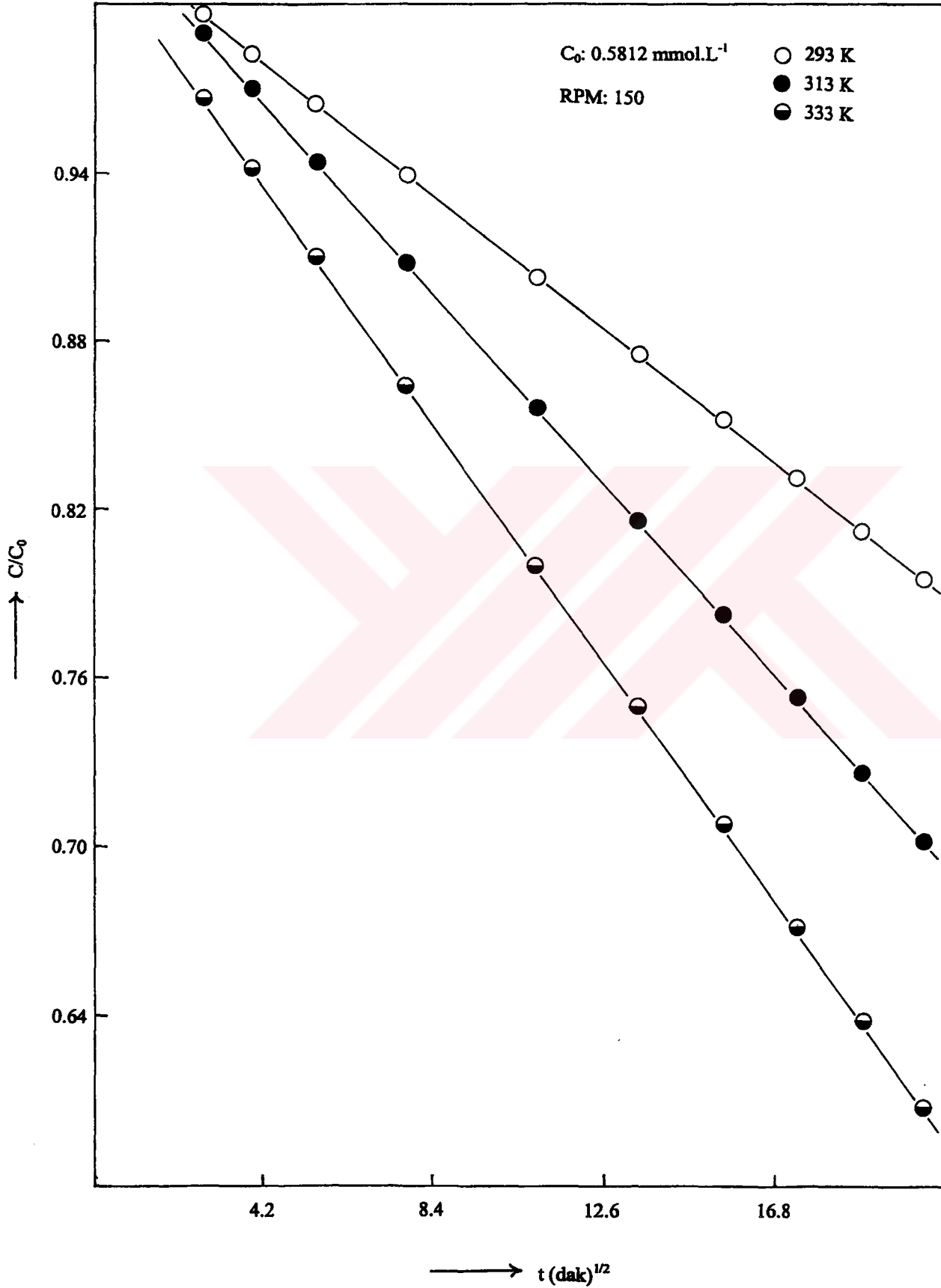
Şekil 24. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



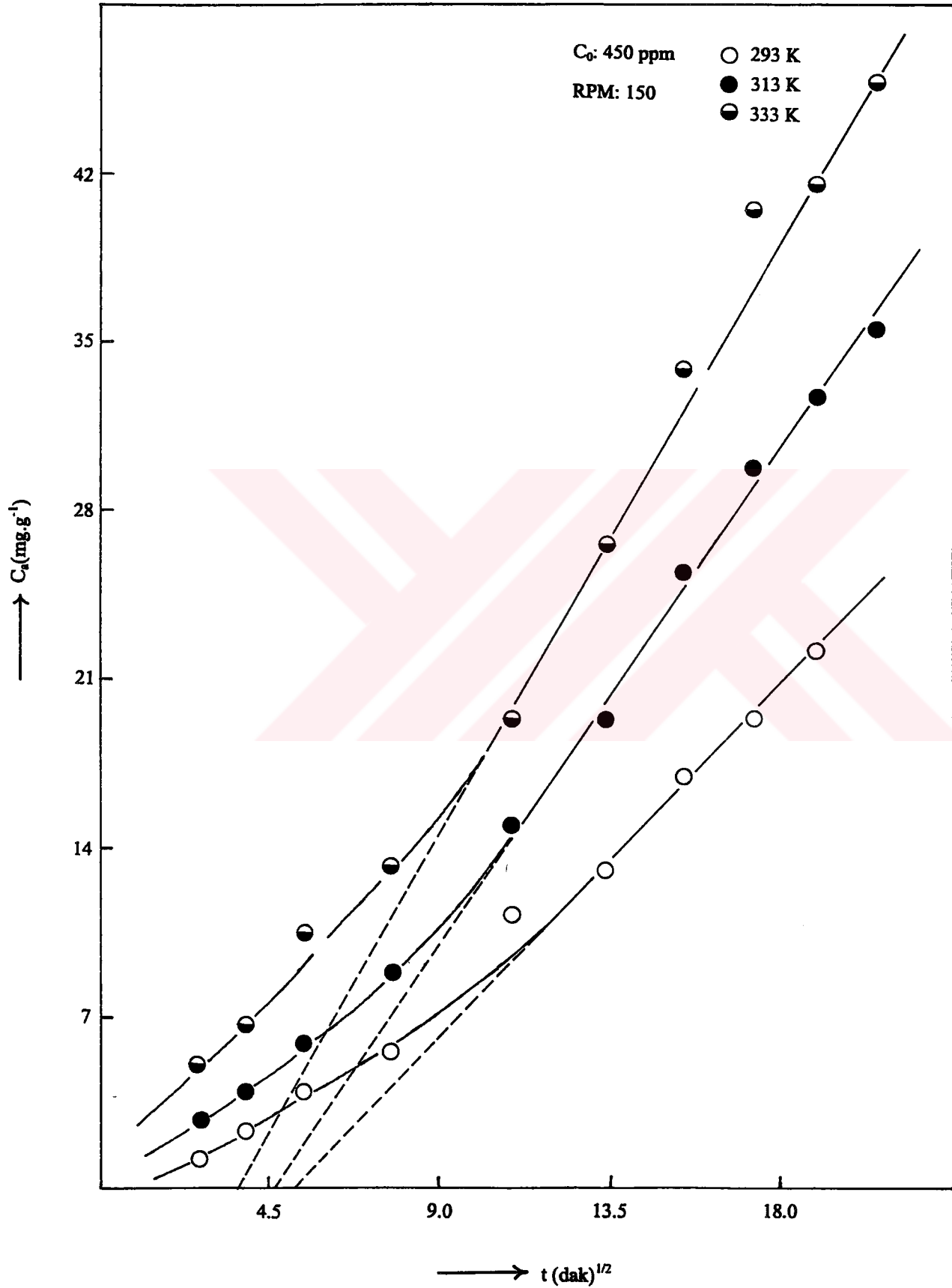
Şekil 25. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



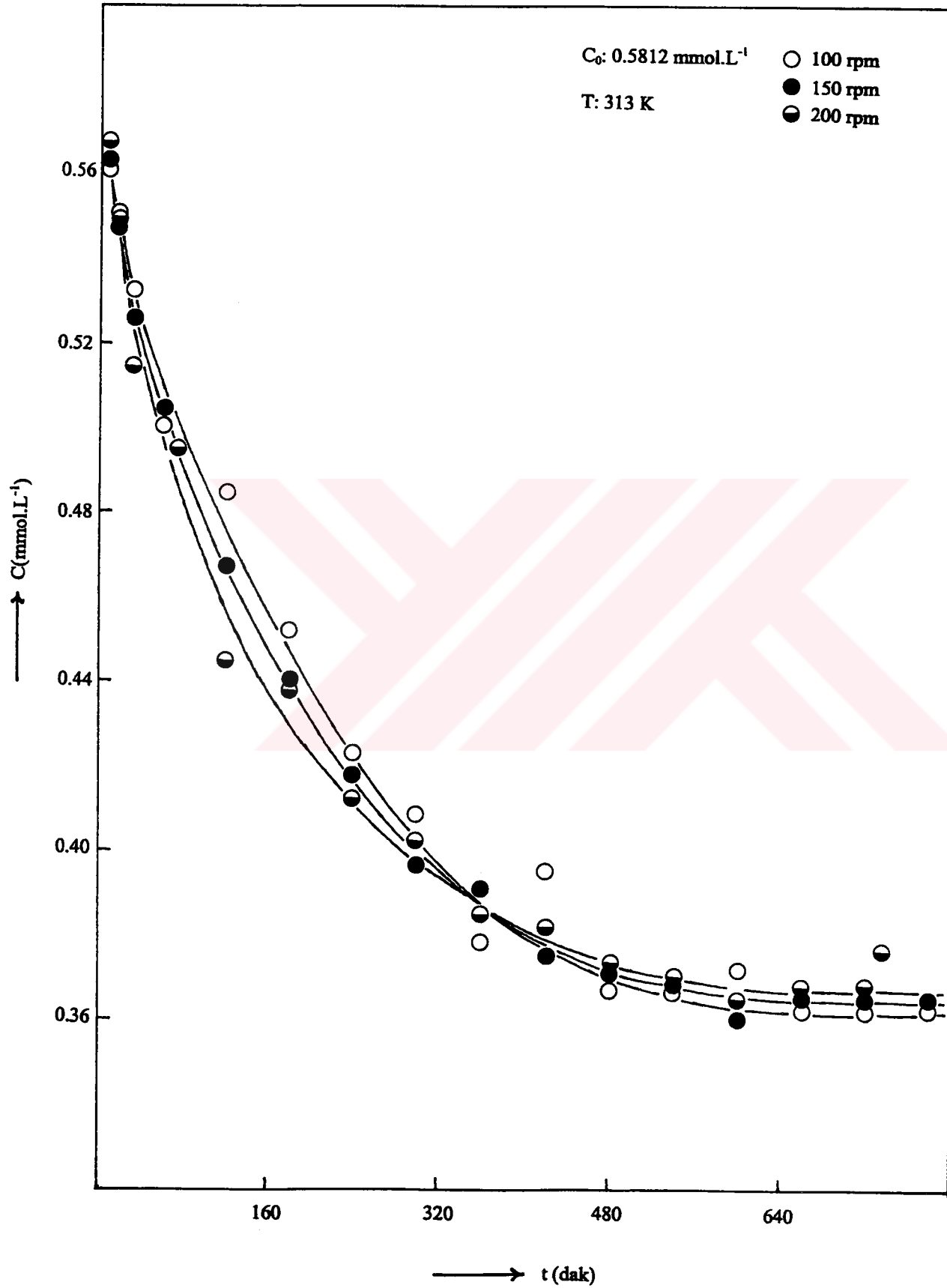
Şekil 26. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\log k_{ads}$ çizimi



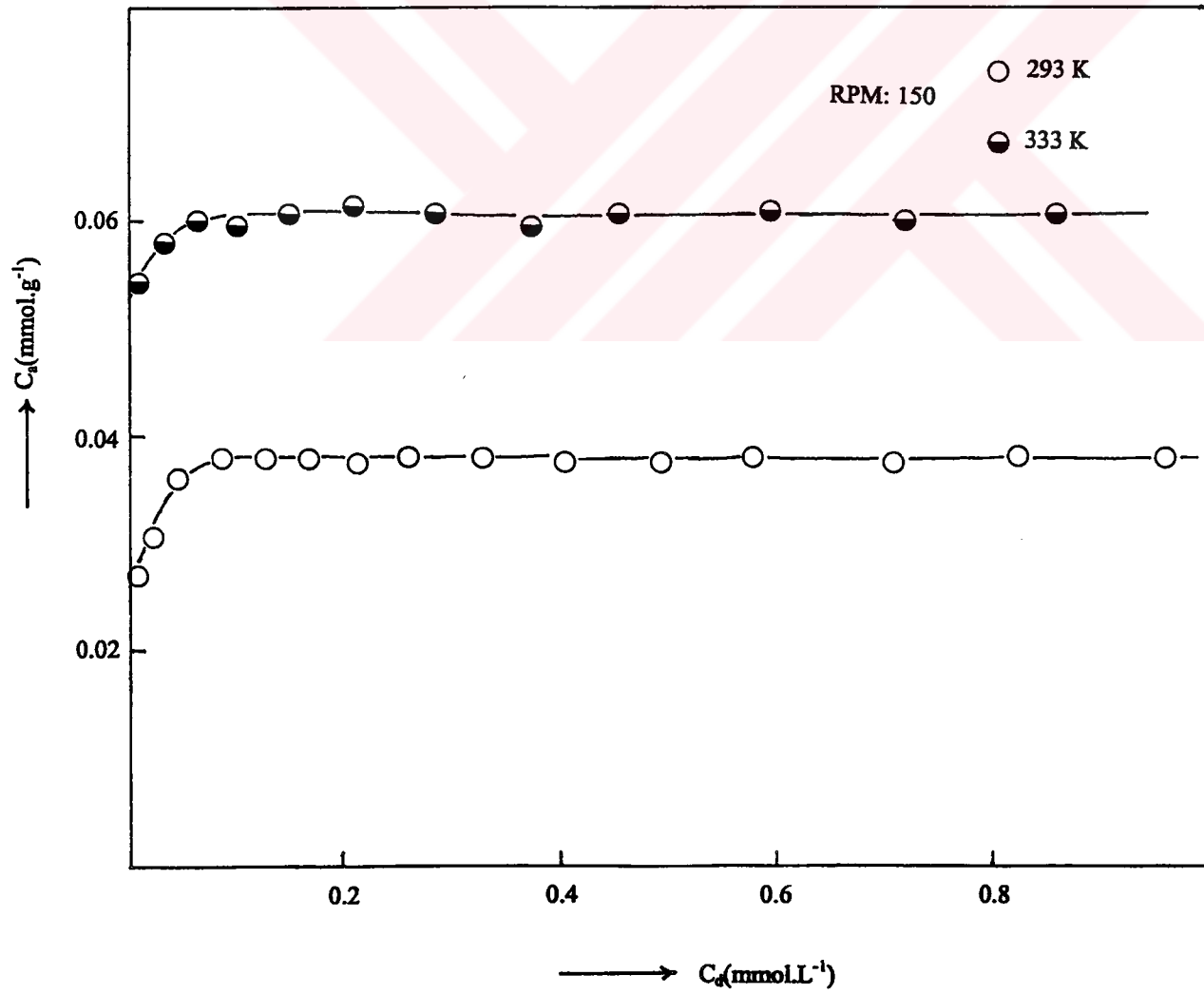
Şekil 27. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



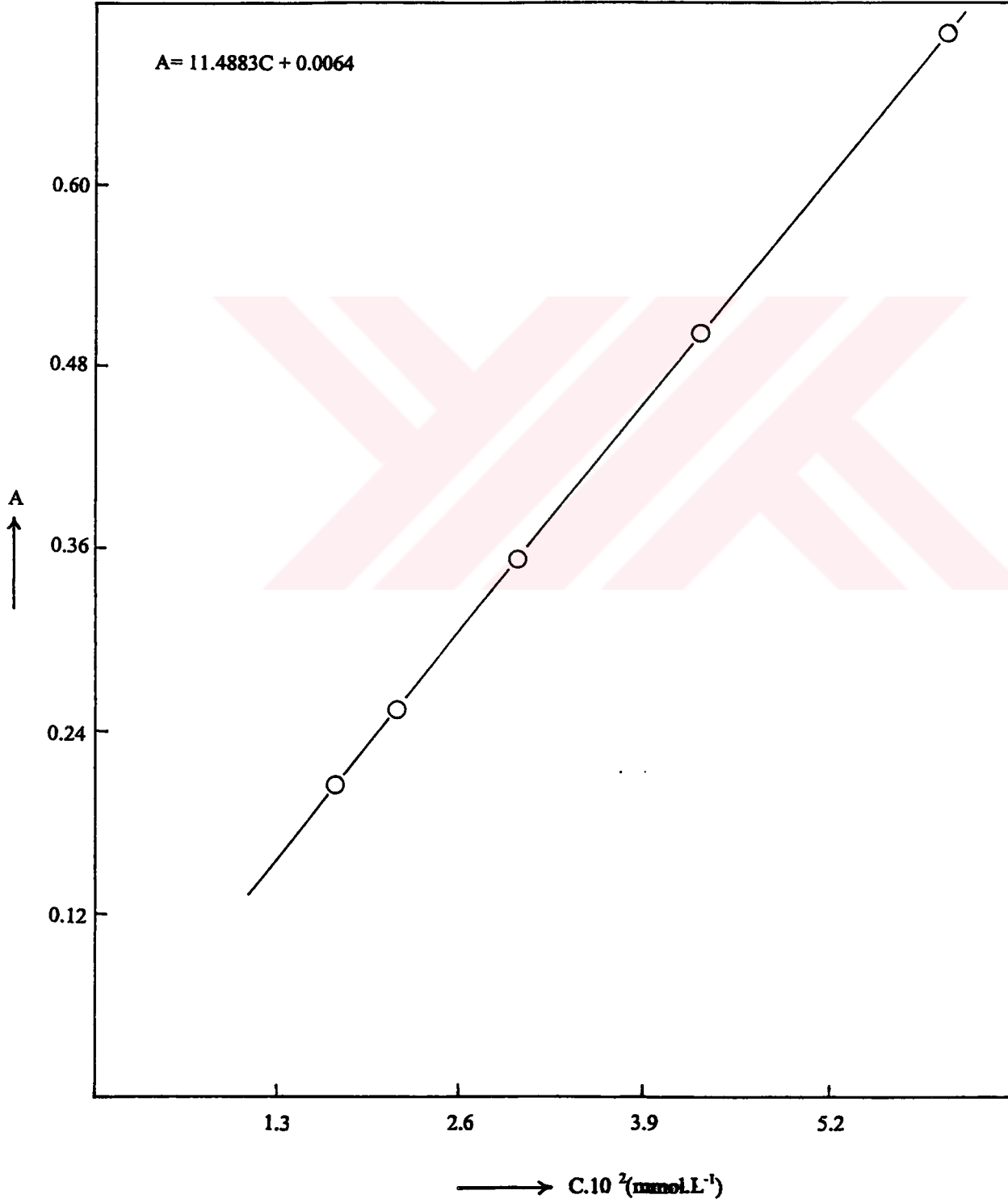
Şekil 28. Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında reaktif mavisi 5'in gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



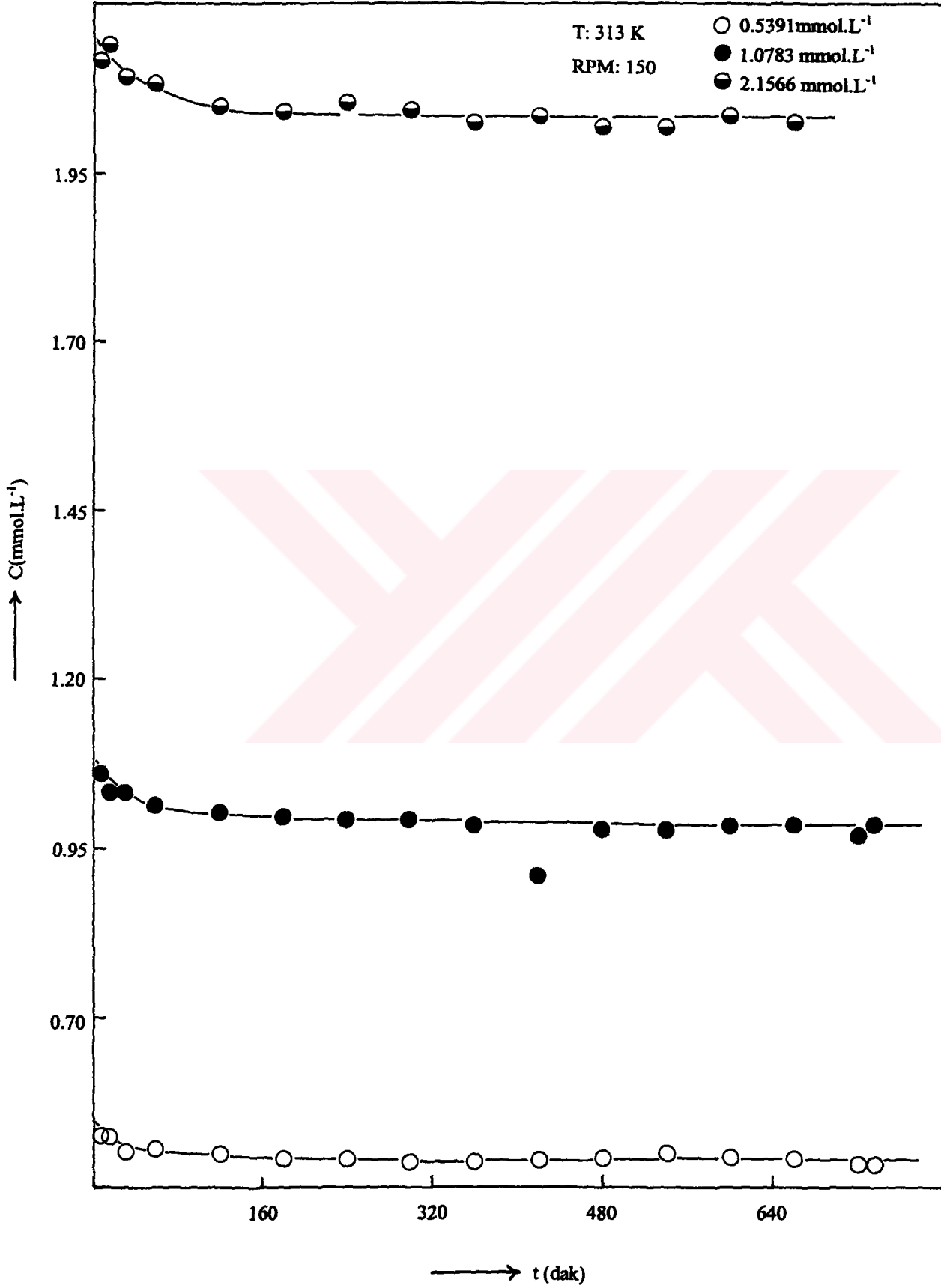
Şekil29. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi



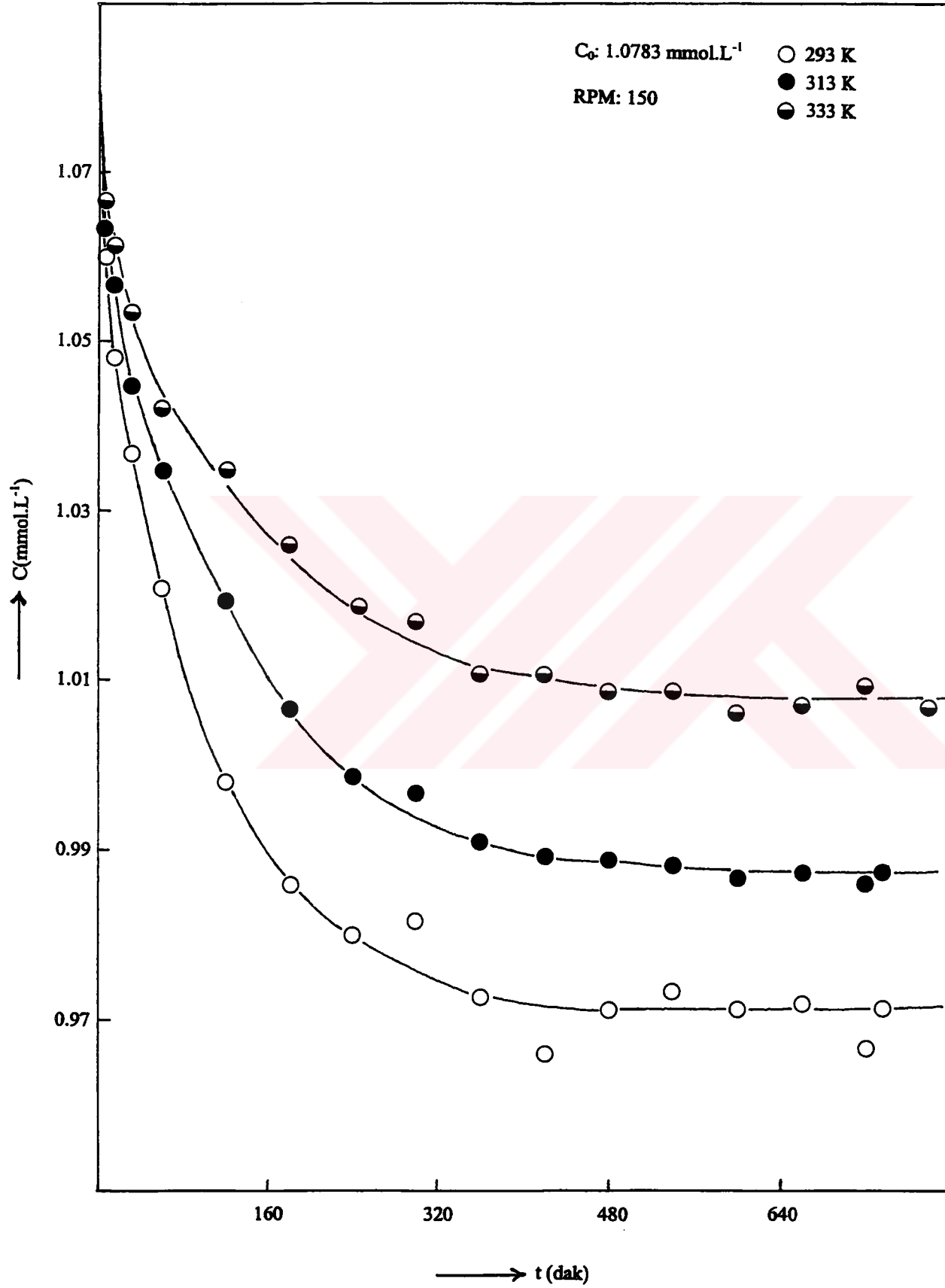
Şekil 30. Sulu çözeltiden chitosan ile reaktif mavisi 5 adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi



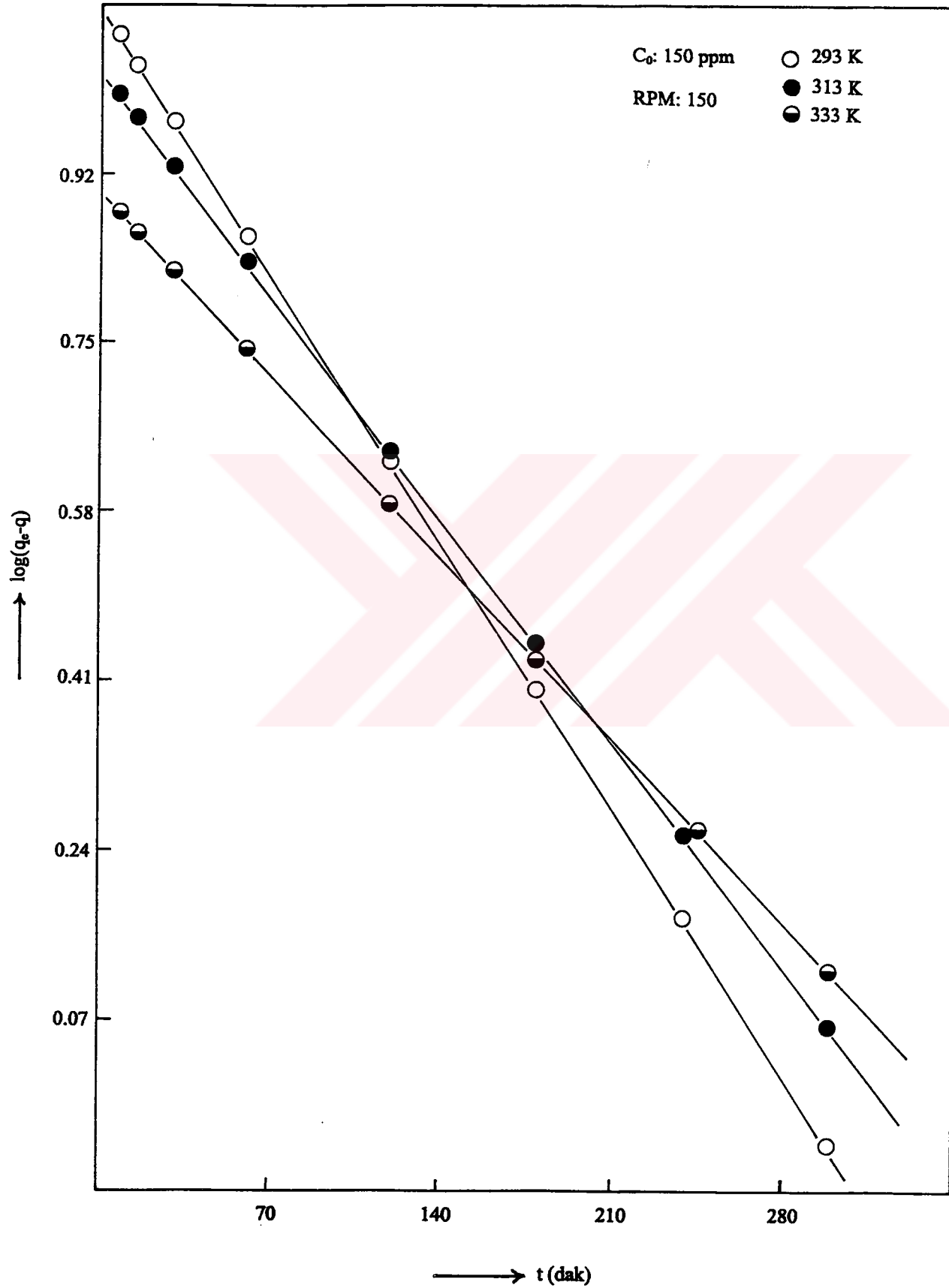
Şekil 31. p-nitro fenole ilişkin çalışma eğrisi



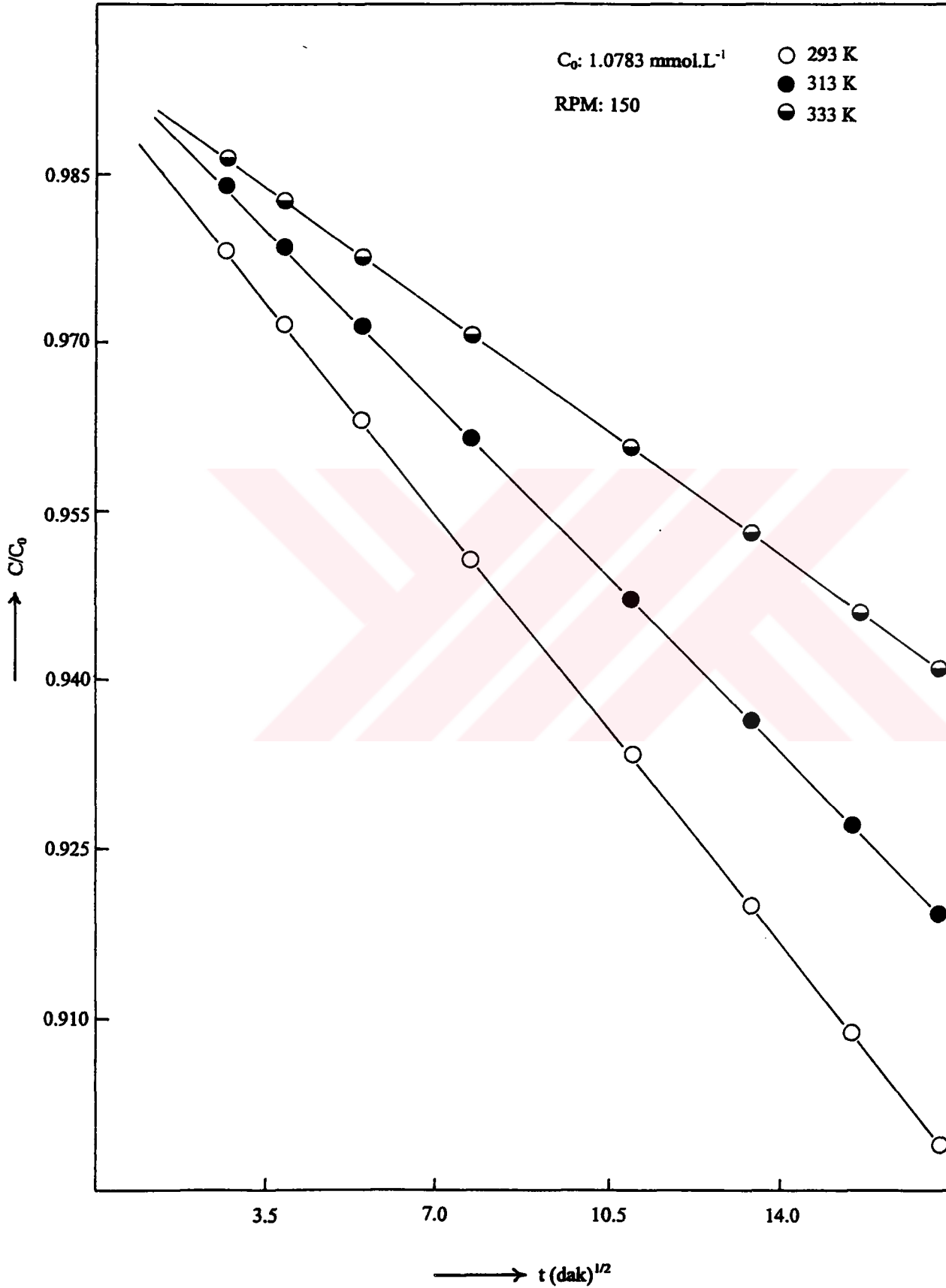
Şekil 32. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



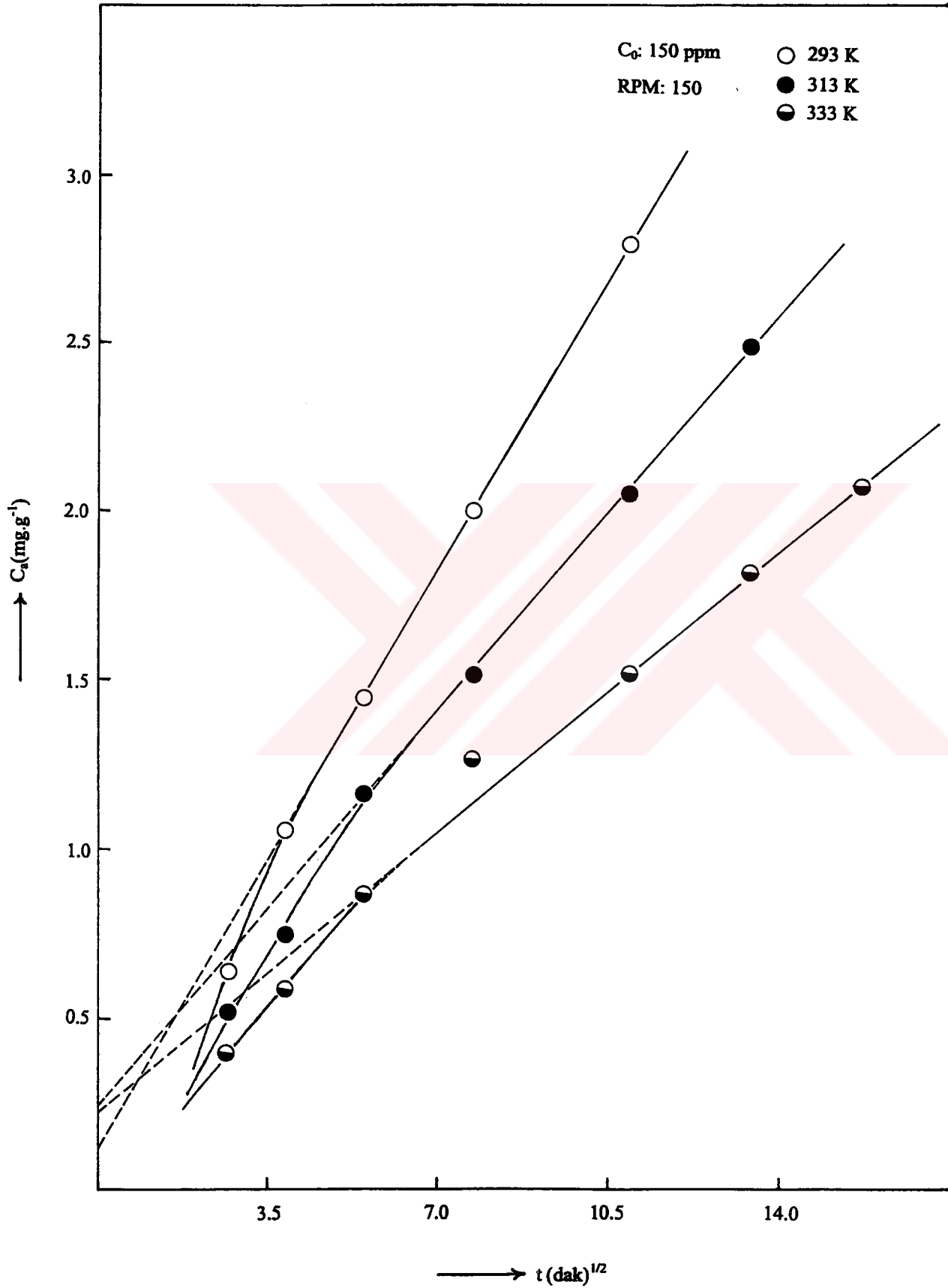
Şekil 33. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



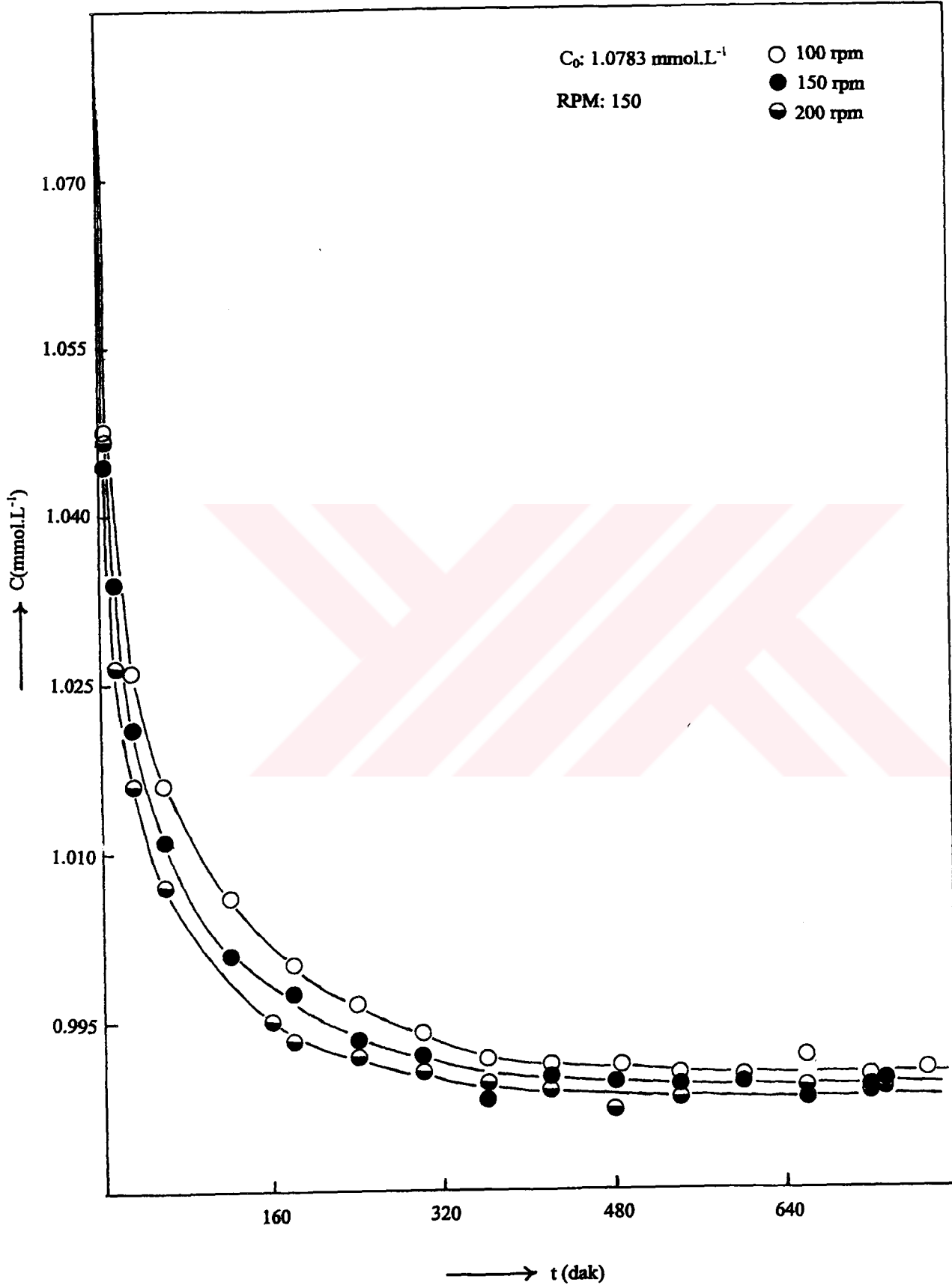
Şekil 34. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



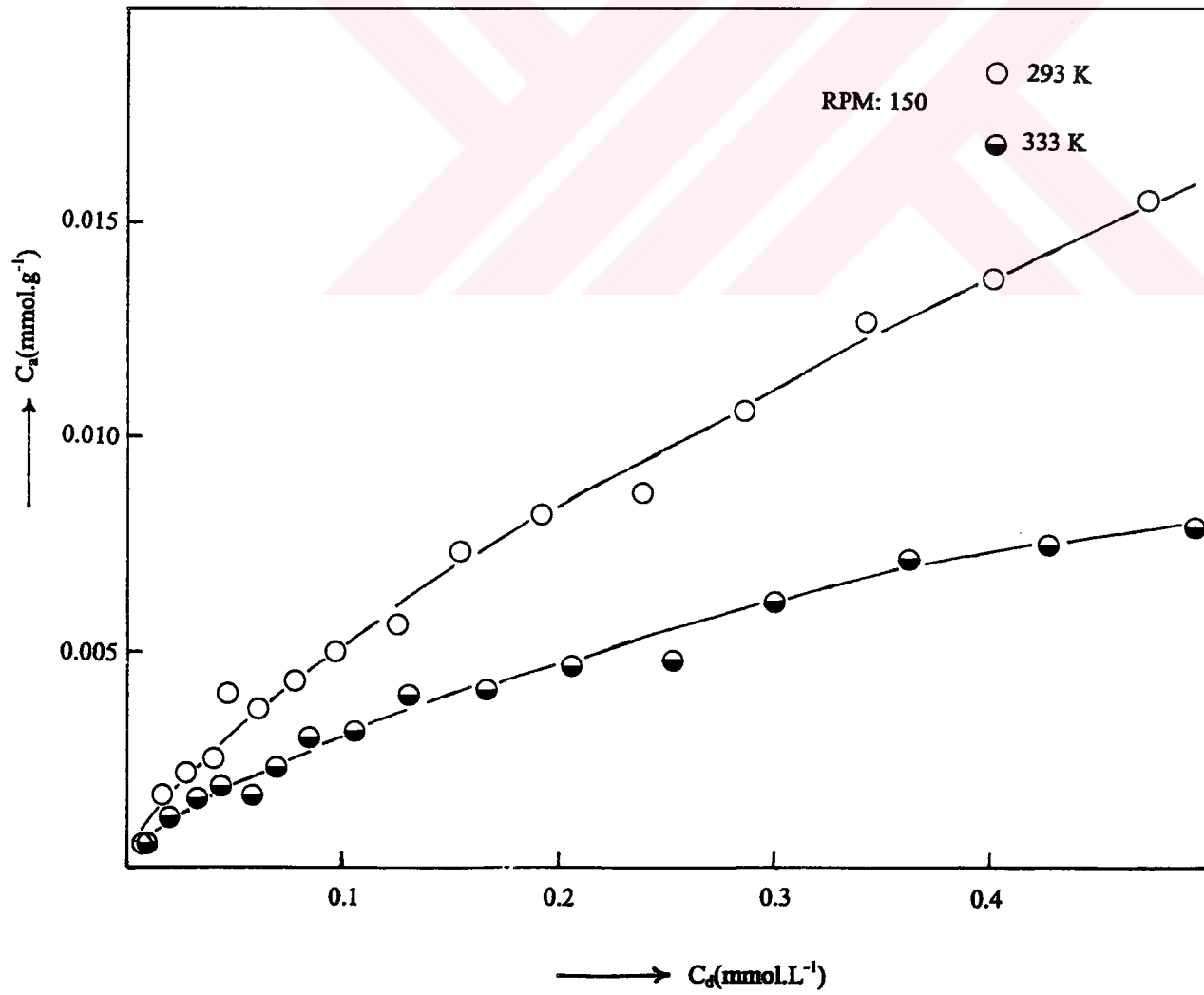
Şekil 35. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



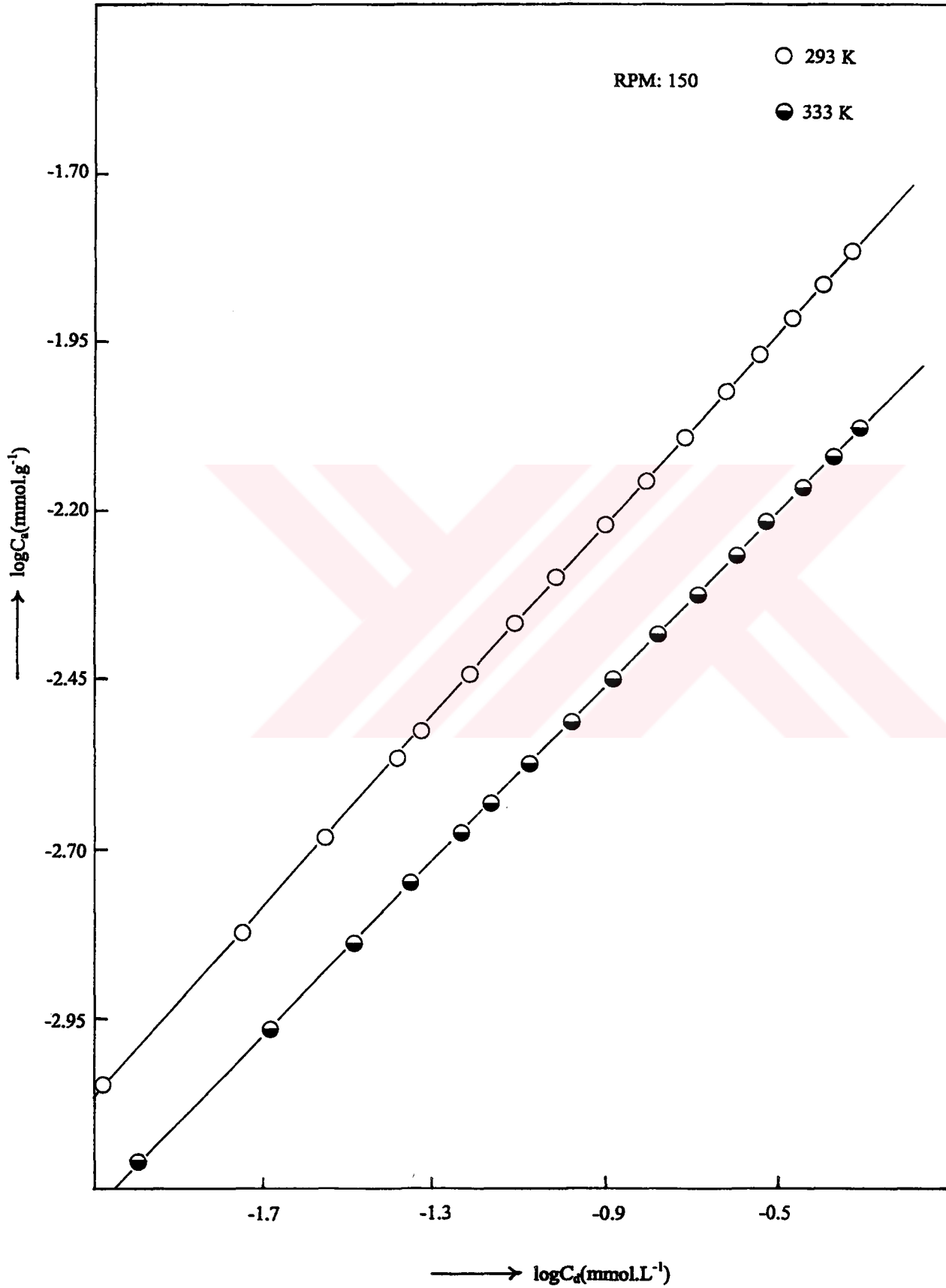
Şekil 36. Sulu çözeltiden chitosan ile uzaklaştırılması sırasında p-nitro fenolün gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



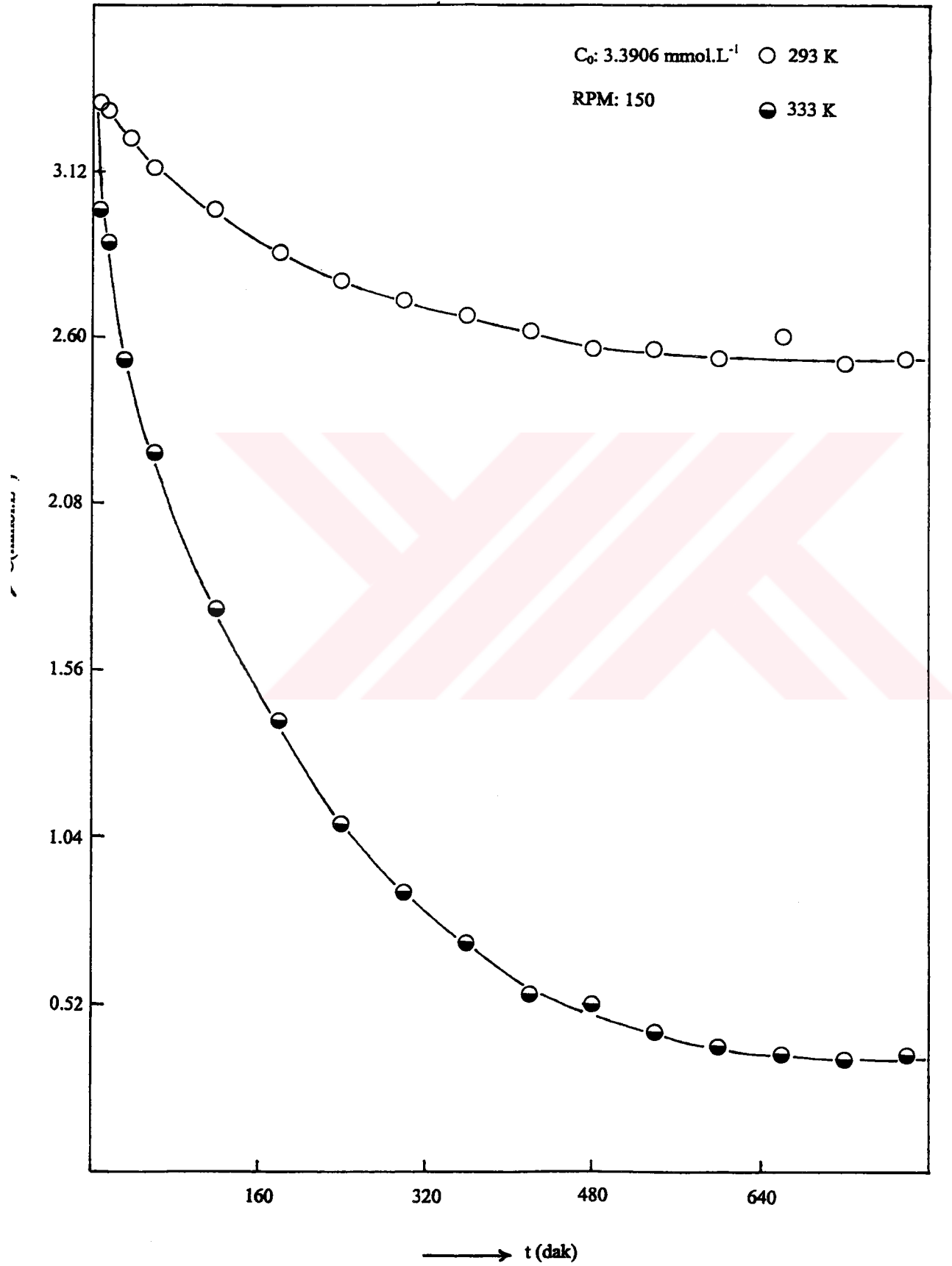
Şekil 37. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisi



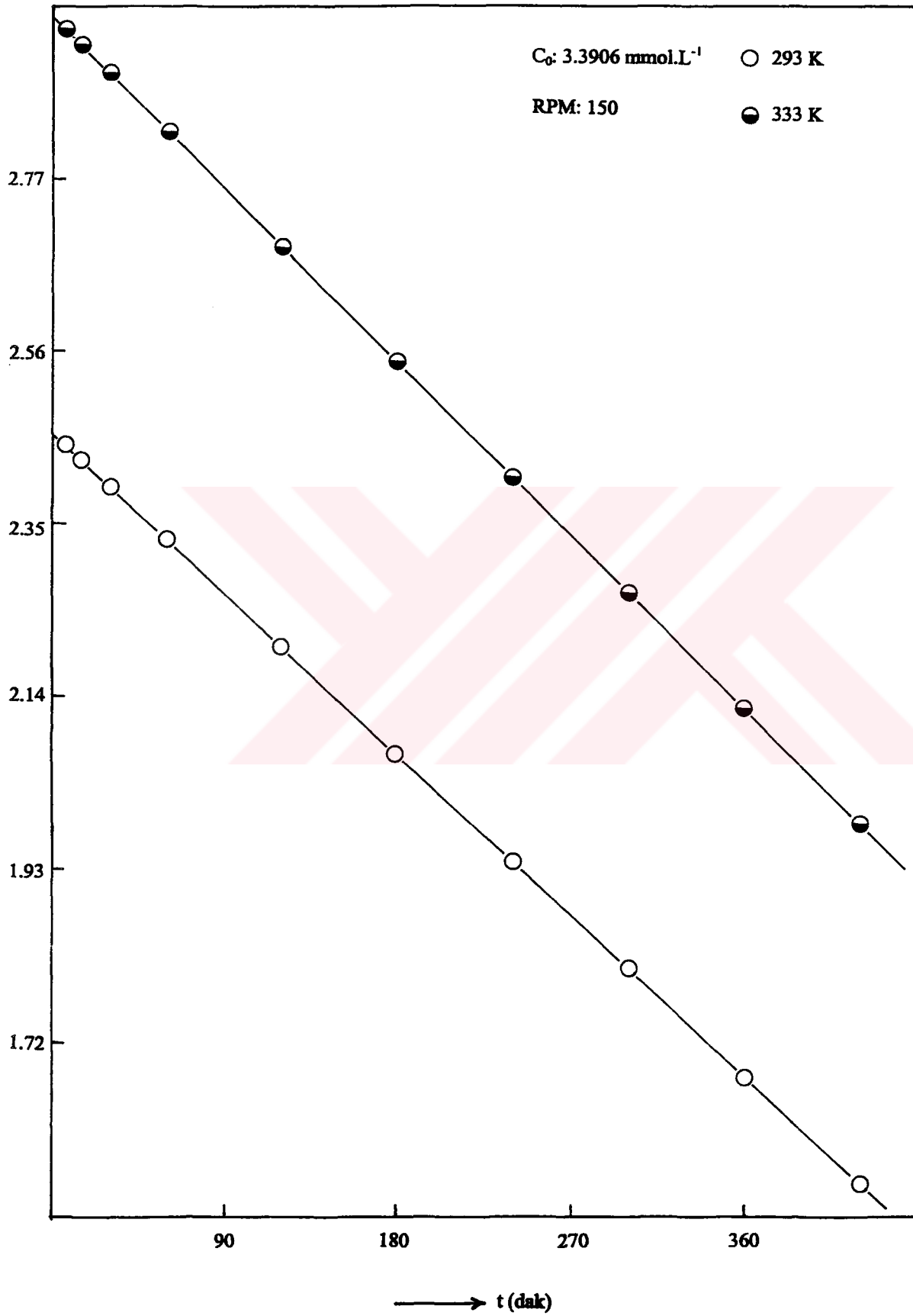
Şekil 38. Sulu çözeltilerden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyon izoterminin sıcaklığın etkisi



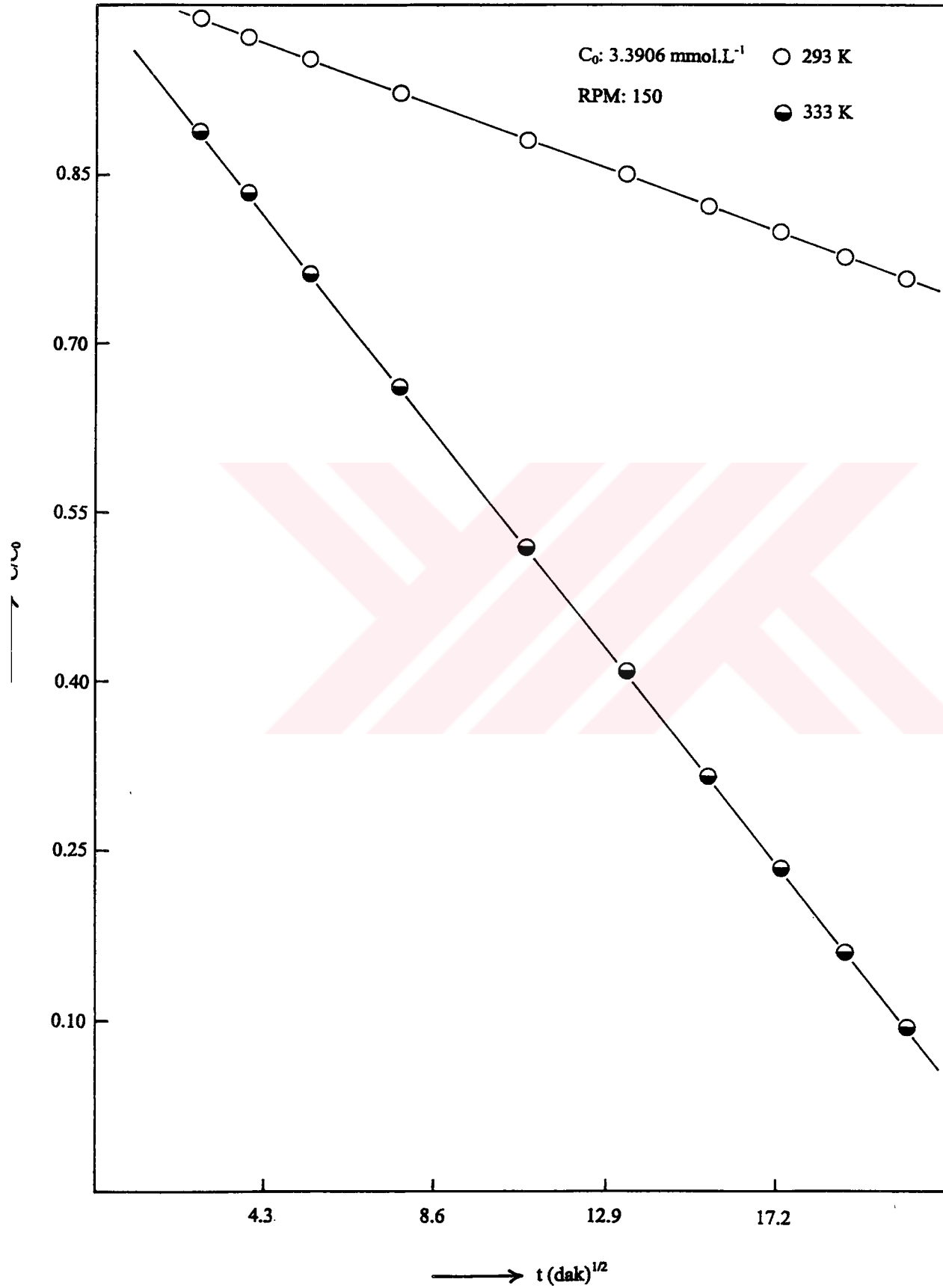
Şekil 39. Sulu çözeltiden chitosan ile p-nitro fenol adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich çizgisel izoterm çizimleri



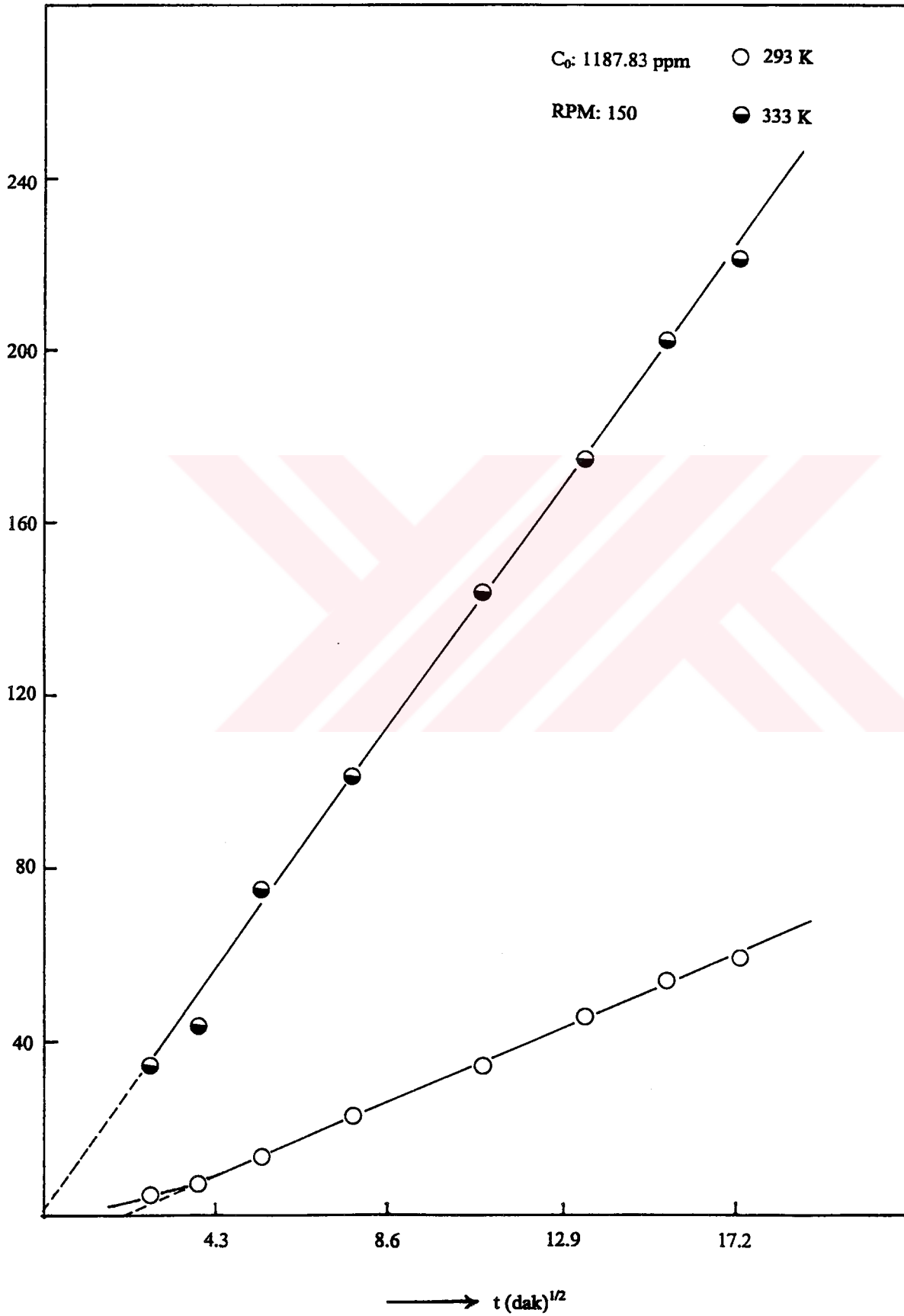
Şekil 40. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



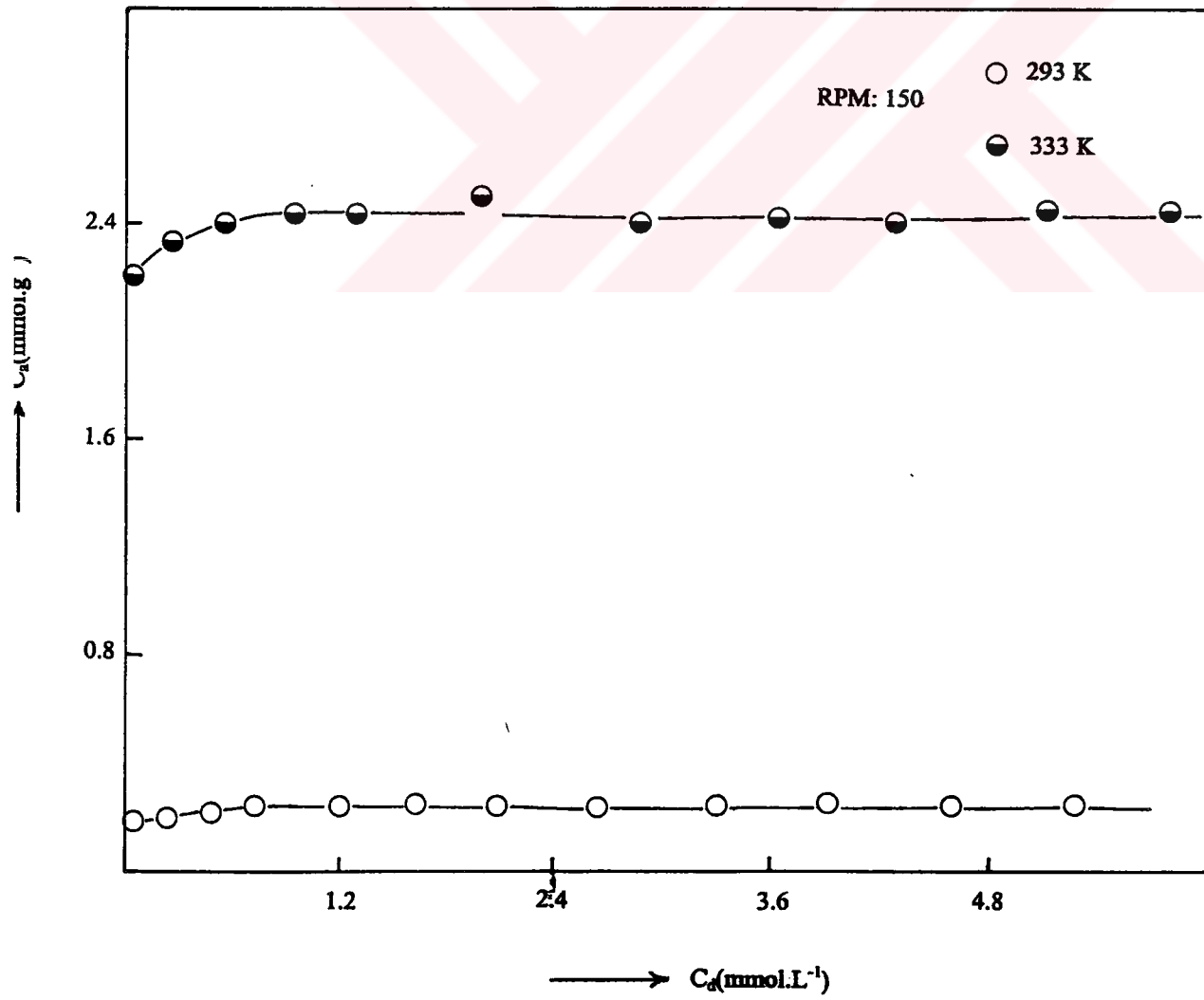
Şekil 41. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



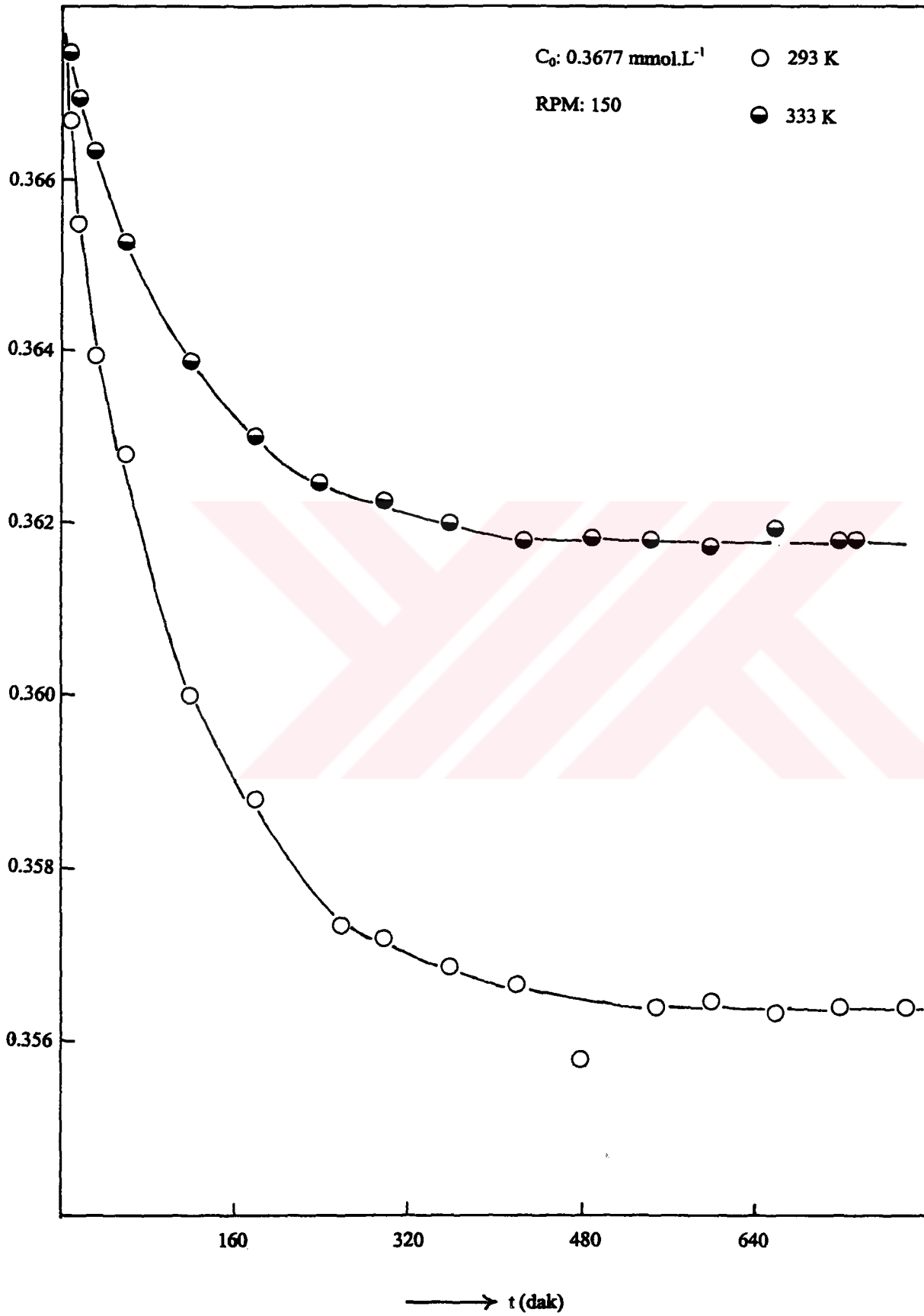
Şekil 42. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



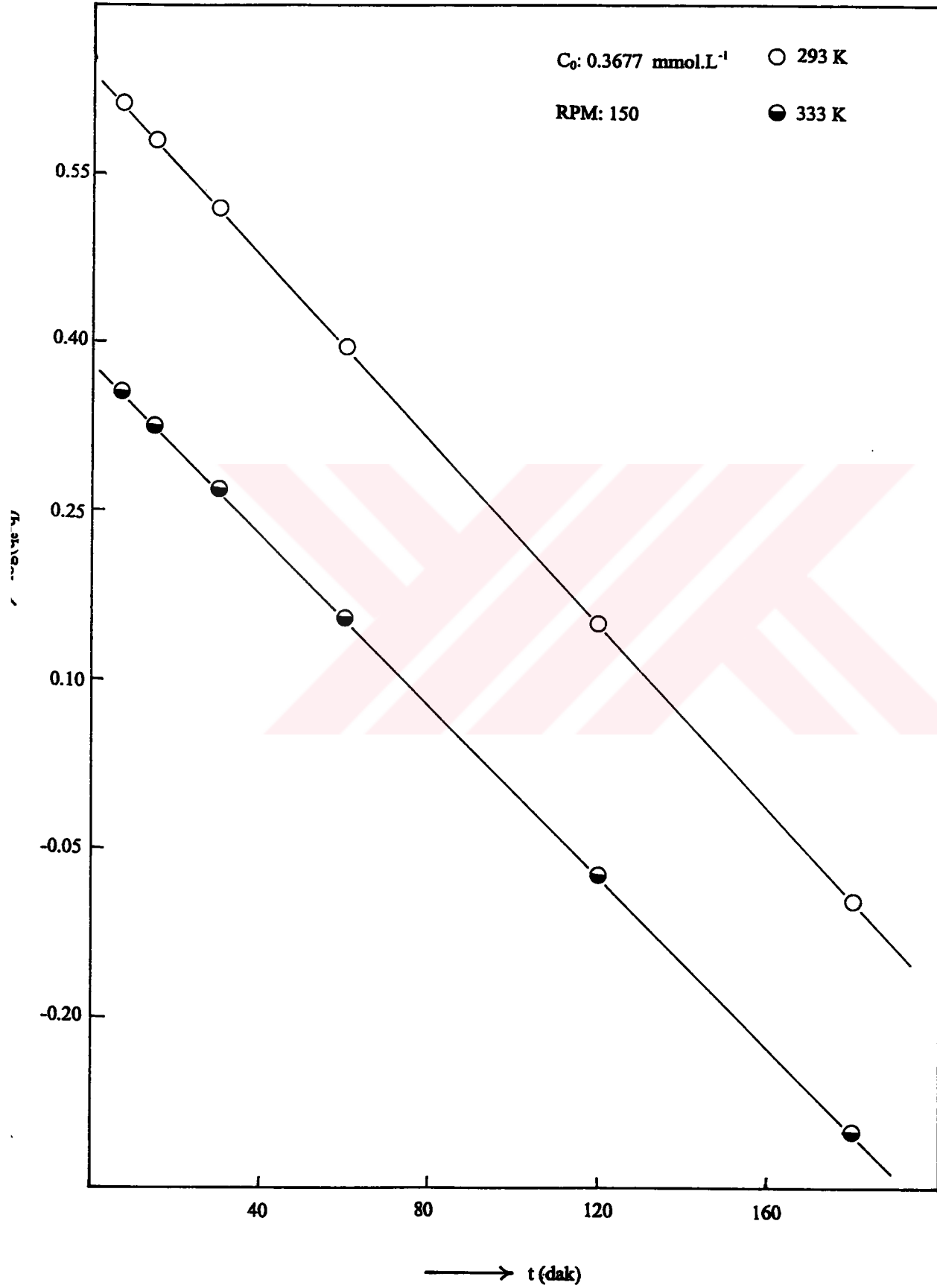
Şekil 43. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile uzaklaştırılması sırasında oranj II'nin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



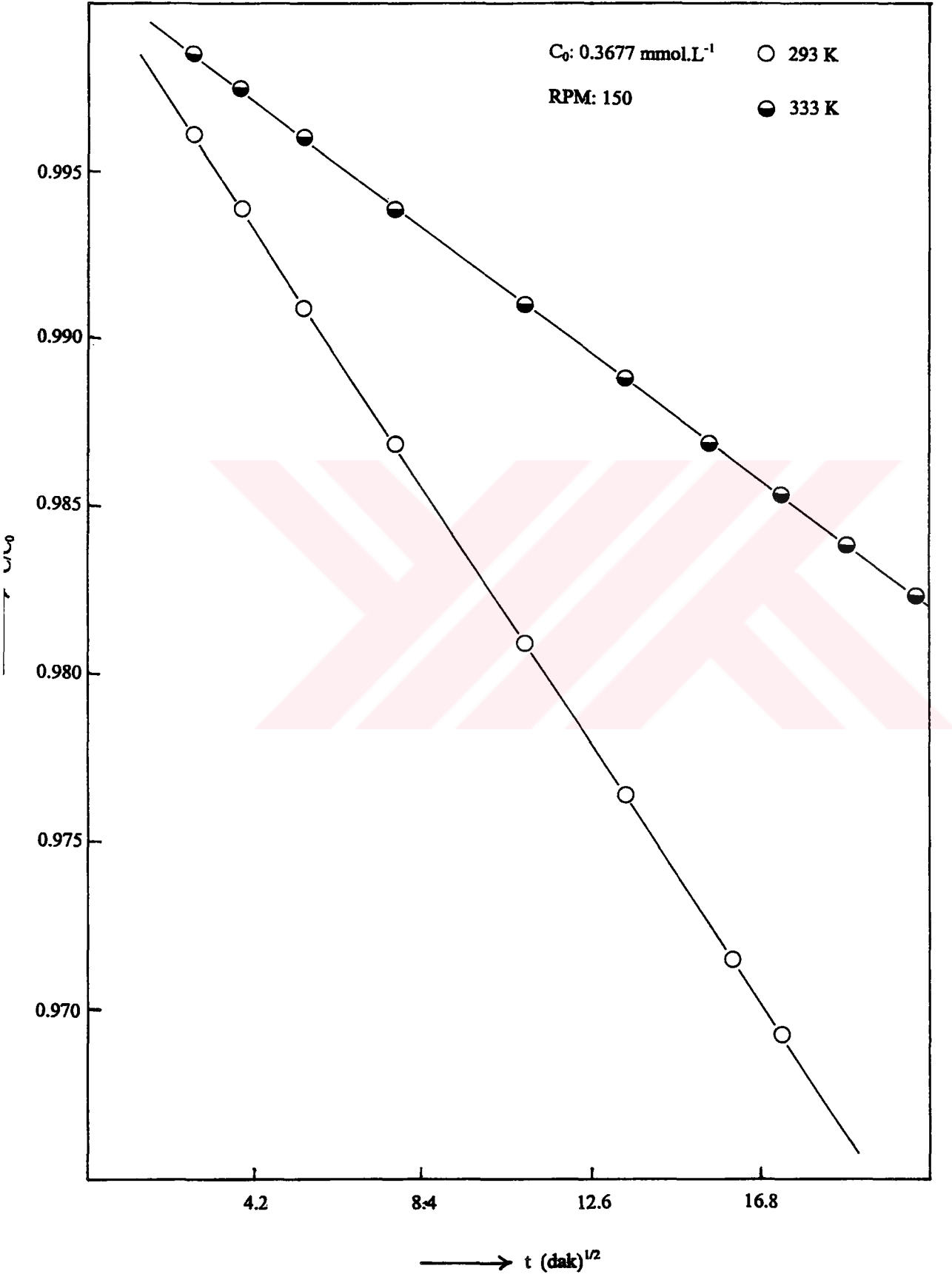
Şekil 44. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile oranj II adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi



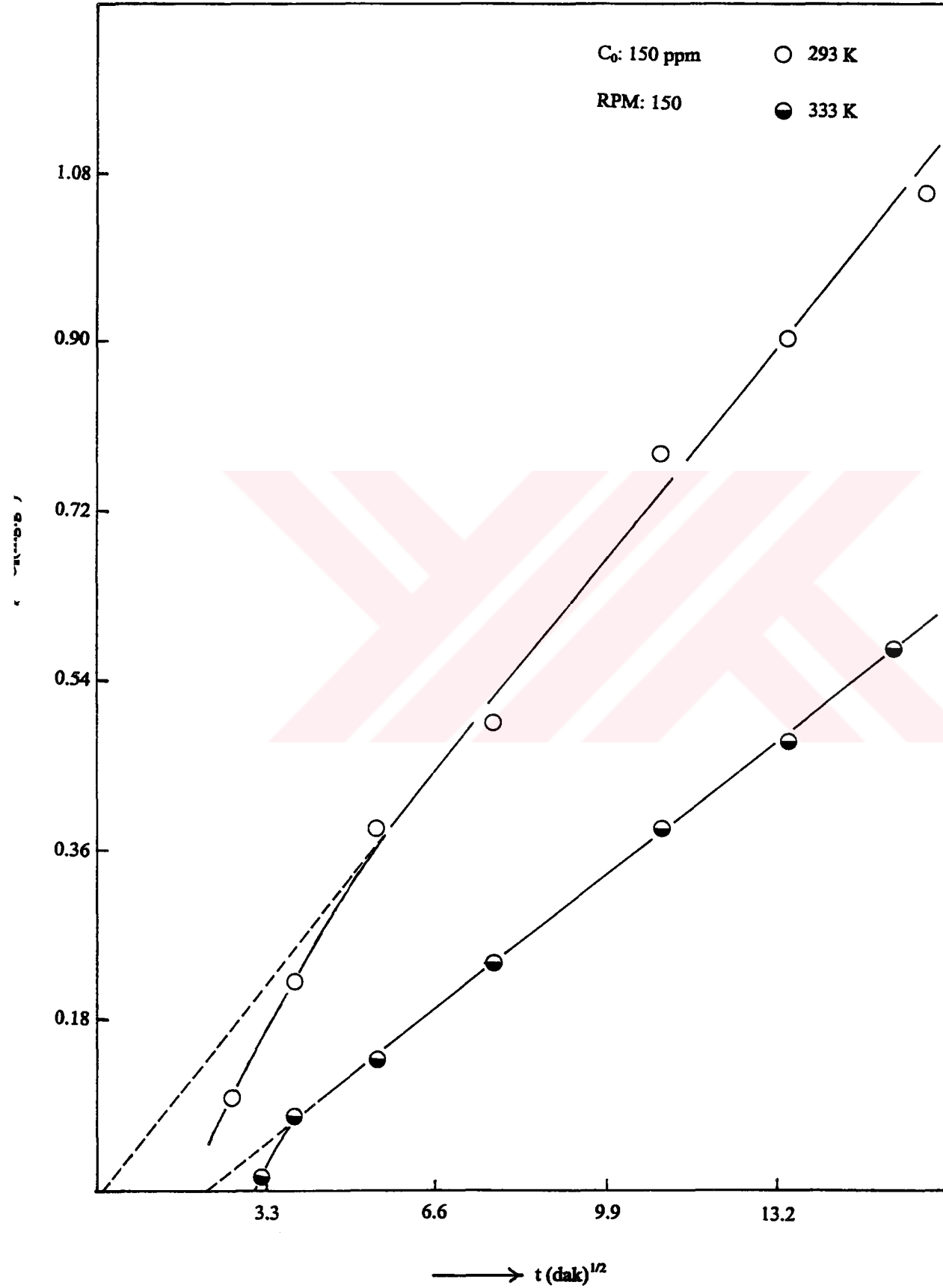
Şekil 45. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



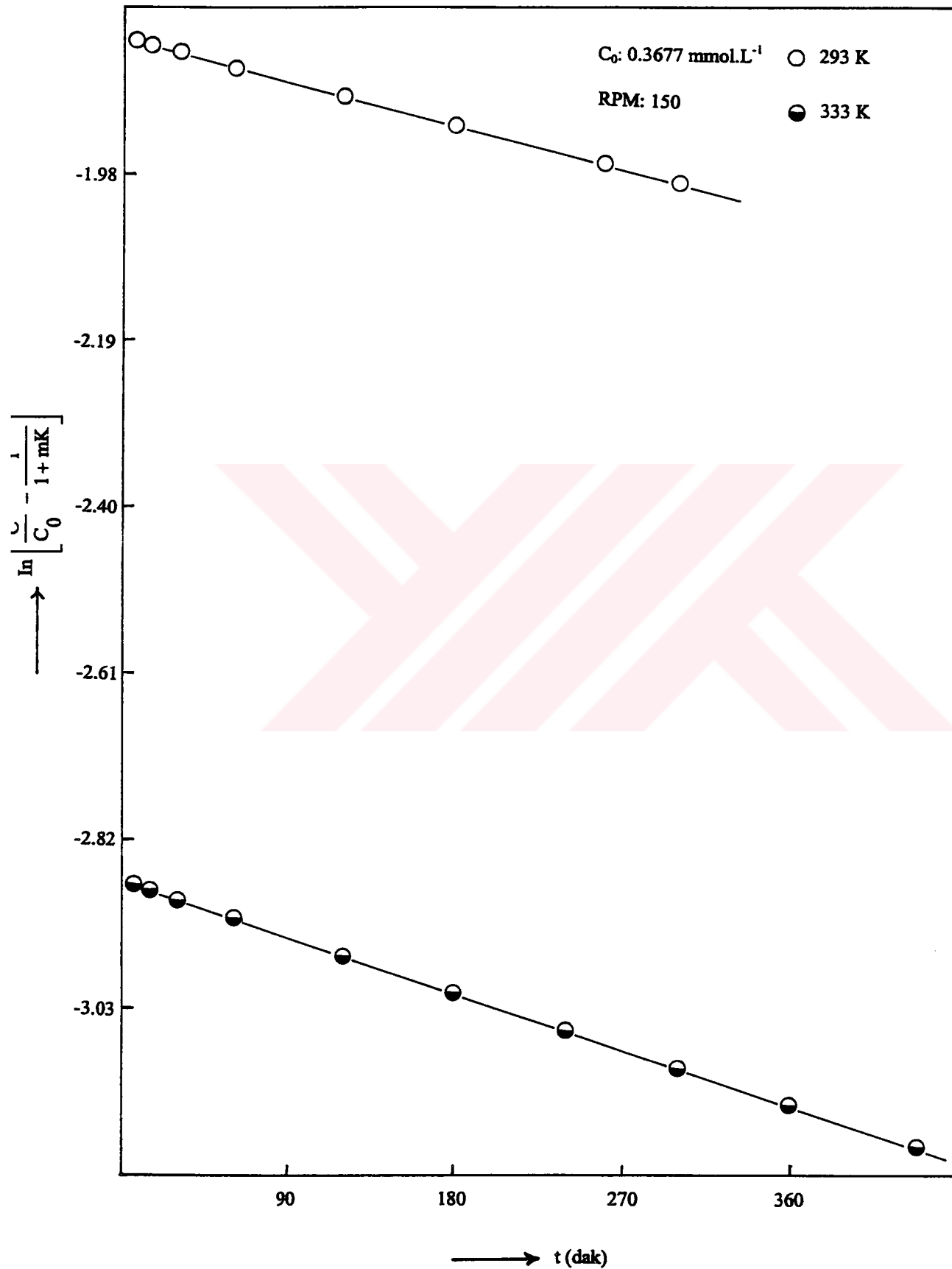
Şekil 46. Sulu çözülden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



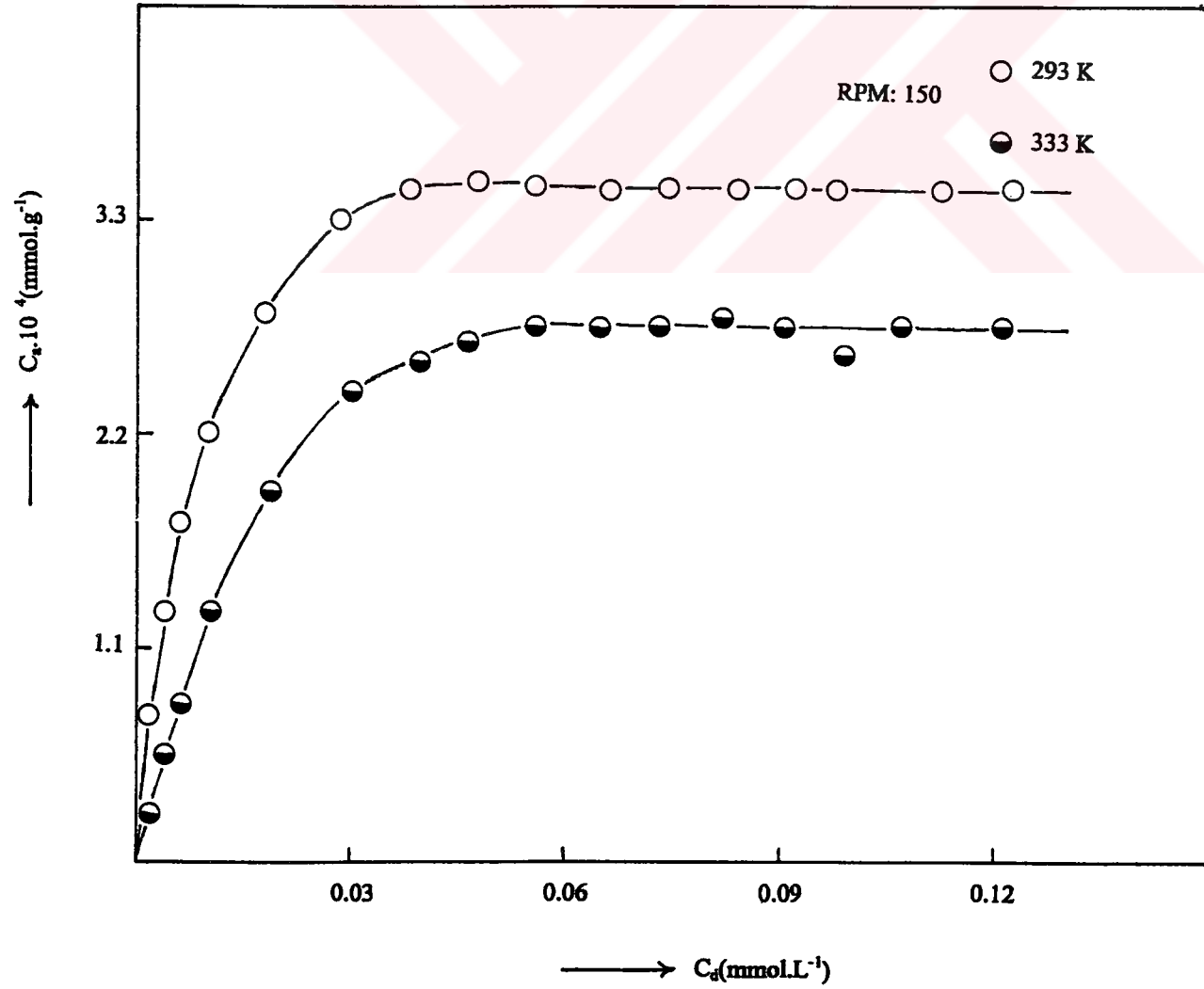
Şekil 47. Sulu çözeltilerden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Weber ve Morris çizimleri



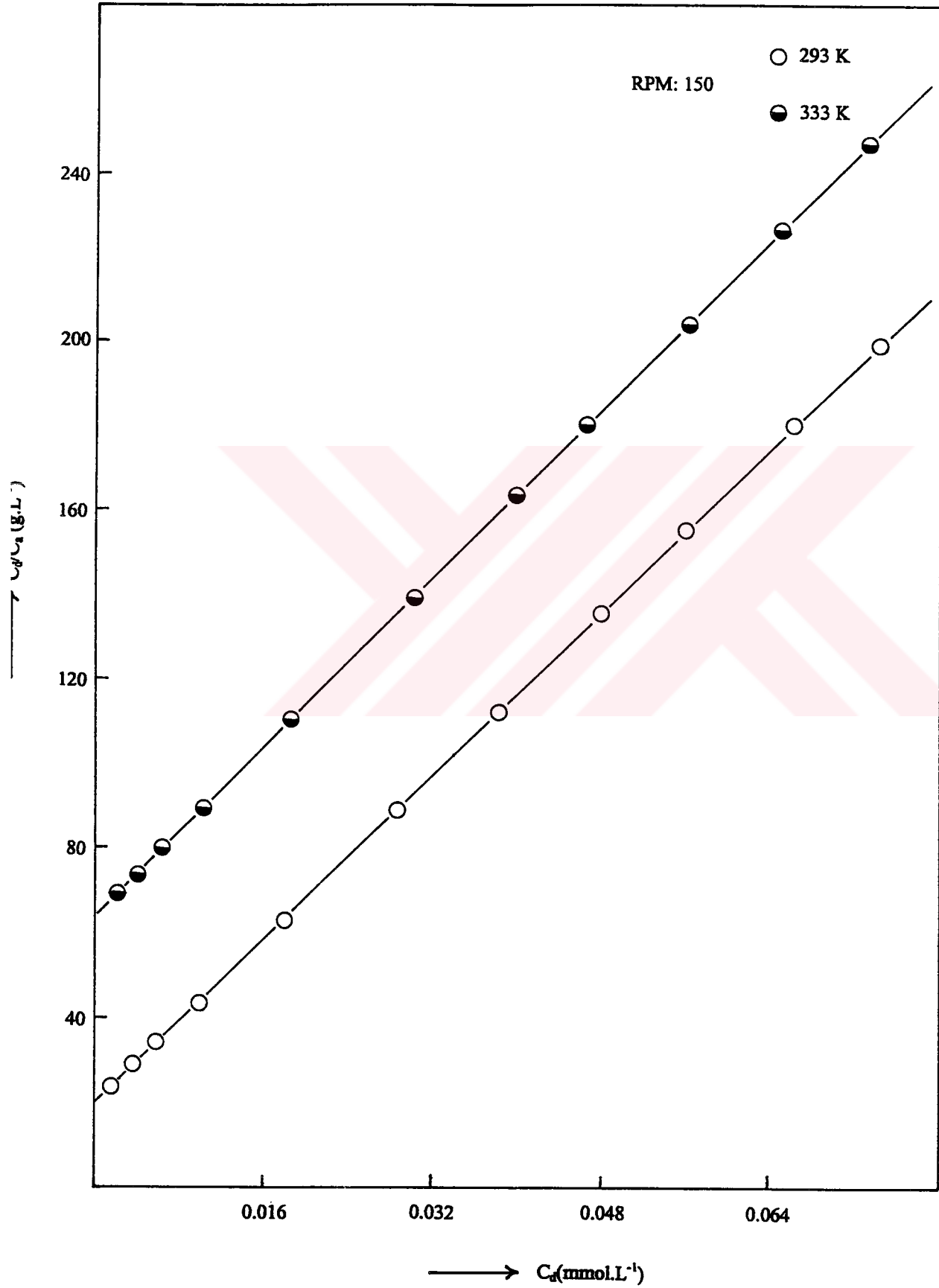
Şekil 48. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile uzaklaştırılması sırasında kristal viyolenin gözenek difüzyon hız sabitleri için Weber ve Morris çizimleri



Şekil 49. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin McKay *et al.* çizimleri



Şekil 50. Sulu çözülden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi



Şekil 51. Sulu çözeltiden MCM-chitosan ile kristal viyole adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri

KAYNAKLAR

1. Y. Sarıkaya, "Fizikokimya", 1. Gazi Büro Kitapevi, Ankara (1993).
2. Z. Tez, "Çeşitli Yerli Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Yetenekleri", Doktora Tezi, A.Ü.F.F., Ankara (1977).
3. S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol.1, Oxford University Press, London (1942).
4. K.E. Noll, V. Gounaris and Wain-Sun Hou, "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers, Inc., USA (1992).
5. F. Güzel, "Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (1991).
6. İ. Uzun, "Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği ile İzotermelerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorplayıcılarındaki ile Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (1997).
7. S. Yıldız, "Fizikokimya 1", 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya (1995).
8. J.H. de Boer, B.G. Linsen T.V.der Plas and G.J. Zondervan, J. Catal, 4, 649, 1965.
9. T. Allen, "Particle Size Measurement", Chapman & Hall, London (1975).
10. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Ed., Academic Press, London (1982).
11. S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience Publ., John-Wiley & Sons Inc., N.Y. (1964).
12. D.M. Young and A.D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, N.Y. (1962).
13. M. Molina-Sabio, C. Salinos-Martinez De Lecea, F. Rodriguez-Reineso, C. Puente-Ruiz and A.Linares-Solano, Carbon, 23, 1, 91 1985.
14. R. Haul und G. Dümbgen, Chem. Ing. Tech., 32, 349, 1960.
15. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2nd Ed., Mc Graw-Hill Comp., N.Y.

London (1970).

16. E.A. Hauser, "Colloidal Phenomena", Mc Graw-Hill Comp., N.Y. London (1939).
17. F.E. Bernardin, "Chemical Engineering Deskbook Issue", Oct. 18, 77, 1976.
18. J.J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", Academic Press, N.Y. London (1965).
19. C.H. Giles, J.J. Greczek and S.M. Makhawa, J. Chem. Soc., 93, 1961.
20. C.H. Giles, Trans. Faraday Soc., 62, 1963, 1966.
21. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.M. Nakhwa and D. Smith, "Studies in Adsorption. Part IV. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids", J. Chem. Soc., 3, 3973, 1960.
22. C.H. Giles and A.S. Trivedi, Chem. Ind., 1426, 1969.
23. J.M. Haynes, Trans. Brit. Ceram. Soc., 60, 6191, 1965.
24. G.L. Parfitt and C.H. Rochester, "Adsorption from Solution at the Solid / Liquid Interface", Academic Press, London (1983).
25. C.H. Giles, I.A. Easton, R.B. McKay, G.C. Patel, N.D. Shah and D. Smith, Trans. Faraday. Soc., 62, 1963, 1966.
26. R.H. Taylor, J. Chem. Tech. Biotechnol., 35, 195, 1985.
27. C.H. Giles, A.P.D'Silva and A.S. Trivedi, "Surface Area Determination", Butterworths, London (1970).
28. A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and J. de D. Lopez-Gonzalez, Adsorp. Science and Technol., 1, 233, 1984.
29. M. Molina-Sabio, C. Salinos-Martinez De Lecea, F. Rodriguez-Reinoso, C. Puente-Ruiz and A. Linares Solano, Carbon, 23, 1, 91, 1985.
30. B.R. Puri, D.D. Singh and U. Gupta, Carbon 17, 1, 1979.
31. R.A.A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymers", 1. Ed., Pergamon Press, Hungary (1973).
32. R.A.A. Muzzarelli, "Chitin", 1. Ed., Pergamon Press, Great Britain (1977).

33. R.A.A. Muzzarelli and Martin G. Peter, "Chitin Handbook", Atec Edizioni, Italy (1997).
34. İ. Başer ve Y. İnanıcı, "Boyarmadde Kimyası", İstanbul (1990).
35. D. Sver, M. Cetina and B. Bach-Dragutinoviae, "Elimination of Textile Dyestuffs from Water Solutions by means of Isothermal Adsorption at 25 °C", *Tekstil*, 40, 4, 157-161, 1991.
36. D. Sver, M. Cetina and B. Bach-Dragutinoviae, "Adsorption of Textile Dyestuffs at 60 °C from Water Solutions on Natural Adsorbents", *Tekstil*, 41, 1, 1-6, 1992.
37. D. Sver, M. Cetina and B. Bach-Dragutinoviae, "The adsorption of textile dyestuffs on natural adsorbents at 25 °C", XII. Sastanak Kemieara Hrvatske, 210-210, 1991, Zagreb.
38. D. Sver, M. Cetina and B. Bach-Dragutinoviae, "The influence of high temperature on the adsorption of organic dyestuffs from water solutions", XII. Sastanak kemieara Hrvatske, 211-211, 1991, Zagreb.
39. G.T. Austin, "Shreve's Chemical Process Industries", 5. Edition, McGraw-Hill Book Company; New York, St Louis, San Francisco, Auckland, Bogota, Hamburg, London, Madrid, Mexico, Montreal, New Delhi, Panama, Paris, Sao Paulo, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto (1984).
40. S. Lagergren, Bil K. Svenska Ventenskapsakad. Handl. 24, as cited by Trivedi *et al.* 1898, *Eur. Polym. J.*, 9, 525, 1973.
41. C.E. Mortimer, "Chemistry", 4. Edition, Van Nostrand Reinhold International Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, England (1987).
42. W. J. Jr. Weber and J. C. Morris, "Kinetics of Adsorption on Carbon From Solutions", *J. Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Engrs.*, 89, SA2, 31, 1963.
43. G. McKay, H.S. Blair and J. Gardner, "Rate Studies for the Adsorption of Dyestuffs onto Chitin", *Journal of Colloid and Interface Science*, 95, 108, 1983.
44. I. Langmuir, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
45. H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.*, 57, 385, 1907.

46. K. Inoue, T. Yamaguchi, M. Iwasaki, K. Ohto and K. Yoshizuka, "Adsorption of Some Platin Group Metals on Some Complexane Types of Chemically Modified Chitosan", *Sep. Sci. and Tech.*, 12, 2477-2489, 1995.
47. H. Yoshida, S. Fukuda, A. Okamoto and T. Kataoka, "Recovery of Direct Dye and Acid Dye by Adsorption on Chitosan Fiber-Equilibria", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 1667-1676, 1991.
48. G. McKay, M.S. Otterburn and J.A. Aga, "Fuller's Earth and Fired Clay as Adsorbents for Dyestuffs", *Water, Air and Soil Pollution*, 24, 307-322, 1985.
49. Ralph J. Fessenden and Joan S. Fessenden, "Organic Chemistry", 4. Edition, California (1990).



ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Diyarbakır ili Ergani ilçesine bağlı Ortaağaç köyünde doğmuşum.

1985 yılında Ortaağaç Köyü İlkokulu'ndan mezun oldum.

1988 yılında Ergani Ortaokulu'ndan mezun oldum.

1991 yılında Ergani Lisesi'nden mezun oldum.

1995 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl Diyarbakır ili Lice ilçesi Lice Lisesi'ne Kimya Öğretmeni olarak atandım. Yine aynı yıl Dicle Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.

1996 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen aynı yerde görevimi sürdürmekteyim.

1997 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden Yüksek Kimyager olarak mezun oldum. Yine aynı yıl Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora öğrenimime başladım.

Arş. Gör. İlhan UZUN