

**ÇEŞİTLİ TEKSTİL BOYARMADELERİNİN
KİTOSANA ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ
SİSTEMDE KARŞILAŞTIRMALI OLARAK
İNCELENMESİ**

FULYA ÖNALAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART-2013**

**ÇEŞİTLİ TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN
KİTOSANA ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ
SİSTEMDE KARŞILAŞTIRMALI OLARAK
İNCELENMESİ**

FULYA ÖNALAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN**

**MERSİN
MART-2013**

Fulya ÖNALAN tarafından Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN danışmanlığında hazırlanan “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Kitosana Adsorpsiyonunun Kesikli Sistemde Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER

.....

Doç. Dr. Meral TURABİK

.....

Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN

.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÇEŞİTLİ TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN KİTOSAN ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ SİSTEMDE KARŞILAŞTIRMALI OLARAK İNCELENMESİ

Fulya ÖNALAN

ÖZ

Bu çalışmada kitosan kullanılarak sulu çözeltilerden Telon Blue AGLF (TB AGLF), Acid Blue 29 (AB 29) ve Procion Blue MX-R (PB MX-R) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Telon Blue AGLF (TB AGLF), Acid Blue 29 (AB 29) ve Procion Blue MX-R (PB MX-R) boyarmaddelerinin adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH' sı ve sıcaklığı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve adsorbent derişimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Her üç boyarmadde için maksimum renk giderimi asidik pH'larda gözlenmiştir ve tüm boyarmaddelerin kitosana adsorpsiyonunda optimum pH 4.0 olarak belirlenmiştir. Tüm boyarmaddeler için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C-35 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Herbir boyarmadde derişiminin 200 mg/L'ye artışıyla adsorpsiyon kapasite değerleri artmış, adsorpsiyon giderim verimi değerleri ise azalmıştır. Herbir boyarmadde-sorbent sistemi için adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmış, model sabitleri saptanmış ve adsorpsiyon dengesinin hangi modele en iyi uyduğu incelenmiştir. Deneysel sonuçların Freundlich eşitliğinden çok Langmuir eşitliğine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere deneysel verilere çeşitli kinetik modeller uygulanarak kinetik sabitler bulunmuştur. Herbir boyarmadde-sorbent sistemi için beş farklı sıcaklıktaki termodinamik parametreler (ΔG° , ΔS° and ΔH°) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R, Atıksu, Adsorpsiyon

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

A COMPARATIVE INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF SOME TEXTILE DYES ONTO CHITOSAN IN A BATCH SYSTEM

Fulya ÖNALAN

ABSTRACT

In this study, adsorption of Telon Blue AGLF (TB AGLF), Acid Blue 29 (AB 29) and Procion Blue MX-R (PB MX-R) dyes from aqueous solutions have been investigated by using chitosan in batch systems. The effects of adsorption parameters such as pH and temperature of solutions, initial dye concentrations and adsorbent concentrations on the adsorption yield of Telon Blue AGLF (TB AGLF), Acid Blue 29 (AB 29) ve Procion Blue MX-R (PB MX-R) dyes have been studied. The maximum decolourisation for all dyes were observed at acidic pH values and the optimum pH value for the adsorption of all dyes onto the chitosan were determined as 4.0. Maximum adsorption capacity was obtained at 25 °C-35 °C for all dyes. Adsorption capacity increased and adsorption yield decreased with increasing initial dye concentrations up to 200 mg/L. The Langmuir and Freundlich adsorption models were used to each dye-sorbent system in order to define the adsorption equilibrium data. It was found that the experimental results fitted the Langmuir model better than the Freundlich model with a good correlations. The kinetic constants were evaluated by applying different kinetic models to the experimental data in order to investigate the adsorption mechanism. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔS° and ΔH°) for all dye-sorbent system was determined at five different temperatures.

Keywords: Chitosan, Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R, Wastewater, Adsorption

Advisor: Assistant Prof. Dr. Ferda GÖNEN, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, bilgi donanımı ve her türlü desteğini benden esirgemeyen, Sayın Hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ferda GÖNEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans programım süresince, manevi desteğinin yanı sıra tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkânlarını sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Ayla ÖZER'e teşekkür ederim.

Tezimin yürütülmesinde sağladığı maddi katkılardan dolayı Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bilimsel Hazırlık ve Yüksek lisans programı süresince ders aldığım Kimya Mühendisliği bölüm hocalarımla her birine sağladıkları katkıdan dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Bana her zaman ve her konuda destek olan aileme, yüksek lisans dönemi arkadaşlarıma ve Uğur EKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimde yer alan SEM görüntülerinin elde edilmesi sırasında yardımlarını benden esirgemeyen MEİTAM personeli Uzman Aynur GÜRBÜZ'e çok teşekkür ederim.

Deney çalışmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Su Ürünleri Fakültesi Arş. Gör. Teslime ÖZBAY ve A. Sezai BOZAOĞLU'na çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. SU KİRLİLİĞİ.....	3
2.1.1. Tanım.....	3
2.1.2. Atık Suların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri	4
2.1.2.1. Boyama atık sularının özellikleri ve arıtımı	6
2.1.3. Tekstil Boyarmaddelerinin Tanımı ve Özellikleri	8
2.1.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler.....	8
2.1.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	8
2.1.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	9
2.1.3.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	10
2.1.3.1.4. Kimyasal yapısına göre boyar maddeler.....	13
2.1.3.1.5. Reaktif tekstil boyarmaddeleri	13
2.2. KİTİN VE KİTOSANIN ÖZELLİKLERİ	16
2.2.1. Kitin ve Kitosanın Tanımı	16
2.2.2. Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı.....	17
2.2.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler	18
2.2.4. Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları	20
2.3. BİYOSORPSİYON.....	21
2.4. ADSORPSİYON.....	22
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri	24
2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	25
2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	25

2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon	26
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	26
2.4.2.1 Adsorbentın yüzey alanı	27
2.4.2.2. Adsorbentın partikül boyutu	27
2.4.2.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü	27
2.4.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü	28
2.4.2.5. pH	28
2.4.2.6. Adsorpsiyon sıcaklığı	29
2.4.2.7. Karıştırma hızı.....	29
2.4.3. Literatürdeki Adsorpsiyon Çalışmaları	30

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI 34

3.1. ADSORPSİYON KAPASİTESİ.....	34
3.2. ADSORPSİYON GİDERİM YÜZDESİ.....	34
3.3. ADSORPSİYON DENGESİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI ..	34
3.3.1. Adsorpsiyon Denge Modelleri	36
3.3.1.1. Langmuir izoterm modeli	36
3.3.1.2. Freundlich izoterm modeli.....	37
3.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ.....	38
3.4.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Mertebe Kinetik Modeli	39
3.4.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Mertebe Kinetik Modeli.....	39
3.4.3. Weber-Morris (Tanecik İçi Difüzyon) Modeli	40
3.5. SINIR TABAKA DİFÜZYON MODELİ	41
3.6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	41

4. MATERYAL VE METOD 43

4.1. KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI	43
4.1.1. Adsorbent Seçimi ve Adsorbentın Hazırlanması	43
4.1.2. Stok Boyarmadde Çözeltisinin Hazırlanması	43
4.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	43
4.1.4. Analiz Yöntemi	44
4.1.4.1. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R analizi	44
4.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	45
4.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi	45
4.2.2. İzotermelerin Oluşturulması.....	45
4.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi.....	45
4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	45
4.2.5. SEM.....	46

5. BULGULAR ve TARTIŞMA 47

5.1. TELON BLUE AGLF, ACİD BLUE 29 VE PROCİON BLUE MX-R TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN KİTOSANA ADSORPSİYONU	47
--	----

5.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması	47
5.1.1.1. Başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisi	48
5.1.1.2. Başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklığın etkisi	52
5.1.1.3. Adsorbent derişiminin etkisi	57
5.1.1.4. Sıcaklığın etkisi	62
5.1.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.64	
5.1.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	66
5.1.2.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	68
5.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	71
5.1.3.1. Yalancı (Pseudo) birinci merteb kinetik model.....	71
5.1.3.2. Yalancı (Pseudo) ikinci merteb kinetik model.....	74
5.1.4. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)	78
5.1.5. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) Difüzyon Modeli	82
5.1.6. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	84
5.1.7. SEM(Scanning Electron Microscopy).....	88
5.1.8. Kitosan İçin Bulunan Optimum Koşullarda Mavi Yengeç Kabuğu İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	89
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	95
EKLER.....	99
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Tekstil Atıksuları Ortalama Özellikleri	7
Çizelge 2.2. Telon Blue AGLF Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı.....	14
Çizelge 2.3. Acid Blue 29 Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı	15
Çizelge 2.4. Procion Blue MX-R Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı.....	15
Çizelge 2.5. Kitosanın Teknik Üretim Koşulları.....	18
Çizelge 2.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	26
Çizelge 5.1.1. Farklı pH değerlerinde Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri.....	52
Çizelge 5.1.2. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri.....	57
Çizelge 5.1.3. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R'nin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin kitosan derişimi ile değişimi	61
Çizelge 5.1.4. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin sıcaklık ile değişimi (pH: 4.0, C0: 100 mg/L, X0: 1 g/L).....	64
Çizelge 5.1.5. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH: 4.0, X0: 1 g/L, Co: 100 mg/L)	68
Çizelge 5.1.6. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH: 4.0, X0: 1 g/L, Co: 100 mg/L)	70
Çizelge 5.1.7. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Telon Blue AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri	72

Çizelge 5.1.8. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Acid Blue 29 derişimlerinde elde edilen yalancı birinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	73
Çizelge 5.1.9. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Procion Blue MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı birinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri	74
Çizelge 5.1.10. TB AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	75
Çizelge 5.1.11. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı AB 29 derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	76
Çizelge 5.1.12. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı PB MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri	77
Çizelge 5.1.13. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri	79
Çizelge 5.1.14. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri	80
Çizelge 5.1.15. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri	81
Çizelge 5.1.16. TB AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları	83
Çizelge 5.1.17. AB 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları	83
Çizelge 5.1.18. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları	84
Çizelge 5.1.19. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (X_0 : 1 g/L, deneysel C_0 : 100 mg/L, pH: 4.0)	85

Çizelge 5.1.20. AB 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (X_0 : 1 g/L, deneysel C_0 : 100 mg/L, pH: 4.0) 86

Çizelge 5.1.21. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (X_0 : 1 g/L, deneysel C_0 : 100 mg/L, pH: 4.0) 87

Çizelge 5.1.22. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin optimum koşullarda değişimi (pH: 4.0, C_0 : 100 mg/L, X_0 : 1g/L, $T_{TB\ AGLF}$:25 °C, $T_{AB\ 29}$:35 °C, $T_{PB\ MX-R}$:35 °C)..... 91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Selüloz (a), kitosan (b) ve kitinin (c) kimyasal yapıları	17
Şekil 2.2. Kitosanın Sudaki Formu	17
Şekil 2.3. Adsorpsiyon Mekanizması	23
Şekil 3.1. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi	37
Şekil 3.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	38
Şekil 5.1.1. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X_0 : 1 g/L; C_0 : 100 mg/L; T: 25 °C)	49
Şekil 5.1.2. Denge anında birim adsorbent kütlelerinde kitosana adsorplanan TB AGLF miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L)	49
Şekil 5.1.3. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X_0 : 1 g/L; C_0 : 100 mg/L; T: 25 °C)	50
Şekil 5.1.4. Denge anında birim adsorbent kütlelerinde kitosana adsorplanan Acid Blue 29 miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	50
Şekil 5.2.5. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X_0 : 1 g/L; C_0 : 100 mg/L; T: 25 °C)	51
Şekil 5.1.6. Denge anında birim adsorbent kütlelerinde kitosana adsorplanan Procion Blue MX-R miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L).....	51
Şekil 5.1.7. Farklı başlangıç derişimlerinde Telon Blue AGLF' nin kitosan ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH: 4.0, X_0 :1 g/L , T: 25 °C)	53
Şekil 5.1.8. Farklı Acid Blue 29 başlangıç derişimlerinde boyanın kitosanla adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH:4.0; X_0 :1 g/L; T:25°C)	54
Şekil 5.1.9. Farklı başlangıç derişimlerinde Procion Blue MX-R' nin kitosan ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH: 4.0; X_0 : 1 g/L; T: 25 °C).....	54

- Şekil 5.1.10. Farklı sıcaklıklarda Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişimin etkisi (pH: 4; X_0 : 1 g/L)..... 55
- Şekil 5.1.11. Farklı sıcaklıklarda Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH: 4; X_0 : 1 g/L)..... 55
- Şekil 5.1.12. Farklı sıcaklıklarda Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH: 4.0; X_0 : 1 g/L)..... 56
- Şekil 5.1.13. Farklı adsorbent derişimlerinde adsorplanan Telon Blue AGLF boyarmadde derişimlerinin zamanla değişimi (pH= 4.0, T= 25 °C, C0=100 mg/L) 58
- Şekil 5.1.14. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderilen boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25 °C, pH: 4.0, C₀ :100 mg/L) 58
- Şekil 4.1.15. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Acid Blue 29 boyarmadde miktarlarının zamanla değişimi (pH: 4.0, T: 25 °C, C0: 100 mg/L)..... 59
- Şekil 5.1.16. Acid Blue 29 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderilen boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25°C, pH: 4.0, C₀: 100 mg/L) 59
- Şekil 5.1.17. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Procion Blue MX-R boyarmadde miktarlarının zamanla değişimi (pH: 4.0, T: 25 °C, C0: 100 mg/L)..... 60
- Şekil 5.1.18. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderilen boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25°C, pH: 4.0, C₀ : 100 mg/L) 60
- Şekil 5.1.19. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH= 4.0, X_0 =1.0 g/L , C0=100 mg/L) 62
- Şekil 5.1.20. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH: 4.0, X_0 : 1.0 g/L , C0: 100 mg/L)..... 63
- Şekil 5.1.21. Procion Blue boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH: 4.0, X_0 : 1.0 g/L , C0: 100 mg/L)..... 63
- Şekil 5.1.22. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermleri (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)..... 65
- Şekil 5.1.23. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermleri (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)..... ..65

Şekil 5.1.24. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermleri (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0).....	66
Şekil. 5.1.25. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0)	66
Şekil 5.1.26. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0)	67
Şekil 5.1.27. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0)	67
Şekil 5.1.28. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi.....	69
Şekil 5.1.29. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0).....	69
Şekil 5.1.30. Procion Blue MX-R boyarmaddesi için doğrusal Freundlich izotermi (X ₀ : 1 g/L, pH: 4.0).....	70
Şekil 5.1.31. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1g/L; T: 25 °C)	71
Şekil 5.1.32. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1g/L; T: 35 °C)	72
Şekil 5.1.33. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1g/L; T: 35 °C)	73
Şekil 5.1.34. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1g/L; T: 25 °C)	75
Şekil 5.1.35. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı AB 29 derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1 g/L; T: 35 °C).....	76
Şekil 5.1.36. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı PB MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X ₀ : 1g/L; T: 35 °C).....	77
Şekil 5.1.37. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (X ₀ : 1g/L, pH: 4.0, T: 25 °C)	79

Şekil 5.1.38. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (X_o : 1g/L, pH: 4.0, T: 35 °C) 80

Şekil 5.1.39. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (X_o : 1g/L, pH: 4.0, T: 35 °C).81

Şekil 5.1.40. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi 82

Şekil 5.1.41. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi 83

Şekil 5.1.42. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi 84

Şekil 5.1.43. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiğı (Van't Hoff) (X_o :1 g/L, Co:100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C) 85

Şekil 5.1.44. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiğı (Van't Hoff) (X_o :1 g/L, Co:100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C)..... 86

Şekil 5.1.45. (Procion Blue MX-R) 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiğı (Van't Hoff) (X_o :1 g/L, Co:100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C)... 87

Şekil 5.1.46. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 35 oC, pH: 4.0 ve Co: 100 mg/L) 90

Şekil 5.1.47. Acid Blue 29 boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 35 oC, pH: 4.0 ve Co: 100 mg/L) 90

Şekil 5.1.48. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 35 oC, pH: 4.0 ve Co: 100 mg/L) 91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	Adsorpsiyon prosesi için serbest Gibb's enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Adsorpsiyon prosesi için Entalpi değişimi (kJ/mol)
C_{ad}	Herhangi bir zamanda adsorplanan çözünen derişimi (mg/L)
C_{ads}	Denge anında adsorplanan çözünen derişimi (mg/L)
C_d	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
C_t	Herhangi bir zamanda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıçtaki çözünen derişimi (mg/L)
I	Kayma değerleri
$k_{1,ad}$	Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti (g / mg.dak).
$k_{2,ad}$	İkinci mertebe adsorpsiyon hız sabitidir (g / mg.dak).
K_a	Langmuir Eşitliği' nde adsorplanan maddenin adsorbente ilgisini gösteren bir sabit (L/mg)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti ($C_{ad,d} / C_d$)
K_F	Freundlich Eşitliği' nde adsorpsiyon kapasitesi (mg / g kitosan) (mg /L)-1/nf
K_i	Tanecik içi (Weber-Morris) difüzyon modeli sabiti (mg/g.min ^{1/2})
n	Adsorpsiyon mertebesi
nf	Freundlich Eşitliği' ndeki adsorpsiyon şiddetini gösteren bir sabit
q	Birim kitosan kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg /g kitosan)
q_d, q_e	Dengede birim kitosan kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg /g kitosan)
q_d, den	Deneysel olarak hesaplanan, dengede birim kitosan kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg / g kitosan)

qt	t anında birim kitosan kütleğinde adsorplanan madde miktarı (mg /g kitosan)
Q°	Langmuir Eşitliği' ndeki yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için kitosanın birim kütleğinde adsorplanan madde miktarı (mg / g kitosan)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K)
R ²	Regresyon katsayısı
t	Zaman (dk)
T	Çözelti sıcaklığı (°C, °K)
Xo	Adsorbent derişimi (g/L)
ΔS°	Adsorpsiyon prosesi için entropi değişimi
β _L	Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli sabiti (cm/dk)
TB AGLF	Telon Blue AGLF
AB 29	Acid Blue 29
PB MX-R	Procion Blue MX-R

1.GİRİŞ

Dünyamızda teknolojinin gelişmesiyle birlikte endüstriyel faaliyetlerin hızlı bir şekilde artış göstermesi ürün yelpazesinin hızla genişlemesine, yeni sentezlenmiş ve kompleks yapıdaki maddelerin çeşitliliğinin de artmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel atıklar, alıcı ortamları yoğun bir kirlilikle karşı karşıya bırakmaktadırlar. Özellikle endüstriyel atıksuların miktarlarındaki artış ve yapısındaki karmaşıklık alıcı su ortamlarında ve toprakta çözümü mümkün olmayan tehlikeli durumlar ortaya çıkarmaktadır. Endüstri tesisleri aynı alt kategorilerde olsalar bile hiçbir zaman birbirinin aynı olmadığı, bu nedenle standart arıtma sistemlerinin tanımlanamayacağı ve her endüstri için spesifik atıksu arıtımı endüstriyel atıksu arıtımının temel prensipleridir. Öte yandan her endüstri için özel çözüm üretmek ancak o endüstriyi çok iyi tanımakla ve kullandığı maddelerden hangilerinin atık olusturabileceğini belirlemekle mümkün olmaktadır. Ülkemizde de önemli bir yer tutan tekstil sanayisinde boyarmaddeler, ağartıcılar gibi pek çok kompleks yapıda madde kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atık suları da ağır bir kirlilik yüküne sahip olmaktadır. Bununla birlikte tekstil endüstrisi en çok su tüketen sanayilerden biridir. Bu nedenle deşarj sularının miktarı da yüksektir. Hem yoğun bir kirlilik yükü hem de atık sularındaki fazlalık bu atıksuların arıtımının üzerinde önemle durulması gerektiğini göstermektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının en önemli iki parametresi KOİ ve renktir. Renkli atıksular genel olarak boyama ve yıkama proseslerinde oluşmaktadır. Renkliliği meydana getiren maddelerin geneli uzun hidrokarbon zincirine sahip, toksik maddeler olmalarından, alıcı ortamda biyodegradasyona uğrayamazlar ve alıcı ortamda bulunan canlı hayat üzerinde birçok zararlı etkiye sahip olurlar. Ayrıca renkli atıksuların doğrudan ekosisteme deşarj edilmesi, sadece estetik olarak çevreye zarar vermemekte, aynı zamanda anaerobik koşullarda yüksek oranda toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlerin ortaya çıkmasına ve KOİ'nin artış göstermesine neden olurlar. Bundan dolayı son yıllarda renkli atık sular üzerinde önemle durulmaktadır. Renk giderilmesi aynı zamanda boyarmaddelerin de ortamdaki atılması demektir. Colour Index'de kayıtlı 9000 boyarmadde olmasına karşın günümüzde 100.000'den fazla boyarmaddenin ticari olarak kullanılması atık sulardan renk giderimini zorlaştırmaktadır.

Tekstil endüstrisinde faydalanılan boyarmaddelerin sudaki çözünürlüklerinin fazla olması nedeniyle büyük oranda atıksu sorunu oluştururlar. Ayrıca bu atıksuların çevreye bırakılması da insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olur. Boyarmaddelerin çoğu; ışığa, kimyasal ve biyolojik işlemlere karşı dirençli olması nedeniyle, geleneksel atıksu arıtma metotları yeterli ve ekonomik olmamaktadır. Atık giderimi için bilinen geleneksel metotlar; çöktürme, sedimentasyon, flotasyon, pıhtılaştırma, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters-osmoz, fotokatalitik bozunma, UV/ozon, elektrokimyasal bozunma ve benzeridir. Bunların içinde adsorpsiyon işlemi; kolaylığı, atıksız ve temiz bir işlem oluşu sebebiyle diğerlerine üstünlük sağlamaktadır.

Son yıllarda boyarmadde kirliliklerinin giderilmesi için ucuz maliyetli adsorbentlerin kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu tez çalışmasının amacı, adsorpsiyon tekniği kullanılarak üç farklı boyarmadde türünün sulu ortamdan kitosan ile gideriminin kesikli sistemde incelenmesidir.

Yapılan tez çalışması ile, endüstriyel atıksularda bulunan kirleticilerin uzaklaştırılmasında arıtım veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenler sonucu pratik ve ekonomik olmayan diğer arıtım metotlarına alternatif olarak çevreyle tamamen uyumlu bir teknoloji denenmiş olup, çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlardan üretilecek ulusal/uluslar arası yayınlarla da dünya literatürüne önemli katkılar sağlanmış olacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. SU KİRLİLİĞİ

2.1.1. Tanım

Hızla artan dünya nüfusu ve buna bağlı olarak gelişen üretim ve tüketim işlemleri ile oluşan atık maddeler birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Hızlı sanayileşme yaşam standartını yükseltirken canlıların içerisinde bulunduğu çevreyi aynı hızla kullanılmaz hale getirmektedir. Endüstriyel atıksuların arasında önemli bir kirletici ajan olarak bilinen organik kirleticiler, çok düşük konsantrasyonlarında dahi canlı organizmalar için özellikle bazı bileşiklerin, insan sağlığına zarar verme potansiyellerinden dolayı tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılır ve bu nedenle öncelikli kirleticiler olarak düşünülmektedir.

Su kirliliğinin ilk tanımı sucul yaşamda faaliyet gösteren türlerinin azalması ve sudaki doğal dengenin bozulması olarak verilmiştir. Günümüzde ise kirlilik unsurunu oluşturan faktör çevreye bırakılan madde veya enerjinin canlılar ve ekosistem için risk oluşturarak çevrenin doğal yapısının bozulması olarak değerlendirilmektedir. Alıcı sularda inorganik ve/veya organik kökenli bileşiklerin bulunması (ağır metal iyonları, pestisidler, aromatik bileşikler, boya molekülleri gibi), sucul ortamdaki bazı doğal faktörlerin anormal düzeylere çıkması (yüksek fosfat konsantrasyonu gibi) ve sıcaklığın yükselmesi veya oksijen düzeyinin düşmesi suyun kirliliğine neden olabilecek faktörler arasında yer almaktadır. Önemli organik kirleticiler arasında yer alan reaktif boyalar parlak renk sağlaması, mükemmel renk sabitlenmesi ve uygulanabilirliğinin kolay olmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır ve geleneksel arıtım işlemlerinden etkilenmeden atık su ile birlikte çıktıkları için çevresel yönden en sorunlu boyalar olarak kabul edilmektedirler. Bu nedenle de nehir ve göllere boşaltılan boya içeren renkli atıksular, doğal su kütlelerinde güneş ışığı geçirgenliğini engelleyerek, sırasıyla hem fotosentetik aktivitenin hem de oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden oldukları çok sayıda araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca, boyaların yapısındaki aromatik, metal ve klor gibi grupların varlığı sucul yaşamları, toksik etkileri nedeni ile olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, önemli bir çevre kirletici ajan olan boyamoleküllerini içeren

atıksularının renk giderimi ekoloji ve canlı sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [1].

Su kirliliği, bütün insanlık için birçok tehlikeyi beraberinde getirmektedir ve dolayısıyla salgın hastalıklara ve bununla birlikte ölümlere bile neden olabilmektedir. Sanayinin gelişmesi çevre kirliliğine neden olan en önemli sorunların başında gelmektedir. Fabrikaların ve bazı sanayi kuruluşlarının arıtma yapmaksızın çevreye bıraktıkları atıklar suyu kirletmektedir. Ekosistemin kirlenmesine yol açan endüstriyel ve kimyasal maddeler arasında boyarmaddeler su kirlenmesine neden olan maddelerin en başında gelmektedir. Bu boyarmaddelerin büyük bir bölümü tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Boyarmadde kullanan bütün sanayi kuruluşlarının atıksularını alıcı ortamlara bırakması suda yaşayan canlılar ve dış çevredeki canlılar için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca atıksularda bulunan boyarmaddeler suyun görüntüsünün bozulmasına yol açmaktadır. İçinde boyarmadde barındıran atıksular, yeterli düzeyde arıtılmadıkları zaman, güneş ışınlarının geçmesini engelleyerek fotosentez olayının gerçekleşmesini güçleştirir ve barındırdıkları metal ve klor iyonları nedeniyle suda var olan yaşamın yok olmasına neden olabilmektedirler. Özellikle reaktif-azo boyarmaddeler, oldukça kanserojenik olan aromatik aminler barındırdıklarından ekosisteme ve içinde bulunan canlılara büyük zararlar vermektedirler [2].

Boyarmaddelerin alıcı ortamları renk bakımından kirletmelerinin yanı sıra oldukça kompleks kimyasal yapıya sahip olmaları nedeniyle arıtma işlemleri sırasında büyük zorluklar yaşanmaktadır [3].

2.1.2. Atıksuların Özellikleri ve Arıtım Yöntemleri

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar nedeniyle kirlenen, niteliklerinin bir bölümü veya tamamı değişen sularla, maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden salınan sular ve cadde, otopark ve bunun gibi yerlere düşen yağışın kanalizasyon sularına karışmasıyla ortaya çıkan sulara atık sular diyebiliriz. Atıksularda bulunan kirleticilerin çeşit ve miktarı tamamıyla su kaynağının yapısına bağlı bulunmaktadır. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç çeşit kirlenmeye neden olurlar. Suyun fiziksel niteliklerinin bozulması (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirlilik olarak tanımlanabilir. Sıcaklık ve pH değerleri, akarsularda bulunan ekosistemi etkileyen önemli faktörlerin başında gelmektedir.

Sıcaklığı fazla olan atıksuların akarsulara bırakılmasıyla akarsuların sıcaklığı sudaki canlı yaşamı için normal olan sıcaklığın üzerine çıkacaktır [4]. Suda bulunan oksijenin çözünürlüğü sıcaklığın artmasına bağlı olarak azalacağından, akarsulardaki biyolojik yaşamın devamlılığı için gereken oksijen miktarının yetersiz kalmasına neden olacaktır.

Suda birikime neden olan ağır metaller, biyolojik olarak ayrıştırılabilen organik ve inorganik maddeler atık sularda kimyasal olarak kirlenmeye neden olur. Kimyasal kirlenme, bilhassa endüstriyel atıkların arıtılmaksızın doğaya bırakılması sonucu oluşmaktadır. Endüstriyel atıklarda bulunan birçok dayanıklı kirleticiler alıcı su ortamlarında meydana gelen birikme, canlı dokusunda yoğunlaşmaya ve canlı dokusunda fazlaca biriken bu kirleticiler canlılarda zehirlenmeye neden olmaktadır. Bunun yanında endüstriyel atıksuların meydana getirdiği kirlilikler ekolojik dengenin bozulmasına neden olmakta ve bu bozulma genellikle telafi edilemeyen türden zararlara yol açmaktadır [5].

Atıksuların arıtılmasının sebebi, sanayi ve evsel atıksuların kirlenme değerlerinin kullanılan alanlara bağlı olarak istenilen seviyeye indirilmesidir. Buna bağlı olarak atıksuların arıtımında kullanılan metotlar üç şekilde incelenebilir:

a. Mekanik yöntemler: Bu metotlar sedimentasyon(çöktürme), flotasyon(yüzdürme) gibi fiziksel türden yapılan arıtma yöntemlerini içermektedir.

b. Biyolojik yöntemler: Biyolojik tesislerde, suyun yüzeyinde kalan, asılı ya da kolloidal taneciklerle çözünen organik maddelerin atıksudan ayrılması mikroorganizmalar sayesinde sağlanmaktadır.

c. Kimyasal yöntemler: Bu metotta fiziksel arıtımda çöktürülmeyen ve arıtımı sağlanamayan maddelerin birçok kimyasal maddeyle ortamdan ayrıştırılması sağlanmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme gibi fizikokimyasal metotlar suların daha yüksek seviyede arıtılması için kullanılan metotlardır [6].

2.1.2.1. Boyama atıksularının özellikleri ve arıtımı

Boyama atıksularının; rengi koyu, pH aralığı geniş, sıcaklığı ve iletkenliği fazla ve bazen de alkalitesi yüksektir. Boyama atıksularında olmaması gereken unsur koyu renkleridir. Boyarmaddelerin çeşit, yoğunluk ve koyuluğuna bağlı olarak, boyama atıksuyunun renk özelliği kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklılık gösterebilmektedir. Boyama atıksuyunun renk özelliği zamanla değişiklik gösterebilir. Renk değişimleri bilhassa boyama atıksularının KOİ içeriğinin değişimine sebep olmaktadır [7].

Oldukça fazla olan pH salınımları boyahane atıksularının başka olumsuz yanındır. pH'ı değiştiren asıl sebep, boyama sisteminde farklı çeşitlerde boyarmaddelerden faydalanılmasıdır. Atıksuların pH değeri 2–12 seviyesinde değişim gösterebilir. Boyama atıksuları yüksek sıcaklığa sahiptir. Boyama sisteminde durulama yapmak için 90 C'nin üzerinde olan sudan yararlanılmaktadır. Ayrıca boyama yapmak amacıyla faydalanılan tuzlar bu suların iletkenliğinin yükselmesine neden olmaktadır. Boyama atıksuları, yararlanılan kimyasallar ve boyarmaddelerin neden olduğu toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksularının bu yapılarından dolayı arıtılması oldukça zordur. Bu zorluklar, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH, sıcaklık, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında farklılıklar olarak sayılabilir [8].

Tekstilde atıksuların karakterini, elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve yararlanılan kimyasal maddeler belirlemektedir. Tekstil endüstrisinde ana kirleticiler; BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), AKM (askıda katı madde), yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürden oluşmaktadır [9].

Tekstil atıksularında, tesis içindeki sistemde faydalanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfid, alkol, pigment, gibi çeşitli kimyasallardır. Kullanılan bu maddelerde katı atık miktarı oldukça fazladır. Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Bilhassa yünün işlenmesi esnasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin yapışmasına engel olmak amacıyla çeşitli yağlardan yararlanılmaktadır. Zeytin ve yerfıstığından birinci sınıf

yünler, olein yağından ise ikinci kalite yünlerde faydalanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres azdır, ama yünlü tekstilde oldukça fazladır. Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan yağ ve gres derişimi 12–6000 mg/L arasında değişim göstermektedir [10].

Tekstil endüstrisinde yararlanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfıt, sodyum hidrosülfıt gibi kükürtlü kimyasal maddelerden fazlaca yararlanılmaktadır. Bundan dolayı tekstilatıksularında bu çeşit bileşiklerin oranı yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfıt ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfür kaynağıysa kükürtlü boya banyolarıdır. Tekstil endüstrisi atıksuları, boya banyolarından çıkan yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar mevcuttur. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Fakat bilhassa boyarmaddelerden çıkan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit gibi) bazen biyolojik proseslerde olumsuz sonuçlara sebep olabilmekte, mikroorganizmaları etkileyerek biyolojik sistemin yok olmasına sebep olabilmektedir. Tekstil endüstrisinde boyamadan sonra meydana çıkan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa sebep olmaktadır hem de ışık geçirgenliğini azaltarak biyolojik olayları engellemektedir. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne ve boyama işleminin niteliğine bağlı olarak yardımcı maddelerin eklenmesi arıtma faaliyetini zorlaştırır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması nedeniyle biyolojik çözünebilirlikleri oldukça az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir [11].

Çizelge 2.1. Tekstil Atıksuları Ortalama Özellikleri [50]

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda katı madde (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük	100	460	10	91	31	10	2100

2.1.3. Tekstil Boyarmaddelerinin Tanımı ve Özellikleri

Boyarmaddeler, renk verebilen bir madde olmasıyla birlikte kendisi de renkli olan bir maddedir. Boyarmaddenin tekstil boyarmadde sisteminde faydalanılabilmesi amacıyla gerekli olan iki niteliği bulunmaktadır. Bunlar; renkli oluşu ve elyaf üzerine tutunabilmesidir. Tüm renkli organik bileşikler rengi meydana getiren doymamış kromofor grubunu içermektedir. Bu grubu barındıran bileşiklere kromojen denilmektedir. Bir kromojenin boyarmaddeye dönüşebilmesi için molekülde kromofor, oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, NR₂), hidroksil (-OH), metoksi (-OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) grupları da olmalıdır. Ayrıca bu gruplar molekülü elyafa karşı afiniteye sahip olmakta ve suda ayrışabilmesini sağlamaktadır. Kromofor gruplar; nitro (R-NO₂), nitrozo (N₂O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), çifte bağ etilen (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan meydana gelmektedir [12].

2.1.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler

2.1.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Boyarmadde molekülü en az bir adet tuz meydana çıkarabilen grup içerir. Sentez anında faydalanılan başlangıç maddeleri suda ayrışan grup taşıyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne daha sonra ekleyerek çözünürlük iyonla sağlanabilmektedir. Fakat boyarmadde sentezinde kullanılan metot, başlangıç maddelerinin iyonik grup taşımalarıdır. Suda ayrışabilen boyarmaddeler tuz içerebilen grubun karakterine bağlı olarak üçe ayrılmaktadır.

- Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler: Suda ayrışan grup olarak en fazla sülfonik (-SO₃), kısmi olarak da karboksilik (COO-) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler(-SO₃Na ve -COONa). Renk, anyonun mezomerisinden meydana gelmektedir.

- Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler: Molekülün çözünürlüğünü sağlayan grup olarak bir bazik grup (-NH₂), asitlerle tuz içermiş durumda bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler HCl veya COOH₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

- Zwitter Karakterli Boyarmaddeler: Moleküllerinde asidik ve bazik grupları bulundurmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranmaktadırlar [13].

2.1.3.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda faydalanılan, suda ayrıışmayan boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Bu gruplar;

- Substratda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılır. Bilhassa sentetik elyaf üzerinde kullanılan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girmektedir.

- Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Bu gruba giren boyarmaddeler bütün organik çözücülerde çözünmektedirler. Solvent boyarmaddeleri adı verilen bu boyarmaddeler sprey veya lak vaziyetinde kullanılırlar. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebine renk verilmesi için kullanılmaktadırlar.

- Geçici Çözünürlüğe Sahip Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleriyle suda ayrıışabilir duruma gelen elyafa uygulanabilmektedir. Daha sonrasında elyaf içindeyken yükseltgenerek suda ayrıışmaz duruma getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu kurala göre olmaktadır.

- Polikondenzasyon Boyar Maddeleri: Elyaf üzerine uygulanması sırasında birbirleriyle veya diğer moleküller ile kondanse olarak büyük moleküller meydana getiren boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bu boyarmaddelerden İnthyon boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfürle polimer yapıya sahip disülfürleri meydana çıkarırlar.

- Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla iki farklı bileşenden meydana getirilen boyarmaddeler bu gruba girmektedir. Suda ayrıışmayan pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu gruba girmektedir.

- Pigmentler: Boyarmaddelerden ayrı yapıya sahip, elyafa ve başka substratlara karşı afinitesi olmayan bileşikler bu sınıfı oluşturur. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçinelerde de kullanılırlar.

2.1.3.1.3. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Çoğu zaman boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına bakmamakta, onun hangi metotla elyafı boyayabileceğine bakmaktadır. Bundan dolayı boyama niteliklerine bakılarak sınıflandırma yapılmıştır.

- **Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler:** Bu organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları halindedir. Renkli kısmı katyondur, pozitif yük taşıyıcı olarak da N ve S atomu içermektedirler. Bazik (proton alan) olarak etki yaptıklarından sulu çözeltilerde var olan boyarmadde katyonu elyafın anyonik grupları ile elyaf boyarmadde tuzunu meydana getirirler. Bazik boyarmaddelerde bulunan en karakteristik özellikler; parlaklıkları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya maruz iken dayanıklılıkları çok azdır. Bu yüzden bazik boyarmaddeler pamuk boyama için pek tercih edilmezler, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde oldukça parlak renkler ortaya çıkabilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa mukavemeti fazladır. Bundan dolayı orlon boyanması için kullanım imkanı bulunur. Çoğu zaman asetik asit ve tannik asitle 80–90°C’de boyama yapılmaktadır.

- **Asit Boyar Maddeler:** Moleküllerinde sülfonil (-SO₄H) veya karboksilik asit (-COOH) grubu taşırlar. Asit boyarmaddeler çoğu zaman protein elyafın boyanması için kullanılmaktadır. Öncelikle yün, ipek, poliamit (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanması için kullanılırlar. Asit boyarmaddeler, 60–80°C’de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılırlar.

- **Direkt Boyarmaddeler:** Bu boyarmaddeler çoğu zaman sülfonik asitlerin, bazende karboksili asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı meydana getiren iyon, anyon şeklindedir. Yapı itibarıyla pek çoğu azo boyarmaddeler sınıfına girmekte ve boya- SO₃ –Na⁺ genel formülü ile ifade edilmektedir. Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekmektedir. Bu durum ancak boyarmadde kümelerinin meydana gelmesiyle mümkün olmaktadır. Boyarmadde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüze edilir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket ederler. Kaynatmayla hareketlenen boyarmaddeler tuz eklenmesiyle çözeltilde dağılır ve

ısıtıcıyla birlikte doğrudan uygulanabilirler. Direkt boyarmaddeleri maliyetinin az olması, boyama işlemlerinin kolay olması ve boyama esnasında elyafı yıpratmaması gibi özellikleri barındırdığından dolayı kullanım imkanı geniştir. Çoğu zaman selülozik elyafın boyamasında ve bazen de, kâğıt, deri, ipek, naylon boyamasında faydalanılmaktadır. Boyama esnasında yüksek sıcaklık uygulanır ve boya banyolarında sodyum klorit veya sülfat dahil edilir.

- **Reaktif Boyarmaddeler:** Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanmış olan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamit boyamada geniş bir şekilde uygulama alanı bulur. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ meydana getirdiklerinden, ortaya çıkan boyanın yıkamaya karşı mukavemeti yüksek ve renkleri çok parlaktır. Boyama soğukta bekletilerek yapılması sebebiyle enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, bundan dolayı boyama kısa sürede tamamlanmaktadır. Reaktif boyarmaddelerle yapılmış yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılmaktadır.

- **Sülfür Boyarmaddeler:** Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları taşıyan organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfitle yüksek sıcaklıkta reaksiyonu neticesinde oluşturulur ve çoğu zaman alkali banyolardan pamuk elyafın boyanması için yararlanır. Ayrıca poliamit ve viskon rayon boyamada kullanılabilir. Çoğu zaman koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkler kullanılmaktadır. Sülfür boyalar suda ayrılmazlar, kimyasal indirgeyici maddeler ile alkali çözeltide ayrışır duruma getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C) kullanılmaktadırlar.

- **Küpe Boyarmaddeler:** Moleküllerinde en az iki oksijen atomu taşıyan renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz durumunda bulunabilmektedirler. Donmaya karşı dayanıklılığı olan, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon duruma getirilmiş sıvılarda genellikle kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içermektedir ve suda ayrılmazlar. Bunlar yalnızca indirgenmeyle suda ayrışır duruma getirilmesiyle boyamada kullanılmaktadırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden ayrışmaz duruma getirilmektedirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılmaktadır. Oksidasyon için hava kullanılmaktadır. Genellikle selülozik, bazen de protein elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklılığı bulunmaktadır.

- **Mordan Boyarmaddeler:** Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar taşıyan bitkisel ve hayvansal elyafla kararsız bileşikler meydana getirirler. Bundan dolayı, elyaf ve boyarmaddeye karşı ilgisi aynı olan bir madde önce elyafa yerleşmektedir. Daha sonrasında elyafla boyarmadde suda ayrılmayan bir bileşik elde etmek üzere reaksiyona girmektedir. Mordan olarak çoğu zaman krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Farklı şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilmektedir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri dahil edildikten sonra boyama yapılır, daha sonrasında da krom indirgenerek potasyum hidrojen tartarat kullanılmaktadır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyoda uygulandığı zaman ise pH 6 düzeyine getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat ilave edilmektedir. En çok kullanılan ve hızlı olan yün boyandıktan sonra krom eklenerek yapılan boyamadır.

- **Metal-Kompleks Boyarmaddeler:** Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleriyle metal iyonlarının kompleks haliyle meydana getirdikleri boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve 1:2 'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksi daha çok yün, poliamit, bakır kompleksi ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

- **Pigment Boyarmaddeler:** Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilmektedir. Çoğu zaman organik olanları seçilmektedir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde olarak sentetik reçinelerle kullanılmaktadır. Suda ayrılmadıklarından suda bulunan yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak bulunmaktadırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış durumda kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C 'de termofiks edilir. Bilhassa açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmaması, koyu renkler vermemesi, bağlayıcı filmin hava tesiriyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi olumsuz yanlarıdır.

- **Dispers Boyarmaddeler:** Dispers boyarmaddeler amino ve hidrosil grupları taşırlar ve molekül ağırlıkları fazla değildir. Suda eser miktarda ayrışabilen, bundan dolayı sudaki dispersiyonları durumunda yararlanılabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi esnasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine

difüzyon yoluyla çekilmektedir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde ayrışmasıyla gerçekleşmektedir. Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu çok yavaş olmaktadır. Boyama uzun sürede gerçekleştiği için pratik değildir. Dispers boyarmaddeler poliestere, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır [14].

2.1.3.1.4. Kimyasal yapısına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki gibidir:

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler

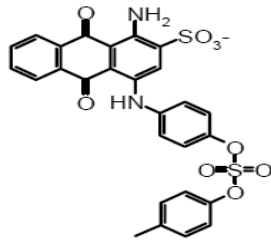
Boyarmaddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyanın, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri bulunmaktadır. Sınıflandırma esnasında molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici nitelikteki kısmı da esas alınabilmektedir [14].

2.1.3.1.5. Reaktif tekstil boyarmaddeleri

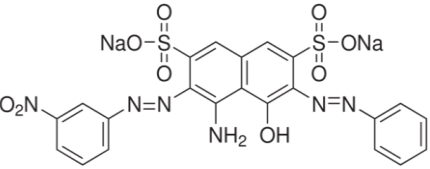
Reaktif boyalarının başlangıç tarihi 1950'li yıllar olmasına rağmen, geniş bir alanda kullanımı 1970'li yıllardan sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine bağlı olarak çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ meydana getirerek yıkama haslığı yüksek boyama sağlamaktadır. Işık ve yıkama haslıkları açısından küp boyarmaddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha yüksektir. Küp boyarmaddelerin renk gamının dar ve tonlarının mat, boyamasının zor ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı, reaktif boyarmaddelerin kullanımı sürekli artmaktadır. Bir reaktif boyarmaddenin yapısı, suda ayrışabilen grup, moleküle renk veren grup, reaktif grup ve bu iki grubu birleştiren köprü gruplarından oluşmaktadır. Reaktif grup boyama tekniğinden sorumlu olan gruptur. Boyaların reaksiyon yeteneğini ve hızını bu gruplar belirlemektedir. Ayrıca reaktif grup elyafta bulunan fonksiyonel grupla kovalent bağ

meydana getiren gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte amino, karboksil, hidroksil ve tiyo alkol gruplarıdır. Poliamitte ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu bulunmaktadır. Tüm bu gruplar nükleofilik karakterlidir. Bundan dolayı reaktif grubun yapısında bulunan elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda suda mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir ve hidroliz olmuş maddeler elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarıştıklarından dolayı şartlar bağlanma reaksiyonu ortaya çıkacak bir şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf-boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize dayanıklı olması önem taşımaktadır [15].

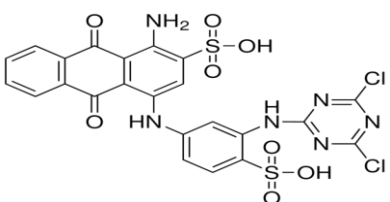
Çizelge 2.2. Telon Blue AGLF Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı [48]

Boyarmadde	Telon Blue AGLF
Molekül Yapısı	
Dalga Boyu (UV)	λ_{\max} 610 nm
CAS Numarası	226923-51-9

Çizelge 2.3. Acid Blue 29 Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı [42]

Boyarmadde	Acid Blue 29
Molekül Formülü	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	616.49 g/mol
Dalga Boyu (UV)	λ_{max} 602 nm
CAS Numarası	5850-35-1

Çizelge 2.4. Procion Blue MX-R Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı [42]

Boyarmadde	Procion Blue MX-R
Molekül Formülü	$C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$
Molekül Yapısı	
Molekül Ağırlığı	637.43 g/mol
Dalga Boyu (UV)	λ_{max} 595 nm
CAS Numarası	13324-20-4

2.2. KİTİN VE KİTOSANIN ÖZELLİKLERİ

2.2.1. Kitin ve Kitosan Tanımı

Kitin, selülozdan sonra yaygın bir şekilde bulunan ikinci biyopolimerdir. Yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olmakta, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da mevcuttur. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150×10^3 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun 56×10^3 tonu karidesten, 39×10^3 tonu çeşitli deniz kabuklularından, 32×10^3 tonu mantarlardan ve 23×10^3 tonu istiridyelerden elde edilmektedir. Böcek kabuklarında yaklaşık % 23,5 oranında kitin bulunurken bu oran yengeç ve karideste sırasıyla % 17 ile % 32 arasında değişmektedir.

Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber, bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Bracannot, mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894’de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C ’de işleme sokmuş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan “kitosan”ı elde etmiştir. 1934 yılında kitosandan film üretimi ve lif eldesi konusunda olmak üzere iki patent alınmıştır. Aynı yıl, Clark ve Smith tarafından çok iyi oryante olmuş kitosan lifi üretimi de başarı ile gerçekleştirilmiştir [16].

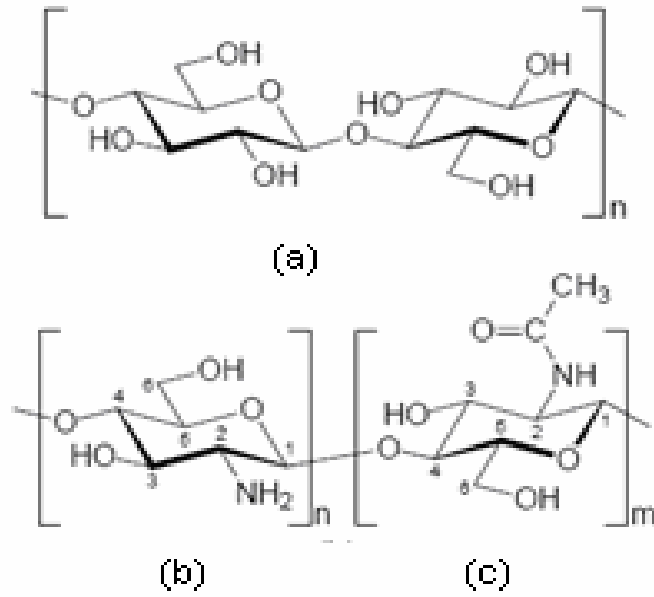
Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın, 1977 yılında Muzarelli tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu konuda çeşitli uluslararası sempozyumlar ve araştırmalar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir. Bu çok yönlü polimerlerin yeni uygulama alanlarını bulmaya ve uygulamaya yönelik akademik ve endüstriyel araştırmalar halen kapsamlı ve yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Kitin ve kitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika’daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve endüstrisine bağımlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda özellikle Norveç, Meksika ve Sili gibi ülkeler çalışmalarını yürütmektedir. Örneğin “Flonac” ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen kitosan polimerinin 2000 yılı üretimi 1250 ton/yıl civarında olmuştur. Bir kilogramının üretim maliyeti ürün kalitesine ve üretim prosesine bağlı olarak 6 ile 32 USD arasında değişmektedir.

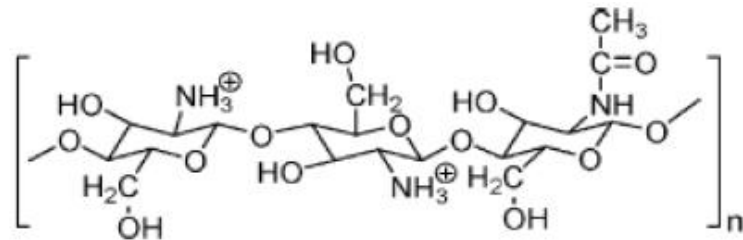
Kabuklu su ürünleri atıklarının başta kitin olmak üzere çeşitli ürünlerin eldesi şeklinde değerlendirilmesiyle hem ekonomik açıdan kazanç hem de çevre açısından oldukça büyük yarar sağlanmış olmaktadır.

2.2.2. Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı

Bir biyopolimer olan kitin, esas olarak poli-[β (1,4)-2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz] yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- β -glukopiranoz monomerlerini de içermektedir.



Şekil 2.1. Selüloz (a), kitosan (b) ve kitinin (c) kimyasal yapıları [43].



Şekil 2.2. Kitosanın Sudaki Formu [17].

Kitosanın kimyasal yapısı, poli- $[\beta-(1,4)-2\text{-amino-2-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ şeklindedir. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda, ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır [51].

Çizelge 2.5. Kitosanın Teknik Üretim Koşulları

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

2.2.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir.

Deasetilasyon derecesi; kitin ve kitosan arasındaki temel farklılık, yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. “Deasetilasyon Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (% 60 ve üzeri) sonucunda “kitosan” elde edilmektedir. Deasetilasyon derecesi, deniz kabuklularının cinsine ve üretim yöntemine göre % 56-99 arasında değişebilmektedir.

Kitosanın kitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözümler kullanılmamasına karşın kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan

serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı IR spektroskopisi olmasına karşın, IR spektroskopisi sonunda farklı baselinelerin ortaya çıkması nedeniyle yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur.

Molekül ağırlığı; kitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül ağırlığıdır. Kitin ve kitosanın molekül ağırlığı, elde edildiği kaynağa ve özellikle deasetilasyon koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözülmüş oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve molekül ağırlığını düşürmektedir. Diğer yandan, çok yüksek sıcaklıklar da kitosanın molekül ağırlığına olumsuz etki etmektedir. Örneğin 280 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kitosan parçalanmaya başlamakta, polimer zinciri kopmakta ve böylece molekül ağırlığı düşmektedir. Molekül ağırlığının belirlenmesinde jel permetasyon kromatografisi, ısıtılma spektroskopisi ve viskozimetrik yöntemler gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

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

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

Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen sıcaklık, çözücü konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için kitosanın en az % 75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir.

Asidik ortamda NH_2 grubu $-\text{NH}_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı göstermekte, viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonları, film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir.

Renk; kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment, kitin ile kompleks oluşturmaktadır (4-keto ve 3,4,4 - diketo- β -keroten türevleri). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderilmesi aseton ile ekstraksiyon ve ardından % 0.3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dk işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde, renk giderme işlemi için alternatif olarak; KMnO_4 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ veya H_2O_2 gibi kimyasalların da kullanılabileceği ifade edilmektedir.

2.2.4. Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları

Kitosan günümüzde tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atıksu arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılabilmektedir. Kitosan çeşitli ülkelerde büyük ölçüde kullanılmasına karşın ülkemizde bu oran daha düşüktür. Tekstil sanayinde de birçok amaç için kullanılmaktadır. Bunlar arasında; antimikrobiyal özellik kazandırması, yünlü kumaşlarda çekmezlik sağlaması, reaktif boyamada tuz miktarını azaltması, pamuğun asit boyarmaddelerle boyanabilirlik kazanması, antistatik özellik kazandırılması, deodorant maddesi olarak kullanılması sayılabilmektedir. Ayrıca, kitosan ile diğer liflerin karışımından üretilen çeşitli antimikrobiyal lifler de bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, Crabyon (kitosan ve viskon karışımı, polinozik lif karışımı (Fuji) verilebilmektedir.

Kitosan, medikal tekstiller alanında oldukça önem kazanmıştır. 1960'ların ortalarından beri Japonya başta olmak üzere pek çok Asya ülkesinde bu konuda çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle yara tedavisinde doku sağlanması için kitosan oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, medikal yapay deri, cerrahi dikiş iplikleri, yapay kan damarları, kontrollü ilaç salımı, kontakt lens yapımı, yara bandı,

sargı bezi, kolesterol kontrolü (yağ bağlayıcı), tümör inhibitörü, antifungal, antibakteriyel, ve hemostatik etki göstermesi vb. şeklinde sıralanabilmektedir.

In-vivo testler, kitosanın insan vücuduna herhangi bir yan etkisi bulunmadığını göstermiştir. Kitosan, tablet olarak kullanılması halinde tükürük veya midede bulunan lipaz enzimi tarafından parçalanabilmektedir. Parçalanma sonucunda amin şekerleri gibi toksik özellikte olmayan ürünler açığa çıkmaktadır. Kitosan diğer yandan kolesterol düşürücü etkiye de sahiptir. Polikasyonik yapısı nedeniyle negatif yüklü lipidler ile etkileşime girerek kolesterolü düşürmektedir .

Kitosan, toksik özellikte olmaması, çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olması ve vücut içerisinde, tamamen zararsız ürünlere (amino sekeri) parçalanmasından ötürü herhangi bir yan etkisi de bulunmamaktadır.

Kitosan, yara iyileşmesini hızlandırmada da oldukça etkin rol oynamaktadır. Basta diyabet hastaları olmak üzere vücuttaki yaraların iyileşme hızı hastalar için büyük önem taşımaktadır. Kitin ve kitosan uzun süredir yara iyileştirme özellikleri bakımından araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Kitosan heparin (- yüklü) ile polielektrolit kompleks oluşturma özelliği sayesinde yara tedavisinde etkin rol oynamaktadır. Heparin, kanın pıhtılaşmasını önleyen (antikoagülan) bir polisakkariddir. Oluşan bu kompleks ve beraberinde hücre büyüme faktörünün de artmasıyla doku gelişimini desteklemektedir. Cho vd. (1999), suda çözünebilir kitosani, tavşanların yaralı sırtına yapıştırmış ve yaranın hızla iyileşme gösterdiğini bulmuşlardır [17].

2.3. BİYOSORPSİYON

Isısal veya kimyasal metotlarla inaktive edilmiş biyokütleler ile yapılan adsorpsiyon işlemi, biyosorpsiyon olarak tanımlanır. Biyosorpsiyon, boyarmadde molekülünün mikrobiyal hücre yüzeyine difüzyonuyla başlayan aktif ve pasif taşınım mekanizmalarını içeren doğal veya kontrolsüz bir süreçtir. Boyarmadde molekülü hücre yüzeyine ulaştığında, kendisine karşı kimyasal afiniteye sahip bölgelere bağlanmaktadır. Bu basamak adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikroçökme gibi pasif birikim proseslerinden mevcuttur. Çoğu zaman bu şekilde bir adsorplama prosesi hızlı ve tersinirdir. Biyosorpsiyonu genellikle moleküllerin

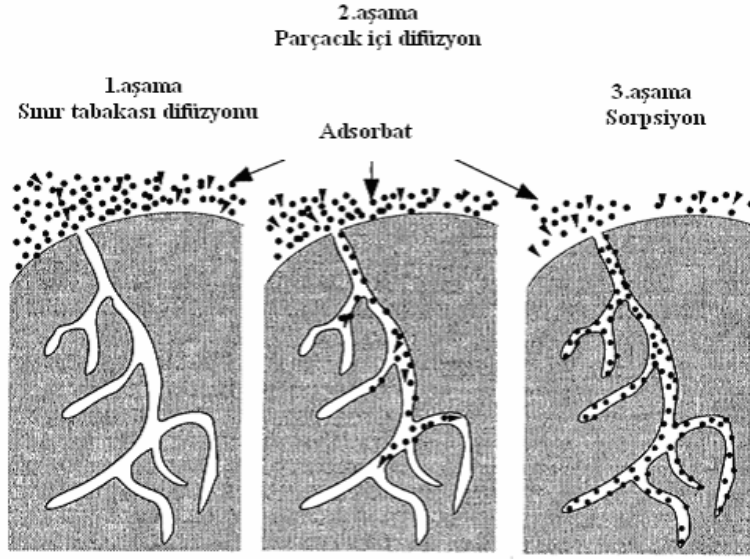
tersinmez olarak bağlandığı daha yavaş bir proses takip etmektedir. Bu yavaş giderim basamağında kovalent bağlanma, redoks tepkimeleri, hücre yüzeyinde kristalizasyon veya hücre içi proteinlerine bağlanma gibi bir seri mekanizma etkin olmaktadır. Biyosorpsiyon terimi biyosorbentle çözünen arasındaki direkt etkileşim ile ilgilidir. Bu etkileşimde mikroorganizma yüzeyi hayati önem taşımaktadır. Literatürde ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon ile giderimi hususunda fazlaca çalışma olmasına rağmen boyarmadde ve renk giderimine biyosorpsiyonun uygulanmasıyla ilgili az çalışma bulunmaktadır [18].

2.4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbent yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir.

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Adsorpsiyon, adsorbent yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon prosesinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbent yüzey özellikleridir. Adsorbent yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözüldüğü ortamdan adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözüldüğü ortamdan adsorplanan maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur [19].



Şekil 2.3. Adsorpsiyon Mekanizması [44]

Kirletici maddelerin, çözeltilen adsorbent gözenekleri tarafından adsorplanması 3 kademe gerçekleşmektedir. İlk kademe işlemi olarak kirletici, çözeltilen, adsorbent partikülünü saran su tabakası sınırına doğru; çözelti içinde katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) taşınmaktadır. Bu olaya film difüzyonu denmektedir. İkinci işlem olarak; kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlar) bağlanma noktalarına bağlanmaktadır. Bu olaya da gözenek difüzyonu denmektedir. Üçüncü işlem ise, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir. Adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınım hızlandırılmış olmaktadır. Karıştırma işlemi, adsorbent gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaktadır. Adsorbatın bir fazdan başka bir fazın yüzeyinde birikme hareketi, yüzey gerilimi/adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koymaktadır.

Adsorpsiyon kimyasal etkileşim neticesinde yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arasındaki enerji ve bağların kuvveti fazladır. Kimyasal adsorpsiyonda partiküller bağlar aracılığıyla yerleşir. Fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmamakta, çekim kuvveti etkili olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha düşüktür [20].

Adsorbatın, çözelti hacminden adsorbent partikülünü saran su tabakasının sınırına doğru taşınımı olmaktadır. Bu taşınım, eğer adsorbant durağan durumdaki su içinde sediment (çöküntü) durumunda bulunuyor ise difüzyonla yada ortamda türbülans

varsa türbülansla gerçekleşmektedir. Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla gerçekleşmektedir. Adsorbat, adsorbenti saran suyun durağan sınır tabakasında (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi sırasında moleküller difüzyon ile taşınır. Bu aşamada zamanı partikül üzerinden geçmekte olan debi belirlemekte, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltmaktadır. Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması bittikten sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon oluşur. Bu aşama fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlı olur. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyon ile birlikte geliyor ise, kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından az olacak ve giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol altında tutacaktır.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu halinde olur. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH' a, sıcaklığa, adsorbentin yapısına ve karışım özelliğine bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işlemi için en fazla kullanılan adsorbent aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için kullanılabilir olduğu fakat başka boyalarda renk giderimininde düşük verimli olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun maliyetinin yüksek oluşu ve rejenerasyonunun zorluluğundan dolayı yeni adsorbent maddelerinin denenmesi ihtiyacı duyulmuştur. Bundan dolayı silika, kil, şekerkamış posası, mısır, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi az maliyetli olan adsorbentler kullanılmıştır [21].

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türlerinin belirlenmesi esnasında etkili olan etkenler, sıvının adsorbente doğru elektriksel çekimi, Van Der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlarda sırası ile değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

Değişim adsorpsiyonu; iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu, bir maddenin iyonlarının yüzeyinde bulunan yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim neticesinde yüzeyde birikmesine denir. Değişim adsorpsiyonu adsorbatla yüzey arasında elektriksel çekimle olmaktadır. Burada zıt yüke sahip adsorbatla adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü çok olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır. Aynı konsantrasyonda bulunan potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim

adsorpsiyonu için belirleyici unsurdur. Bu yüzden; bir ve üç değerlikli iyonların mevcut olan bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilir.

2.4.1.1.Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden oluşmaktadır. Adsorbe olan molekül; katı yüzeyinin belirli bir kısmına bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumda bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çoğu zaman geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısıyla karakterize edilmekte ve denge çok basit bir şekilde kurulmaktadır. Su ve atık sularda olan birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tür adsorpsiyonda gazların ideal durumdan sapma yapıp, sıvılaşmalarına neden olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleri ile aynı türden olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler zayıf olurlar ve uzun mesafede etkili olurlar. Bundan dolayı fiziksel adsorpsiyon ile adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişim göstermez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketli olur. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı düşüktür. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol 'den azdır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden çok molekül kalınlığında olabilmektedir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının çok az üstüne çıkıldığında hızlıca azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun azalması durumunda adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılmaktadır.

2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olmaktadır. Bu çoğu zaman kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bittiğinde adsorpsiyon durmaktadır. Bu sırada ortaya çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir. Fiziksel adsorpsiyonda bulunan kuvvetlerden daha tesirli kuvvetler tarafından gerçekleştirilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon çoğu zaman tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır [22].

Çizelge: 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması[49].

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki; <ul style="list-style-type: none">• Gazlar,• Sıvılar• Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler,çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Sıcaklık arttıkça azalır.	Sıcaklık arttıkça artar.
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Hızı aktifleşme enerjisi belirler.
Geri Dönüşüm Hızı(Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine “iyon değişimi” adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel yöntemler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [47].

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Suda ayrışabilen(hidrofilik) bir madde, suda ayrışamayan(hidrofobik) başka bir maddeye nazaran daha az adsorbe olmaktadır. Ayrıca hidrofobik ve hidrofilik olan 2 grubu taşıyan bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlamaktadır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olmaktadır. Çok bileşenli çözeltiler içinde

olan madde, saf olarak bulunduğu çözeltilerdeki haline bağlı olarak daha az adsorbe olmaktadır. Bunun sebebi aynı çözücüde beraber bulunduğu başka maddeler ile olan adsorbe olma rekabetidir.

Adsorpsiyona tesit eden etkenlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve partikül boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

2.4.2.1. Adsorbentın yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bundan dolayı maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanıyla doğru orantılı olmaktadır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygulanabilir bölümü olarak tanımlanmaktadır. Bundan dolayı belirli ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyük olmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentın birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olmasıyla artış göstermektedir. Adsorbentın yüzey alanı arttıkça adsorplanan miktarı da artış göstermektedir.

2.4.2.2. Adsorbentın partikül boyutu

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızına tesir eder. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu düştükçe artış göstermektedir. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentın dozajıyla yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözeltilerinde kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler oluşturmaktadır. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkenin olduğunun göstergesidir. Atık su arıtımında uygulanan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha fazladır.

2.4.2.3. Adsorbat molekülünün büyüklüğü

Aktif karbon gibi gözenekli yapıda olan malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porları ortaya çıkarır. Bu şekilde karbon adsorpsiyona elverişli duruma gelmektedir. Mikro porların ($d < 2\text{nm}$) hacminde adsorbat içinde çok yer tutuyor olması, yüzey alanının geniş olmasını sağlar. Bu küçük moleküllerin basit bir şekilde adsorbe edilmesi için elverişli

bi haldir. Adsorbanda makro porların ($d > 50\text{nm}$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir haldir. Geniş boyutlu olarak belirtilen orta büyüklükte olan gözenek boyutunun ($2 < d < 50\text{nm}$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilir.

Çoğu atık su değişik büyüklükleri olan bileşiklerin bir karışımından oluşmaktadır. Bu halde daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içine girmelerini engel olmaları tehlikesini barındırır. Bu olaya moleküler perdeleme denilmektedir. Bununla birlikte, moleküllerin ve porların düzensiz şekilleri, bu tip bir engellemeyi önler. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze edilmelerine ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerine sebep olmaktadır.

2.4.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genellikle bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun yapıldığı ortamda olan çözünürlüğü arasında ters bir ilişki mevcuttur. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye göre, adsorpsiyon meydana gelmeden önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılmasıyla açıklanır. Çözünürlük ne kadar büyük olur ise adsorbat çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon miktarı da o kadar az olur. Su ve atık sularda bulunan bileşiklerin geneli iyonik tipte olan ortamda bulunur yada potansiyeli vardır. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine tesirlerine bakıldığında, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaşır. Kompleks bileşikler için iyonlaşma tesiri daha az önem taşır. Polar olan bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içinden daha etkili adsorbe edilmektedir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliği vardır. Bundan dolayı ayrışmayan bileşiklerden daha zor adsorbe edilirler. Aynı zamanda zayıf bir halde ayrışan çoğu bileşik basit bir şekilde adsorbe olamamaktadır. Fakat oldukça basit bir şekilde ayrışan bileşikler kolayca adsorbe olabilmektedir.

2.4.2.5. pH

Adsorpsiyonu etki eden en önemli etken pH'dır. Adsorpsiyonun oluştuğu çözeltinin pH'sı bir yada birkaç sebepten dolayı adsorpsiyon miktarına etki etmektedir.

Hidrojen (H⁺) ve hidroksil (OH⁻) iyonlarının kuvvetli bir halde adsorbe oldukları için başka iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmez. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkiler ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese dahi adsorpsiyona tesir etmektedir.

Adsorpsiyon işleminde değişik iyonların değişik pH değerlerinde adsorblanması sadece spesifik pH değerlerinde önemliyken, anyonik iyonların adsorpsiyonuysa düşük pH değerlerinde yapılarak yaklaşık %100 iyon giderimi sağlamaktadır. Genellikle tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artar.

2.4.2.6. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa göre endotermik yada ekzotermik oluşuna bağlı olarak değişmektedir. Birçok reaksiyonda genel olarak sıcaklık arttığında reaksiyon hızı artar. Adsorpsiyon işlemindeyse sıcaklık önemli bir parametre olmakta, adsorpsiyon hızına etki etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime (ekzotermik) biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.4.2.7. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına göre film difüzyonu veya por difüzyonuyla kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında partikül çevresindeki sıvı film kalınlığı fazla olur ve film difüzyonu hızı adsorpsiyona sınır koyan unsur olur. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı, hıza sınır koyan unsur olan por difüzyon noktasına doğru artacaktır. Genellikle por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlandıran en önemli unsurdur [23].

2.4.3. Literatürdeki Adsorpsiyon Çalışmaları

Boyarmaddeleri içeren atıksuların çevreye verilmeden önce mutlaka içerisindeki kirleticilerden arındırılması gereklidir. Bu amaçla verimli, ekonomik ve çevre kirletmeyen proseslerin kullanılabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde pek çok biyolojik kökenli materyalin boyarmadde giderimi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Aşağıda biyolojik kökenli bir materyal olan kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

2002 yılında Wan Ngah ve arkadaşları Cu(II) iyonlarının kitosan ve çapraz bağlı kitosan üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sulu asidik ve bazik çözeltilerde çözünmeyen sorbentler elde etmek üzere kitosan partiküller, gluteraldehit (GLA), epiklorohidrin (ECH) ve etilen glikol diglisidil eter (EGDE) kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH, karıştırma zamanı, karıştırma hızı ve Cu(II) iyonlarının konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Kitosan ve çapraz bağlı kitosan üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH 6 değeri optimum olarak belirlenmiştir. İzoterm çalışmaları Cu(II) iyonlarının kitosan ve çapraz bağlı kitosan ile etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Çalışmada, adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile temsil edilebileceği belirtilmiştir. Denge adsorpsiyon miktarları kitosan 80.71 mg Cu(II) /g kitosan, kitosan-GLA partikülleri için 59.67 mg Cu(II) /g kitosan-GLA, kitosan- ECH partikülleri için 62.47 mg Cu(II) /g kitosan-ECH, kitosan-EGDE için 45.94 mg Cu(II) /g kitosan-EGDE olarak bulunmuştur [30].

2003 yılında Wong ve arkadaşları, kitosanın sulu çözeltilerden asit boyarmaddeleri adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlardan, beş farklı asit boyanın (Acid Green 25, Acid Orange 10, Acid Orange 12, Acid Red 18 ve Acid Red 73) kitosan üzerine adsorpsiyonunda denge izoterm modelleri oluşturulmuştur. Sonuçların analiz edilmesinde Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izoterm modelleri kullanılmıştır. Acid Green 25, Acid Red 18, Acid Red 73, Acid Orange 12 boyarmaddeleri için adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeli ile Acid Orange 10 boyarmaddesi için ise Freundlich izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirtilmiştir [31].

2004 yılında Chiou ve arkadaşlarının adsorbent olarak kitosan boncuklarını kullandıkları bir çalışmada, sulu çözeltilerden 4reaktif, 3 asit ve 1 direkt boyarmaddenin giderilmesi incelenmiş ve adsorbentin boyarmaddeleri giderme kapasitesinin büyük ölçüde pH'a bağlı olduğu tespit edilmiştir. pH'ın azalmasıyla giderme veriminin arttığı ifade edilmiştir. Bu durum, chitosanın yapısındaki amin gruplarının düşük pH'larda çok kolay katyonize olabilmesi ve elektrostatik çekimle kuvvetlice boyarmadde anyonlarını adsorplamasıyla açıklanmıştır. 8 anyonik boyarmadde için optimum pH 3 olarak tespit edilmiştir. Kullanılan boyarmaddelere ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin reaktif boyarmaddeler için 1911-2498 g/kg, asit boyarmaddeler için 1940-1954 g/kg ve direkt boyarmadde için 2383 g/kg olarak hesaplandığı belirtilmiştir. Deneysel verilerin II. derece hız ifadesine uyduğu ve chitosan boncuklarının anyonik boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [32].

2004 yılında Prado ve arkadaşları kesikli sistemde sulu çözeltiden İndigo Carmine boyarmaddesinin kitin ve kitosan üzerine adsorpsiyonu ile giderimini incelemişlerdir. Araştırmacılar, deneysel denge verilerine modifiye Langmuir izoterm modelini uygulamıştır. Maksimum adsorplanan miktarlar kitin ve kitosan için sırasıyla $1.24 \pm 0.16 \times 10^{-5}$ ve $1.54 \pm 0.03 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Entalpi değerleri kitin ve kitosan için sırasıyla -40.12 ± 3.52 ve -29.25 ± 1.93 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Her iki adsorpsiyon prosesinde Gibbs serbest enerjisi kitin için pozitif bir değer, kitosan için negatif bir değer olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan 298.15 °K sıcaklıkta kitosan adsorpsiyonunun kendiliğinden kitin adsorpsiyonunun ise kendiliğinden gerçekleşmediği tespit edilmiştir [33].

2006 yılında Baran ve arkadaşları Cr(VI) iyonunun kitin ve kitosan üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Kesikli sistemdeki adsorpsiyon deneyleri pH, karıştırma süresi ve Cr(VI) iyonlarının derimi gibi parametrelerin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının kitin ve kitosan üzerine adsorpsiyonunda optimum pH 3 olarak belirlenmiştir. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu kitin için ilk 50 dak, kitosan için ilk 30 dakikada gözlenmiştir. Çalışmalarda Langmuir ve Freundlich modellerinin deneysel verilere uygunluğu incelenmiş, kitin ve kitosan adsorpsiyonunda en iyi uyumun Langmuir modeline olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler ışığında kitosanın Cr(VI)

gideriminde kolay bulunabilir olması ve ekonomik olmasından dolayı rahatlıkla kullanılabilmesi belirtilmiştir [34].

Cheung ve arkadaşları 2007 yılında, beş farklı boyanın kitosan üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Denge birim adsorbent miktarı başına adsorplanan maksimum boyarmadde miktarları Orange 10, Acid Orange 12, Acid Red 18, Acid Red 73 ve Acid Green 25 boyarmaddeleri için sırasıyla 1.54, 2.66, 1.11, 1.25 ve 1.03 mmol/g kitosan olarak bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar ve matematiksel analizler sonucunda partikül içi difüzyonun adsorpsiyon olayında etkin rol oynadığı belirtilmiştir [35].

2007 yılında Septhum ve arkadaşları, kesikli sistemde sulu çözeltiden Al(III) iyonlarının kitosan üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada adsorpsiyon izotermi ve kinetiği incelenmiştir. Deneysel izotermlere Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. 5–40 mg/L konsantrasyon aralığında denge verilerinin en iyi Langmuir modeli ile temsil edilebileceği tespit edilmiştir. Araştırmacılar, negatif değere sahip serbest enerji ve entalpinin Al(III) iyonlarının kitosan üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik model uygulanmış, ikinci derece kinetik modelin uygulanmasıyla elde edilmiş aktivasyon enerjisinin 56.4 kJ/mol olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyona ait entalpi ve entropi değerleri sırasıyla 53.7 kJ/mol and -164.4 J/mol K olarak belirlenmiştir [36].

2007 yılında Akkaya ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile reactive yellow 2 (RY2) ve reactive black 5 (RB5) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve pH etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon için farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik model ile Weber Morris modeli uygulanmış bu sıcaklıklarda birinci derece adsorpsiyon hız sabitleri, ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri ve gözenek difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra her bir boyarmadde için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri farklı sıcaklıklarda oluşturulmuştur [37].

2008 yılında Annadurai ve arkadaşları Remazol Black 13 reaktif boyarmaddesinin sulu çözeltiden kitosan üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmalarda, incelenen parametreler, temas süresi, başlangıç boyarmadde

konsantrasyonu(100–300 mg/L), partikül boyutu (0.177, 0.384, 1.651 mm), pH (6.7-9.0) ve sıcaklık(30–60 °C) tır.Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle analiz edilmiştir.Dengede birim adsorbent miktarı başına adsorplanan maksimum boyarmadde miktarı (qm) 91.47–130.0 mg/g bulunmuştur. Elde edilen boya giderim veriminin kitosanın yapısında bulunan amino grubundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, boyarmadde adsorpsiyon kinetiğinin birinci ve ikinci derece hız ifadesi ile temsil edilebileceğini ifade etmişlerdir. Termodinamik sabitlerin bulunmasına yönelik yapılan analizlerde, adsorpsiyona ait entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri hesaplanmış, adsorpsiyona ait entalpi değişimi 0.212 kJ/mol bulunarak Remazol Black 13 reaktif boyarmaddesinin kitosan üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğu sonucuna varılmıştır [38].

2008 yılında Baroni ve arkadaşları, kesikli sistemde sulu çözeltiden krom iyonlarının gideriminde doğal ve çapraz bağlı kitosan membranları kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, pH, krom iyonları ve çapraz bağlayıcı ajanlar(gluteraldehit ve epiklorohidrin) konsantrasyonlarının kitosanın adsorpsiyon özellikleri üzerine etkisi analiz edilmiştir. Deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile ifade edilmiştir. İzoterm model eğrilerinden, adsorplanan krom iyonu miktarının çapraz bağlanmamış kitosana göre çapraz bağlı kitosanda daha yüksek olduğu gözlenmiştir.Maksimum adsorplanan iyon miktarı epiklorohidrin kullanılarak elde edilen çapraz bağlı kitosan için pH 6' da 1400 mg g⁻¹ bulunmuştur [39].

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1. ADSORPSİYON KAPASİTESİ

Çalışmalarda farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi ve adsorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerlendirilerek, herbir boyarmadde için kitosanın giderim %'leri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.

Adsorplanan boyarmadde miktarı Eşitlik 3.1. yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{C_o - C_d}{x_o} \quad (3.1.)$$

C_o = Başlangıç çözünen derişimi (mg/L)

C_d = Denge anında çözeltildeki çözünen derişimi (mg/L)

q_d = Denge anında birim adsorbent kütleinde çözünen miktarı (mg/g)

x_o = Adsorbent derişimi (g/L)

3.2. ADSORPSİYON GİDERİM YÜZDESİ

Adsorpsiyonda giderimler, dengede adsorbentin adsorpladığı boyarmadde derişiminin, başlangıç boyarmadde derişimine oranından yararlanılarak aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2.)

$$\% \text{ giderim} = \frac{C_d}{C_o} * 100 \quad (3.2.)$$

3.3. ADSORPSİYON DENGESİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktarda olan adsorbentle teması sağlandığında, çözeltilde adsorplanan maddenin konsantrasyonu,

adsorplayıcı yüzeyinde olan konsantrasyon ile dengede olana kadar azalmaktadır. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalmaktadır. Bir adsorbentle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak gösterilir. Sabit sıcaklıkta denge halinde olan çözültide kalan ayrışan konsantrasyonuna karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorplanan ayrışan miktarı grafiğe koyularak adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonuna ulaşılır. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel bir şekilde gösteren birçok model izoterm eşitliğini ortaya çıkarmıştır.

Adsorpsiyon izotermi uygulamaları esnasında genellikle su ve atık sularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamak amacıyla kullanılır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorplanan madde miktarıyla su ve atık suda kalan madde miktarı arasında olan ilişkiyi açıklayan eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent atıksuyun arıtımında yararlanmanın ekonomik olması, adsorbent adsorbe yapabileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içinde olan adsorbent ömrünü tahmininde kullanılmaktadır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki adsorbent veya değişik konsantrasyonlarda olan atıksuyun sabit miktardaki su numunesi ile adsorpsiyon üzerine değişik fizikokimyasal parametreler tesirinin ortaya çıkarıldığı bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliğinden biri adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_d (denge anındaki birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı) ile C_d (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasında olan denge bağıntısına adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Genellikle adsorbent birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artmaktadır. Az miktarda kirletici madde taşıyan suda denge şartlarına ulaşmanın zorluğundan dolayı, küçük hatalar neticesinde önemli derecede etki edebilir su ve atıksu arıtımında en fazla yararlanan izoterm Langmuir, Freundlich izotermidir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha fazla uygunluk gösterdiğini bulmak için deneysel verilerin bütün izoterm denklemlerine uygulanması gerekmektedir. Verilerin doğrusal bir grafik meydana getirmesi izoterm türü hususunda bilgi vermektedir. R^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Fakat bir veya daha çok izotermde de uygun olabilmektedir. Bu çalışmada denge verileri iki tür adsorpsiyon izotermi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin

modellenmesinde kullanılan bu adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.

3.3.1. Adsorpsiyon Denge Modelleri

Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak ifade eden çeşitli modeller geliştirilmiştir.

3.3.1.1. Langmuir izoterm modeli

1915'te Langmuir tarafından bulunan ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denkleminde, gaz - katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında yararlanılmaktadır. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir. Langmuir izotermi grafiksel ifadesi Şekil 3.1.' de sunulmuştur. Bu izotermde, adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu, adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği, adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi ifade eden denklem;

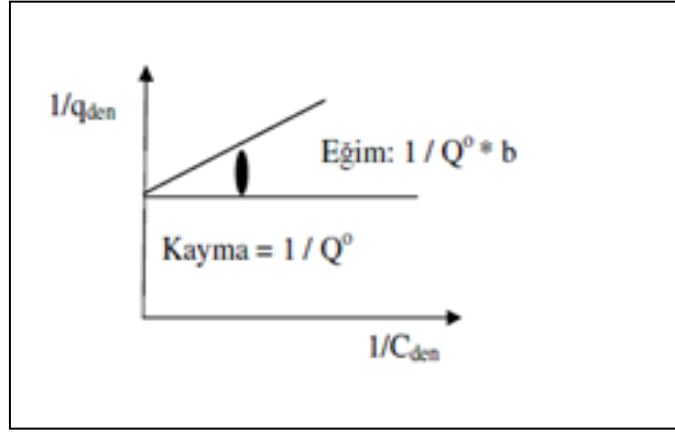
$$C_d / q_d = C_d / Q^0 + 1 / Q^0 * b \quad (3.3.)$$

C_d : Denge, adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_d : Denge, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorpsiyon entalpsi ile ilgili adsorbatın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mol)

Q^0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)



Şekil 3.1. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi

3.3.1.2. Freundlich izoterm modeli

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H. Freundlich tarafından 1907’ de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_F’nin, yüzey örtüsü q’ nun bir fonksiyonu olarak değiştigi heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 3.2.’ de sunulmuştur.

$$q_d = K_F * C_d^{1/n} \quad (3.4.)$$

K_F, sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ve n, adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir. Eşitlik 3.4’ün doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.5. ile verilir.

$$\ln q_d = \ln K_F + (1/n) * (\ln C_d) \quad (3.5.)$$

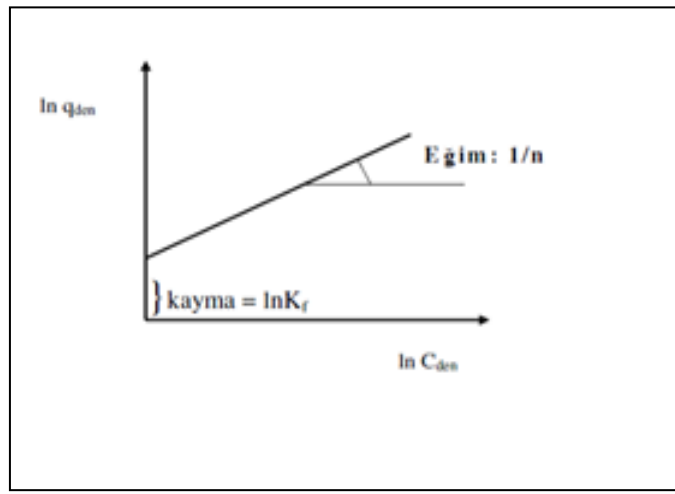
C_d : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_d : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddetinin ölçüsü

Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır.



Şekil 3.2. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi

3.4. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derece kinetik model (Pseudo-first order kinetic model), yalancı ikinci derece kinetik model (Pseudo second order kinetic model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelenebilir.

3.4.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Modeli

Lagergren'in yalancı 1. derece kinetik modeli ilk olarak Trivedi ve ark. tarafından selüloz triasetatın kloroformdan kalsiyum silikata adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Birinci derece kinetik model eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$dq / dt = k_1 \cdot (q_d - q) \quad (3.6.)$$

Aşağıda verilen sınır koşulları uygulanarak Eşitlik (3.6) integre edilirse;

$$t=0; q=0$$

$$t=t; q=q$$

$$\log (q_d - q) = \log q_d^{-k_1 / 2,303} \cdot t \quad (3.7.)$$

İfadesi elde edilir. Eşitlik (3.7.) lineer olmayan formda da yazılabilir;

$$q = q_d \cdot (1 - \exp (-k \cdot t)) \quad (3.8)$$

Kinetik modelin uygulanabilmesi için Eşitlik (3.7.) vasıtasıyla t' ye karşı log (q_d - q)'ye grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden q_d ve y ekseninin kesim noktasından k₁ sabitleri bulunur. Eşitlik (3.8.)'deki lineer olmayan form da kullanılarak q_d ve k₁ değerleri bulunabilir. Ancak bu model, pek çok durumda, adsorpsiyonun bütününde geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk göstermektedir [25].

3.4.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı ikinci derece kinetik modelin temel varsayımı, adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent üzerindeki işgal edilmiş aktif sitelerin sayısı ile orantılı olmasıdır.

İkinci derece kinetik eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$dq / dt = k_2 \cdot (q_d - q)^2 \quad (3.9.)$$

Sınır koşulları uygulanıp Eşitlik (3.9.) integre edilirse;

$$t / q = 1 / (k_2 \cdot q_d^2) + (1 / q_d) \cdot t \quad (3.10.)$$

İfadesi elde edilir. Bu kinetik modelin uygulanabilmesi için t/q 'ya karşı $1/q$ grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden q_d ve y eksenini kesim noktasından k_2 sabitleri bulunabilir. Diğer modelin aksine, tüm adsorplama süresince uygunluk gösterir [26].

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g/mg \cdot dk$)

q_d : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

3.4.3. Weber-Morris (Tanecik İçi Difüzyon) Modeli

Dış kütle aktarımı yüksek çalkalama hızları için dahi ihmal edilemez, ancak iyi karıştırılan kesikli bir sistemde taneciği çevreleyen sınır tabakası oldukça küçülmüş veya bu biyosorpsiyon sisteminde olduğu gibi, çalkalama hızı denge üzerinde etkin bir parametre değilse dış kütle aktarımı oldukça azalır. Bu durumda tanecik içi difüzyon hız belirleyici olabilir. Bu fikri açıklayan Weber-Morris eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q = K \cdot t^{1/2} \quad (3.11)$$

Burada q (mg/g) t anında adsorplanan boya miktarı, K tanecik içi difüzyon hız sabitidir ($mg/g \cdot min^{1/2}$). Bu modele göre zamanın kareköküne karşı adsorbent kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilcek ve bu doğrular orijinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilecektir. Tanecik içine difüzyon aslında yatışkın olmayan bir süreçtir ve K 'nın değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır [45].

3.5. SINIR TABAKA DİFÜZYON MODELİ

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında tanecik içi difüzyonunun olmadığı kabulüne dayanır. Çözeltideki çözünen derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L ye Eşitlik 3.12. ile bağlıdır.

$$(dC_t/dt) = -\beta_L S (C - C_s) \quad (3.12.)$$

Eşitlik 2.14'te, β_L dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk), C_t herhangi bir t anında çözünen derişimini (mg/L), C_s tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimini (mg/L) göstermektedir. S ise, kütle aktarımı spesifik yüzey alanını (cm^2/cm^3) ifade etmektedir. $t=0$ anında, $C=C_0$ ve $C_s=0$ kabulleri yapıldığında Eşitlik 3.12., Eşitlik 3.13. şeklinde düzenlenebilir.

$$[(dC_t/C_0) / dt]_{t \rightarrow 0} = [-\beta_L S] \quad (3.13.)$$

Bu eşitlikte, C_0 başlangıç çözünen derişimini (mg/L) ve Eşitlik (3.13) 'e göre C_t/C_0 'ın zamanla değişimini gösteren eğriye, $t = 0$ da çizilen teğetin eğiminden $-\beta_L * S$ hesaplanabilir [29].

3.6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Adsorpsiyon esnasında oluşan Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri gibi termodinamik parametreler sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak belirlenmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi denge sabitine bağlı olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.14.)$$

Gibbs serbest enerjisi, asorpsiyonun kendiliğinden oluşup oluşmayacağını gösterir ve yüksek negatif değerler elverişli adsorpsiyonu yansıtır. Denge sabiti adsorpsiyonun sıcaklığın fonksiyonu olan entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimi

cinsinden ifade edilebilir[46]. Gibbs serbest enerji değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyonun entalpi değişimine bağlı olarak Eşitlik (3.15.)'teki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.15)$$

$$\ln Kc = \left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) \quad (3.16.)$$

Kc : Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

ΔG° : Serbest enerji değişimi

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln Kc$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise;

$$Kc = C_{ads} / C_d \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, C_{ads} : denge anında adsorplanan boyarmaddenin konsantrasyonu (mg/L), C_d ise denge anında çözelti ortamında kalan boyarmaddenin konsantrasyonudur (mg/L) [28].

4. MATERYAL VE METOD

4.1.KESİKLİ SİSTEM ADSORPSİYON ÇALIŞMASI

4.1.1.Adsorbent Seçimi ve Adsorbentin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen düşük molekül ağırlıklı kitosan kullanılmıştır. Kitosan, kullanım öncesi elek analizine tabi tutulmuş, deneylerde kullanılacak kitosan boyut aralığı 300 µm ve altı olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak incelemek amacıyla hiçbir işlem görmemiş mavi yengeç kabukları kullanılmıştır. Mavi yengeç kabukları ilk olarak saf su ile yıkanmış ve 100 °C de 3 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma sonunda çelik bıçaklı bir öğütücü yardımıyla öğütülen yengeç kabukları elekten geçirilerek adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.1.2. Stok Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan stok boyarmadde çözeltileri, 1g/L olacak şekilde Sigma Aldrich ve Dystar firmalarından temin edilen Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinden hazırlanmıştır. Farklı başlangıç derişimine sahip boyarmadde çözeltileri, stok çözeltilerden istenen oranda seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

4.1.3. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları 150 ml çalışma hacimli 250 ml' lik erlenler kullanılarak, sabit sıcaklık ve çalkalama hızındaki çalkalayıcıda (150 rpm) belirli temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, belli derişimlerde boyarmadde içeren, pH'ı ayarlanmış çözeltilere, adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde kitosan eklenmiştir. Her bir boyarmaddenin derişimi adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce tayin edilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan kitosanın çözeltiliye eklendiği an t=0 anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından itibaren, belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, sıvı kısım ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde tayini için, 5 dakika

4000 rpm santrifüjleme ile katı kısımdan ayrılmıştır. Adsorplanmadan kalan boyarmadde analizleri spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimleri, adsorbent derişimi gibi farklı parametrelerin etkisini araştırmak üzere tekrarlanarak; ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde derişiminin zamanla değişimi belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek amacıyla kurutulup öğütölmüş mavi yengeç kabukları kullanılarak kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde bulunan optimum koşullarda bir seri deney yapılmış, her üç boyarmadde için ortamda adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimlerinin zamanla değişimi belirlenmiştir.

4.1.4. Analiz Yöntemi

4.1.4.1. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R analizi

Deneysel çalışmalar boyunca ortamda adsorplanmadan kalan TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmadde derişimi spektrofotometre yardımıyla absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R için optimum dalga boyu araştırılması yapılmış ve her bir boyarmadde için optimum dalga boyları sırasıyla 610 nm, 663 nm ve 616 nm olarak tespit edilmiştir. Analizi yapılacak boyarmaddeler için tespit edilen optimum dalga boylarında 0-100 mg/L aralığında hazırlanmış boyarmadde çözeltileri ile kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur (Bkz. Ekler). Oluşturulan kalibrasyon doğrularından yararlanılarak ortamda adsorplanmadan kalan TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmadde derişimleri belirlenmiştir.

4.2. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.2.1. Optimum Ortam Koşullarının Belirlenmesi

Çalışmalarda farklı başlangıç pH, sıcaklık, başlangıç boyarmadde derişimi ve adsorbent derişimlerinde elde edilen veriler değerlendirilerek, iyi bir adsorbent olan kitosanın giderim %'leri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiş, adsorpsiyon için en uygun ortam koşulları saptanmıştır.

4.2.2. İzotermlerin Oluşturulması

Çalışmalarda farklı başlangıç pH değerlerinde Freundlich ve Langmuir izotermleri oluşturularak, Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda denge verilerinin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu tespit edilmiştir.

4.2.3. Kinetik Sabitlerin Belirlenmesi

Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana üzerine adsorpsiyonunda elde edilen veriler kullanılarak kinetik sabitler belirlenmiştir. Ayrıca 'Weber-Morris' ve 'Sınır Tabaka Difüzyon' modellerine uygunluğu araştırılarak, her bir model için parametreler hesaplanmıştır.

4.2.4. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri değerlendirilerek sisteme ait serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

4.2.5. SEM

Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası kitosanın kuru halde SEM cihazında mikroskopik görüntüleri alınmıştır. Her üç boyarmadde türünün kitosan tarafından adsorplanıp adsorplanmadığını tespit etmek amacıyla SEM kullanılarak adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası kitosanın yüzey özellikleri araştırılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisi atıksularında istenmeyen derişimlerde bulunan boyarmaddelerden Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana ve mavi yengeç kabuklarına adsorpsiyonu, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Tez kapsamındaki deneysel çalışmaların ilk kısmında Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda başlangıç pH'sı, adsorbent derişimi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık gibi çevresel koşulların adsorbentlerin kapasitesine etkileri incelenmiştir. Üç farklı boyarmadde için elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freundlich denge modelleri uygulanarak adsorpsiyon dengesini en iyi hangi adsorpsiyon modelinin temsil edebileceği araştırılmış, ve her bir modele ait adsorpsiyon sabitleri hesaplanarak belirlenmiştir.

Çalışmaların sonraki aşamasında ise, adsorpsiyona ait denge verilerinin, Sınır Tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli, Tanecik içi (Weber-Morris) difüzyon modeli ve Yalancı (Pseudo) birinci mertebe kinetik modeli ve Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik modellerine uyumluluğu araştırılmış ve her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Sonraki aşamada, Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin tekli giderim prosesine ait entalpi, serbest enerji ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmaların son aşamasında adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek amacıyla kurutulup öğütölmüş mavi yengeç kabukları kullanılarak kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde bulunan optimum koşullarda bir seri deney yapılmış elde edilen giderim değerleri kitosan için elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmıştır.

5.1. TELON BLUE AGLF, ACİD BLUE 29 VE PROCİON BLUE MX-R TEKSTİL BOYARMADDELERİNİN KİTOSANA ADSORPSİYONU

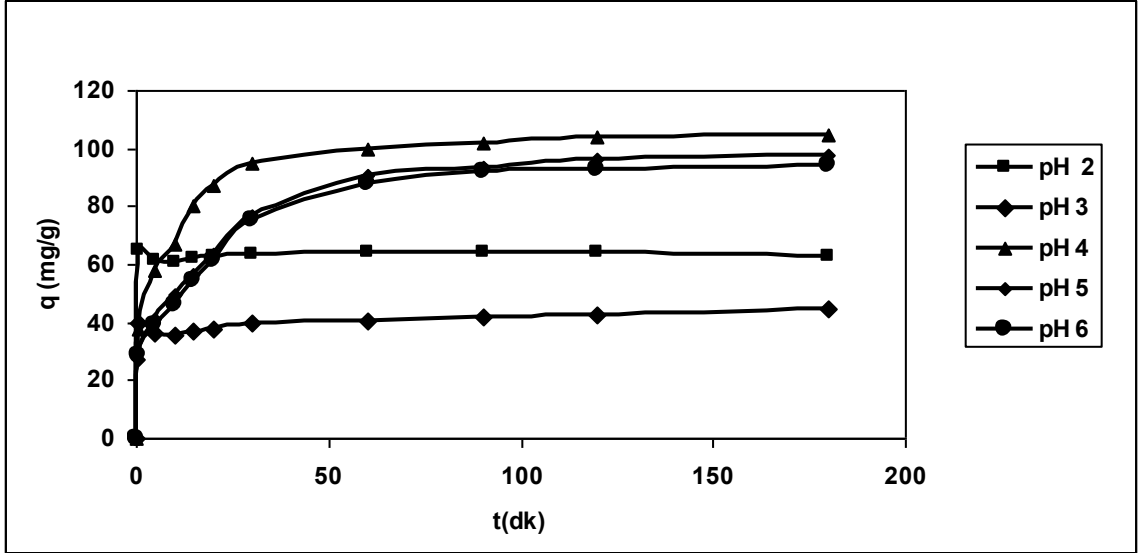
5.1.1. Çevresel Koşulların Etkisinin Araştırılması

5.1.1.1. Başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisi

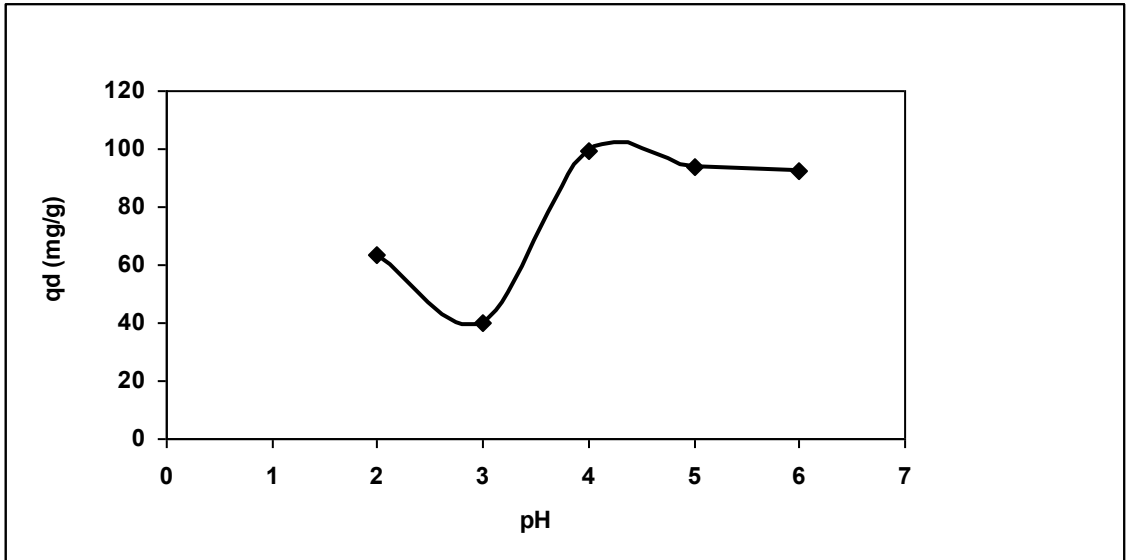
Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'ıdır. Başlangıç pH'sının Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R tekstil boyarmaddelerinin dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi, 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ve pH 2.0 – 6.0 aralığında incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R tekstil boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyarmaddelerin miktarlarının değişimi Şekil 5.1.1, 5.1.3 ve 5.1.5' te verilmiştir. Şekil 5.1.1 ,5.1.3 ve 5.1.5'te görüldüğü gibi en yüksek giderimler başlangıç pH'sının 4.0 olduğu durumda elde edilirken, daha düşük pH'larda dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlarda ve % giderim değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bilindiği gibi sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde pH' a bağlı olarak ortamın iyon yükü ve adsorbentin yüzey özellikleri değişmektedir. Yüksek başlangıç pH'larında giderimin yüksek olması NH₂ içeren adsorbent yüzeyinin kationlaşarak negatif yüklü boyarmadde ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Literatürde rastlanılan çalışmalarda kitosan ile adsorpsiyonda optimum pH değerinin 3-6 arasında olduğu kaydedilmiştir [34] .

En yüksek giderimlerin elde edildiği pH: 4.0' te, birim adsorbent kütlesinde giderilen boyarmadde miktarları Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R için sırasıyla 99.52 mg/g, 99.73 mg/g ve 98.65 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen verilere göre Acid Blue 29 boyarmaddesinin diğer boyarmaddelere göre gideriminde daha fazla verim elde edilmiştir. Farklı pH değerlerinde Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 5.1.1'de verilmiştir. Acid Blue 29 boyarmadde çözeltisinin pH'sının 4 değerinden daha düşük pH'larda çökmesi

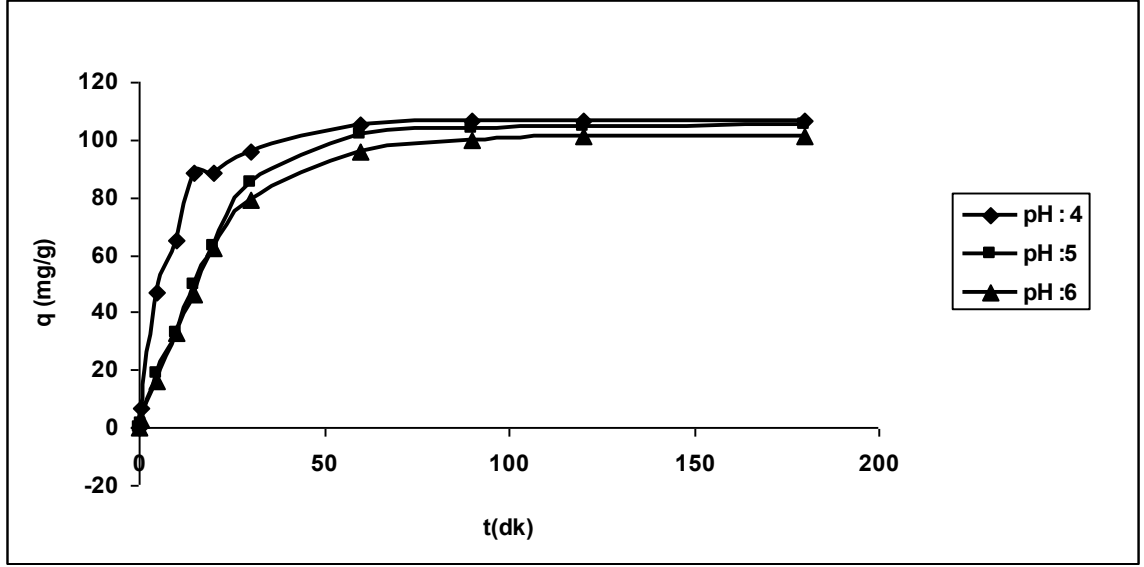
nedeniyle bu boyarmadde türü için daha düşük pH değerlerinde çalışılmamıştır. Telon Blue AGLF boyarmadde çözeltisinde ise pH 1’de çökme meydana gelmesinden dolayı bu pH değerinde çalışma gerçekleştirilememiştir.



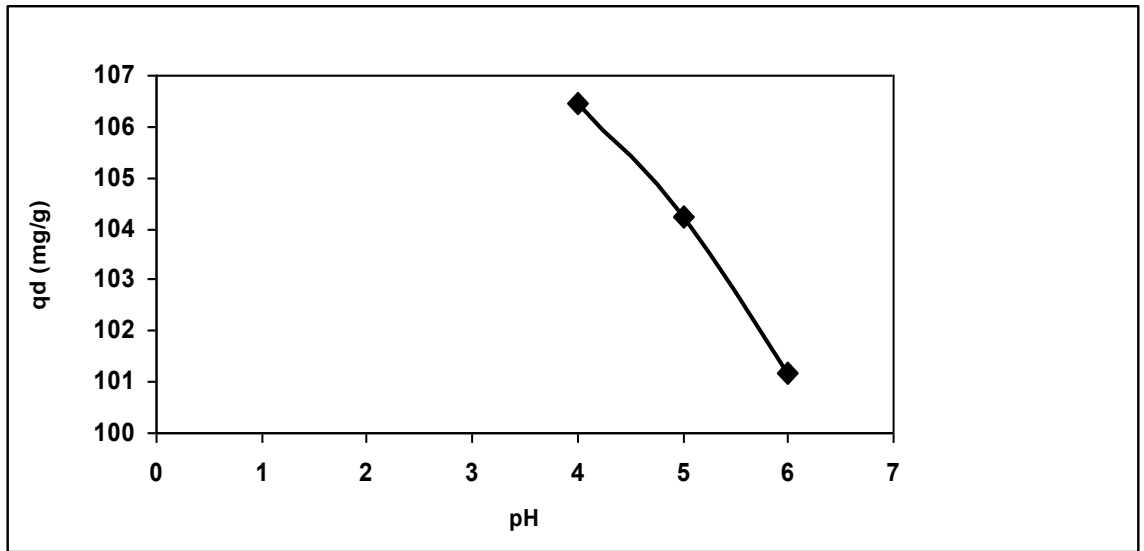
Şekil 5.1.1. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütlede adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X₀: 1 g/L; C₀: 100 mg/L; T: 25 °C)



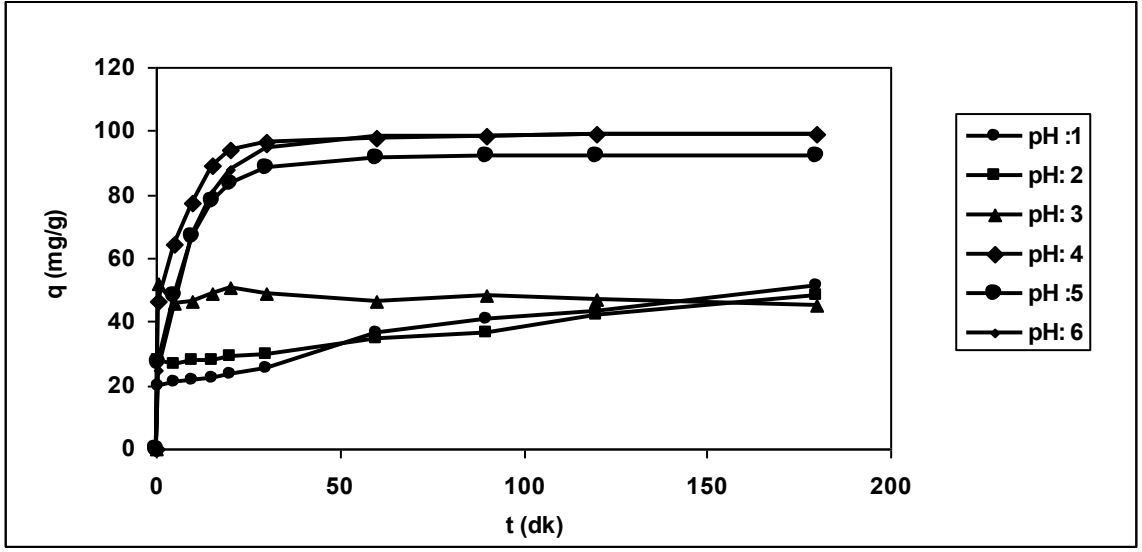
Şekil 5.1.2. Denge anında birim adsorbent kütlede kitosana adsorplanan TB AGLF miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X₀: 1 g/L, C₀: 100 mg/L)



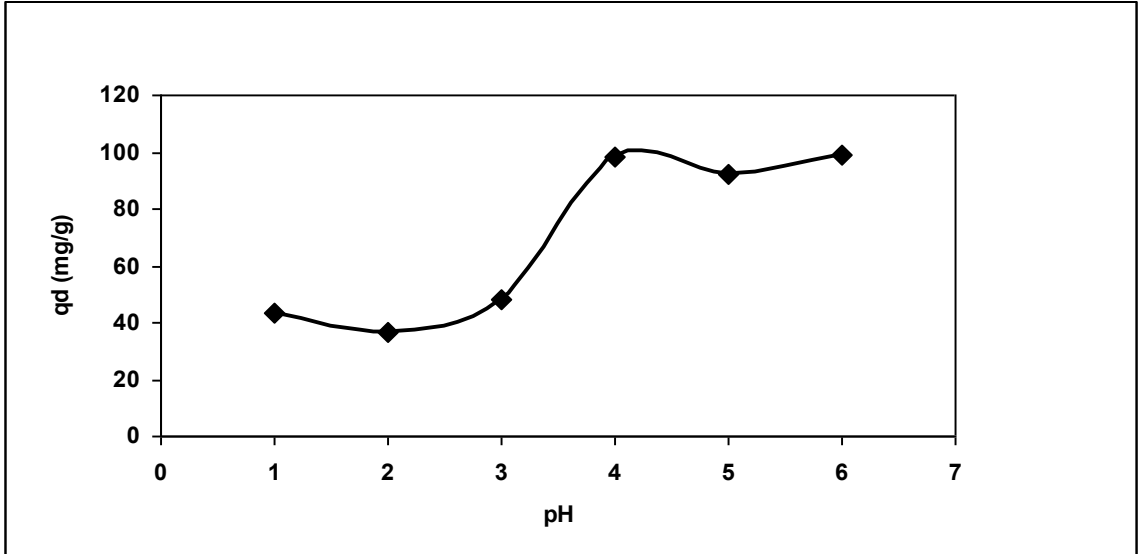
Şekil 5.1.3. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X_0 : 1 g/L; C_0 : 100 mg/L; T: 25 °C)



Şekil 5.1.4. Denge anında birim adsorbent kütleinde kitosana adsorplanan Acid Blue 29 miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L)



Şekil 5.2.5. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde, birim adsorbent kütlede adsorplanan boyarmadde miktarının zamanla değişimi (X₀: 1 g/L; C₀: 100 mg/L; T: 25 °C)



Şekil 5.1.6. Denge anında birim adsorbent kütlede kitosana adsorplanan Procion Blue MX-R miktarlarının başlangıç pH'sı ile değişimi (T: 25 °C, X₀: 1 g/L, C₀: 100 mg/L)

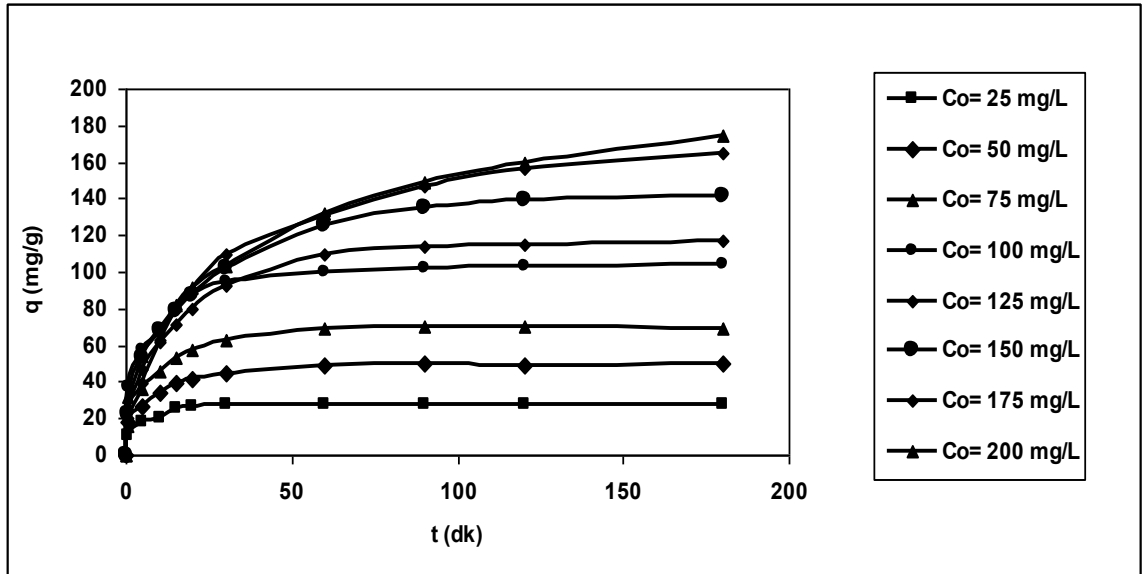
Çizelge 5.1.1. Farklı pH değerlerinde Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri.

pH	Telon Blue AGLF		Acid Blue 29		Procion Blue MX-R	
	q _{den} (mg/g)	% giderim	q _{den} (mg/g)	% giderim	q _{den} (mg/g)	% giderim
1	–	–	–	–	43.45	45.74
2	63.67	68.87	–	–	36.40	41.00
3	39.84	38.15	–	–	48.18	51.05
4	99.52	94.53	99.73	99.45	98.51	99.60
5	93.73	93.17	97.72	99.70	92.12	99.10
6	92.15	94.24	92.45	92.45	98.65	98.80

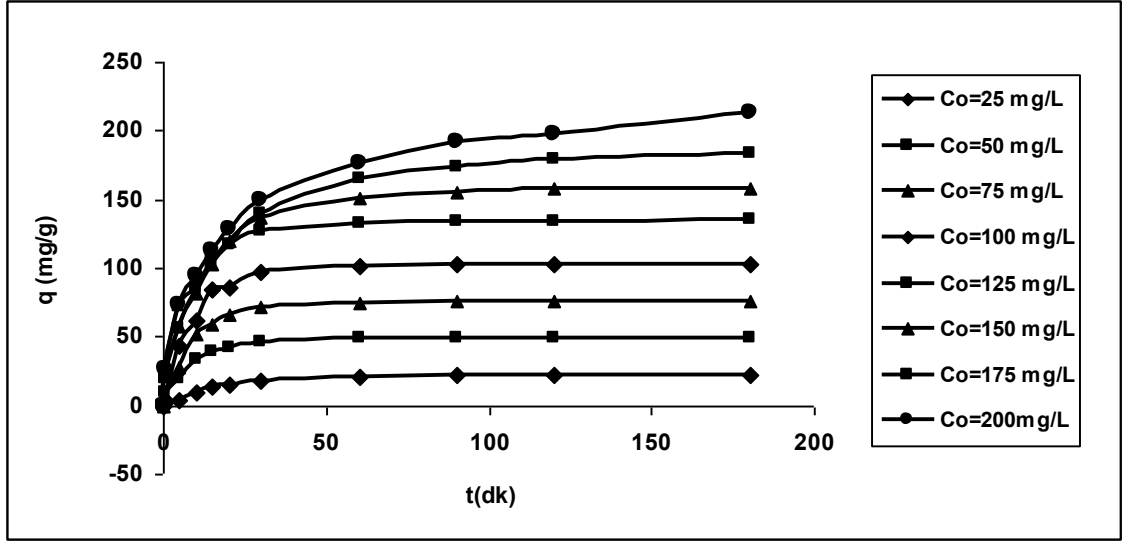
5.1.1.2. Başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklığın etkisi

Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R derişiminin 25-200 mg/L, sıcaklığın ise 25-45 °C aralığında değiştirilmesiyle incelenmiştir. 25 °C sıcaklıkta farklı boya derişimlerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının zamanla derişimi Şekil 5.1.7, 5.1.8 ve 5.1.9’ da, farklı başlangıç Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen başlangıç Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R derişimi ile birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının derişimi ise Şekil 5.1.10, 5.1.11 ve 5.1.12’ de verilmiştir. Çizelge 5.1.2’ de ise farklı sıcaklık ve farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri sunulmuştur. Şekil ve çizelgelerde görüldüğü gibi derişen sıcaklık aralıklarında 200 mg/L başlangıç derişim değerine kadar birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R miktarları sürücü gücün artması ile artmış, daha yüksek

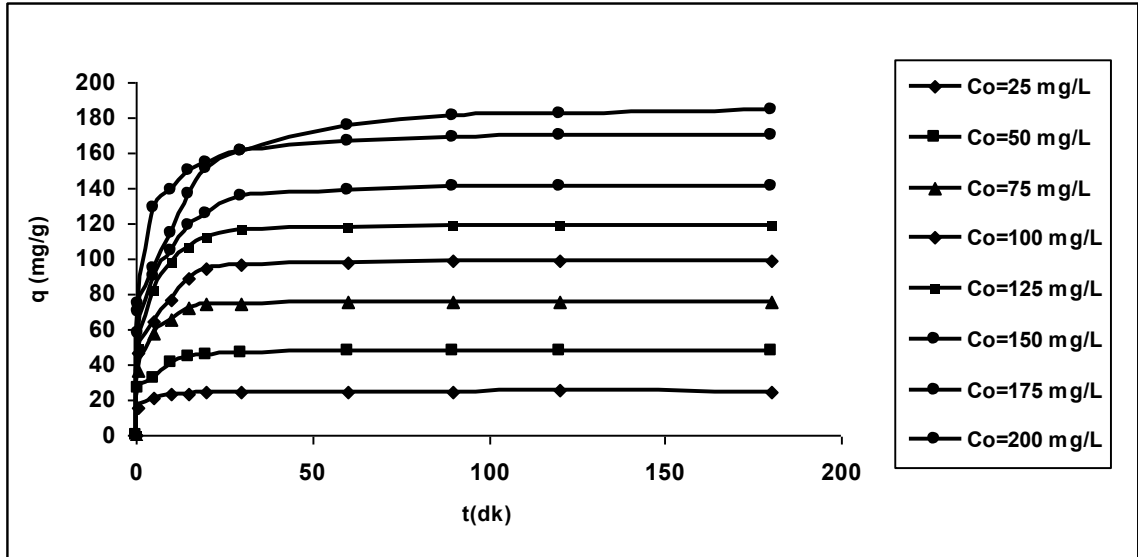
boyarmadde derişimlerinde adsorbentin doygunluğa ulaşması nedeniyle giderimler yaklaşık sabit kalmıştır. Her bir boyarmaddenin giderim değerleri incelendiğinde ise, başlangıç boyarmadde derişimlerinin artışıyla % giderim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 5.1.7, 5.1.8 ve 5.1.9’ dan, Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R’ nin kitosana adsorpsiyonlarının hızlı gerçekleştiği, her üç boya türü için de 15-20. dakikada adsorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Bu durum Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışılan tüm boyarmaddeler için farklı sıcaklıklarda başlangıç boyarmadde derişiminin artışıyla qd ve % giderim değerleri artmıştır. En yüksek qd ve % giderimler çalışılan boyarmaddeler için optimum sıcaklıklarda olduğu gözlenmiştir. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda optimum sıcaklıklar sırasıyla 25 °C; 35 °C ve 35 °C olarak saptanmış; bu sıcaklıklardaki en yüksek qd değerleri sırasıyla 138.88 mg/g; 150.29 mg/g ve 156.71 mg/g, % giderim ise 95.07; 95.33; 99.05 olarak belirlenmiştir. Çalışılan tüm boyalarda optimum sıcaklıklardaki en yüksek giderimin Procion Blue MX-R boyarmaddesinde olduğu tespit edilmiştir.



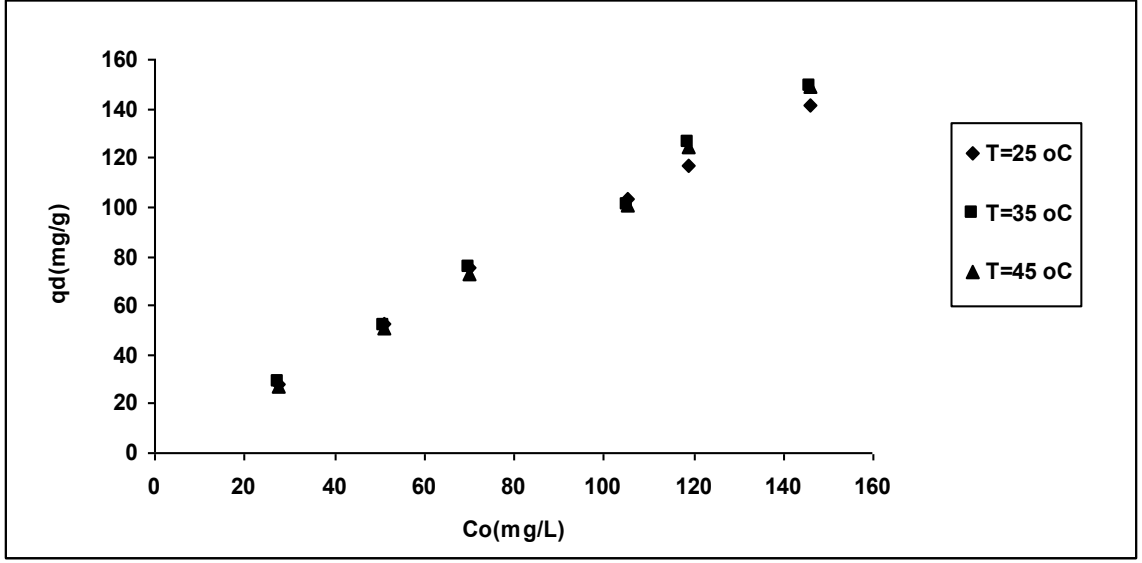
Şekil 5.1.7. Farklı başlangıç derişimlerinde Telon Blue AGLF’ nin kitosan ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH: 4.0, X₀:1 g/L , T: 25 °C)



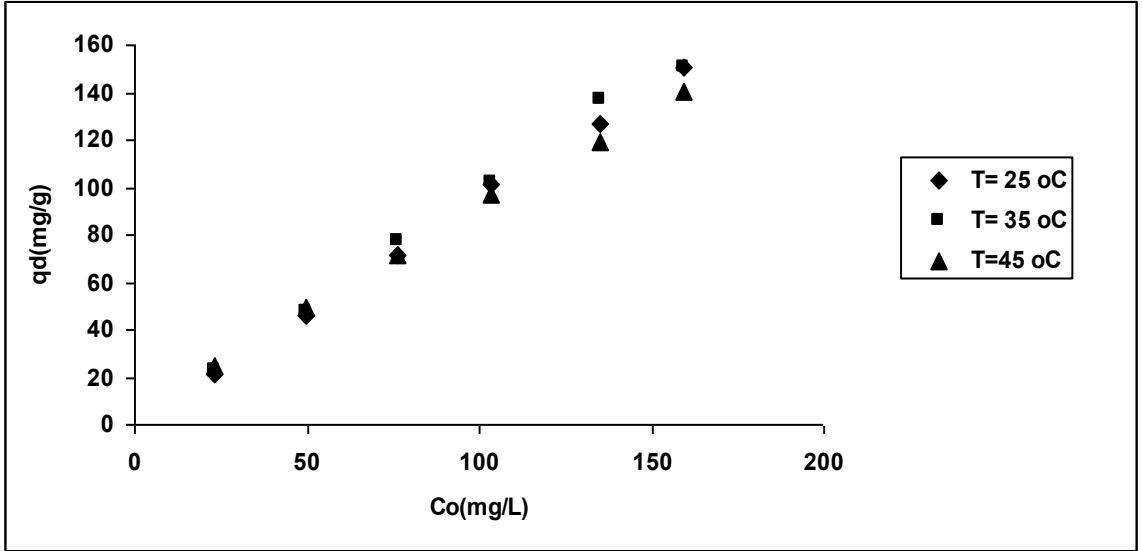
Şekil 5.1.8. Farklı Acid Blue 29 başlangıç derişimlerinde boyanın kitosana adsorpsiyonunun zamanla değişimi (pH:4.0; X_0 :1 g/L; T:25°C)



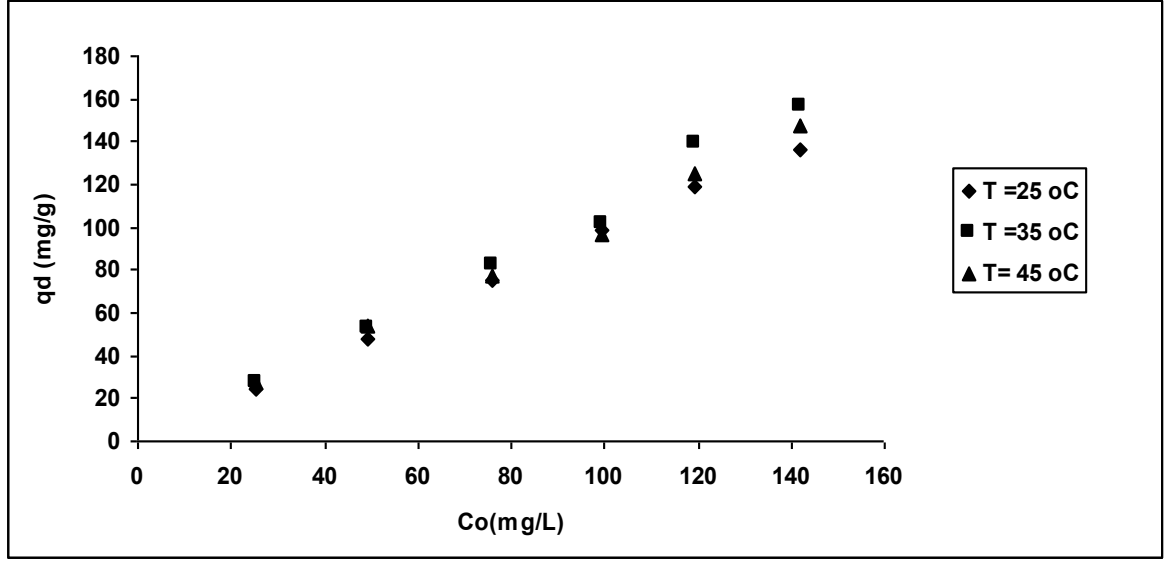
Şekil 5.1.9. Farklı başlangıç derişimlerinde Procion Blue MX-R'nin kitosan ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. (pH: 4.0; X_0 : 1 g/L; T: 25 °C)



Şekil 5.1.10. Farklı sıcaklıklarda Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH: 4; X_o : 1 g/L)



Şekil 5.1.11. Farklı sıcaklıklarda Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH: 4; X_o : 1 g/L)



Şekil 5.1.12. Farklı sıcaklıklarda Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç çözünen derişiminin etkisi (pH: 4.0; Xo: 1 g/L)

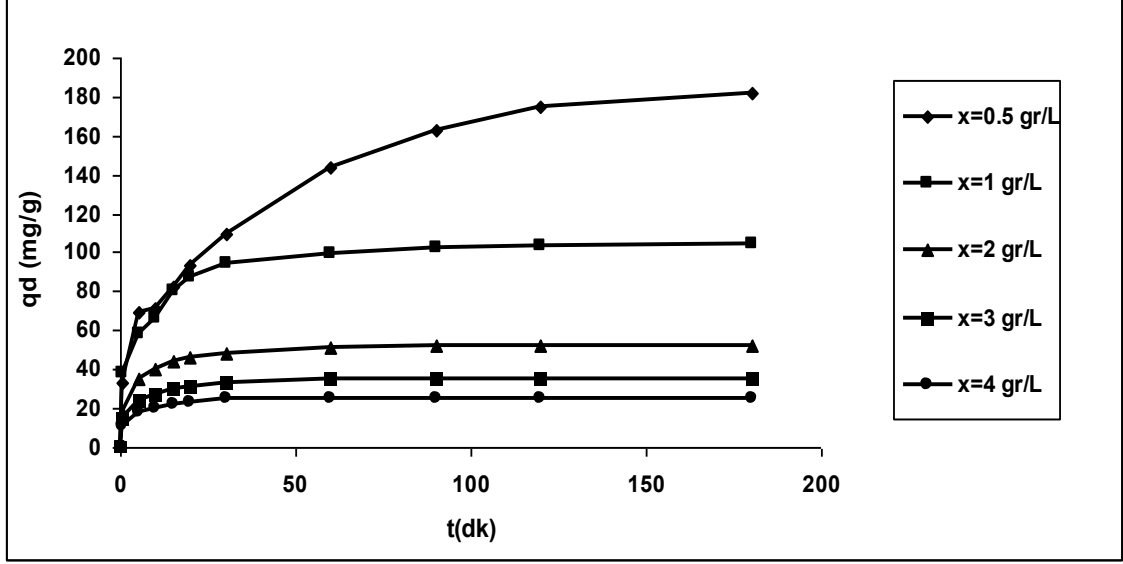
Çizelge 5.1.2. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklık ve farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri

Telon Blue AGLF								
25 °C			35 °C			45 °C		
Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim
27.76	27.68	99.71	29.04	26.32	90.63	27.68	27.04	97.68
51.12	49.44	96.71	52.08	49.36	94.77	51.6	49.84	96.58
70.16	69.52	99.08	76.08	70.80	93.05	74.32	69.12	93.00
105.28	103.68	98.48	101.28	98.80	97.55	103.84	100.48	96.76
118.72	114.64	96.56	129.28	107.52	83.16	127.84	108.00	84.48
146.08	138.88	95.07	154.40	123.84	80.20	152.48	137.28	90.03
Acid Blue 29								
25 °C			35 °C			45 °C		
Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim
23.23	21.47	92.42	23.82	23.23	97.52	26.17	24.7	94.38
49.7	45.88	92.31	48.53	47.64	98.16	51.47	49.11	95.41
76.17	71.47	93.83	78.53	77.06	98.12	77.35	71.47	92.39
103.23	101.47	98.29	105.29	103.82	98.60	103.82	96.76	93.19
135.29	127.05	93.90	142.64	138.82	97.32	137.64	119.11	86.53
159.11	150.88	94.82	157.64	150.29	95.33	159.41	142.06	89.11
Procion Blue MX-R								
25 °C			35 °C			45 °C		
Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim	Co(mg/L)	qd(mg/g)	% giderim
25.37	24.77	97.63	27.61	27.16	98.37	28.06	27.91	99.46
49.1	47.61	96.96	53.43	52.53	98.31	54.77	53.88	98.37
75.97	75.37	99.21	83.13	82.23	98.91	78.21	77.01	98.46
99.4	98.95	99.54	101.94	101.19	99.26	99.1	96.27	97.14
119.4	118.5	99.24	134.62	132.38	98.33	128.65	124.62	96.86
142.09	135.97	95.69	158.21	156.71	99.05	154.92	147.16	94.99

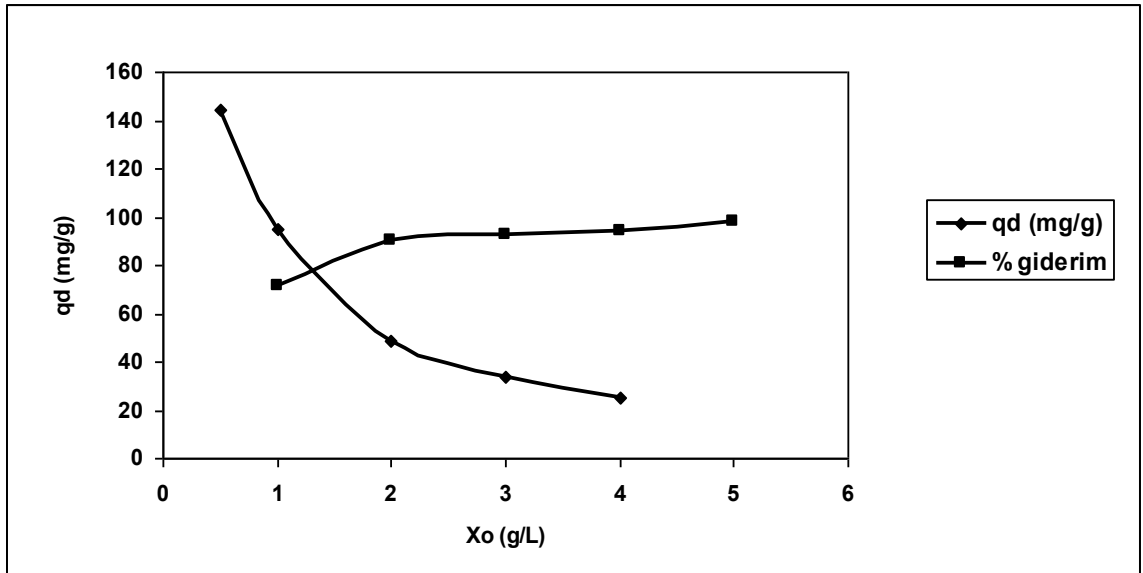
5.1.1.3 Adsorbent derişiminin etkisi

Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin etkisi başlangıç boyarmadde derişimi her üç boyarmadde için 100 mg/L, pH: 4.0 ve T: 25 °Cde; adsorbent derişimlerinin 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g ve 4.0 g değerlerinde değiştirilmesi ile araştırılmıştır. Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R miktarlarının zamanla derişimi sırasıyla Şekil 5.1.13, 5.1.15 ve 5.1.17' de

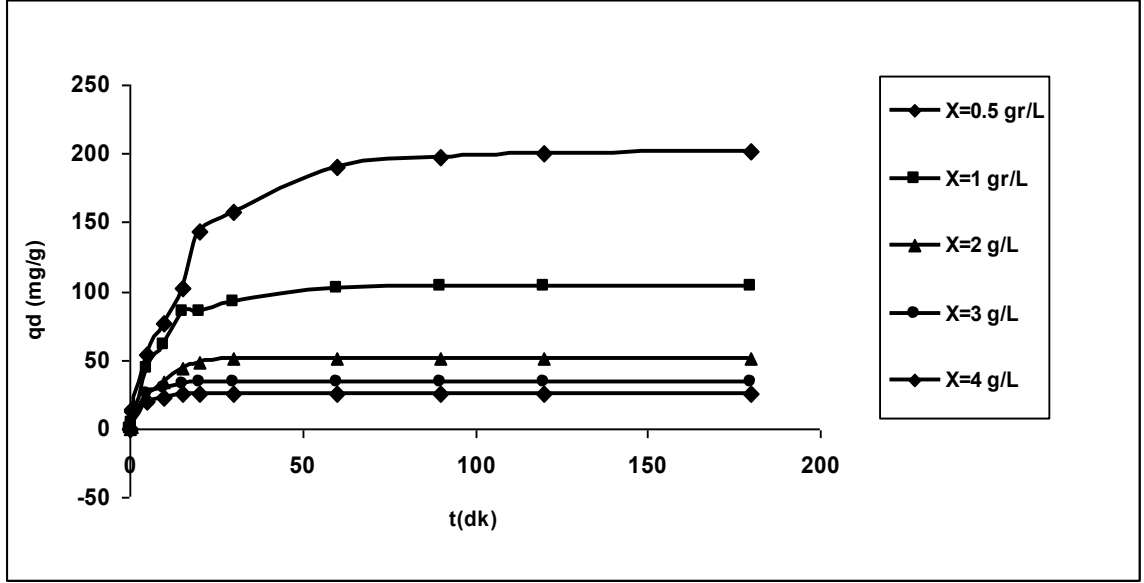
gösterilmiştir. Şekil 5.1.14, 5.1.16 ve 5.1.18’de her bir boyarmadde için denge durumunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının adsorbent derişimi ile değişimi sunulmuştur. Çizelge 5.1.3’te ise her bir boyarmadde için birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarları ve % giderim değerleri yer almaktadır.



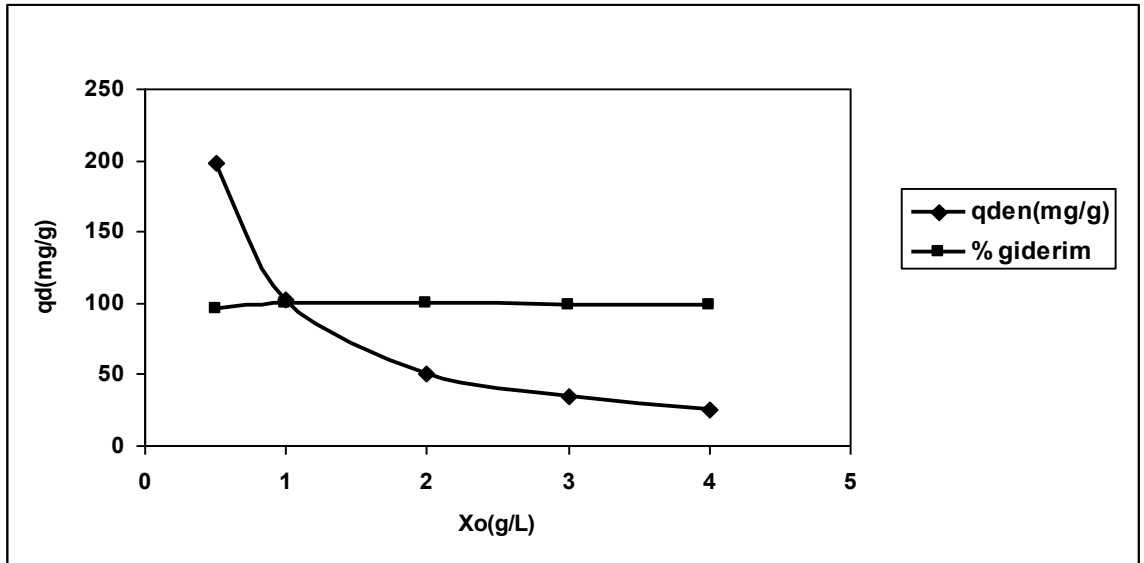
Şekil 5.1.13. Farklı adsorbent derişimlerinde adsorplanan Telon Blue AGLF boyarmadde derişimlerinin zamanla değişimi (pH= 4.0, T= 25 °C, C₀=100 mg/L)



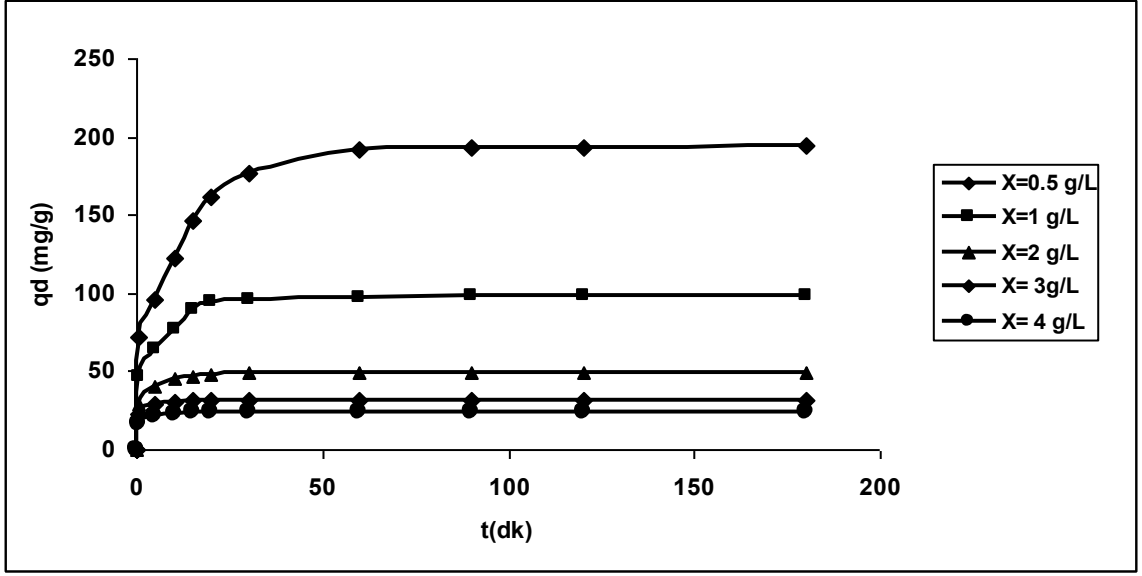
Şekil 5.1.14. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderilen boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25 °C, pH: 4.0, C₀ :100 mg/L)



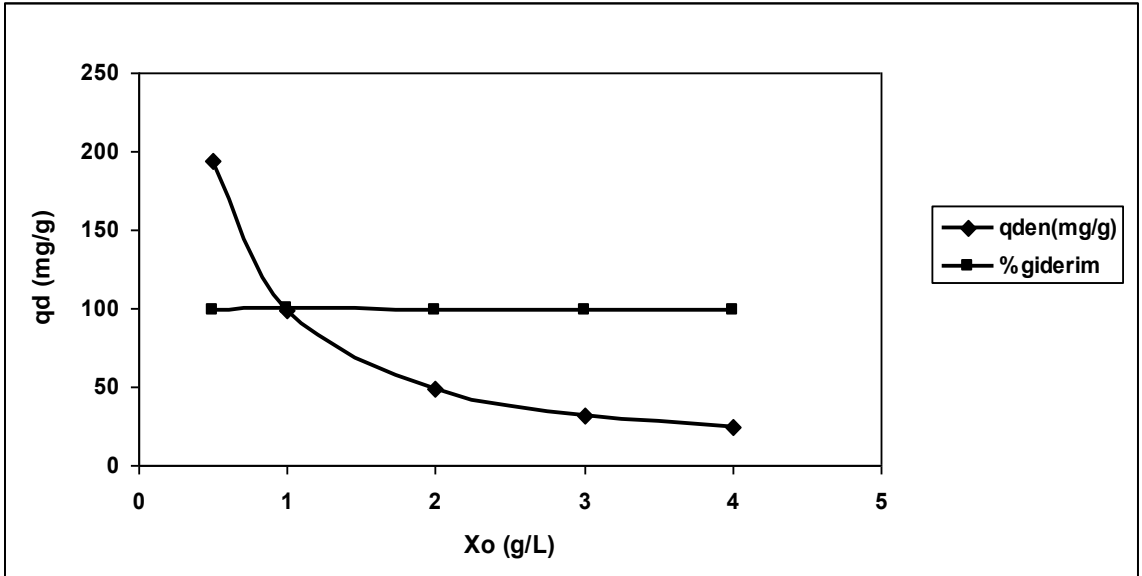
Şekil 5.1.15. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Acid Blue 29 boyarmadde miktarlarının zamanla değişimi (pH: 4.0, T: 25 °C, C₀: 100 mg/L)



Şekil 5.1.16. Acid Blue 29 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25°C, pH: 4.0, C₀: 100 mg/L)



Şekil 5.1.17. Farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Procion Blue MX-R boyarmadde miktarlarının zamanla değişimi (pH: 4.0, T: 25 °C, Co: 100 mg/L)



Şekil 5.1.18. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin adsorpsiyonunda kitosan derişiminin % giderilen boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (T: 25°C, pH: 4.0, Co : 100 mg/L)

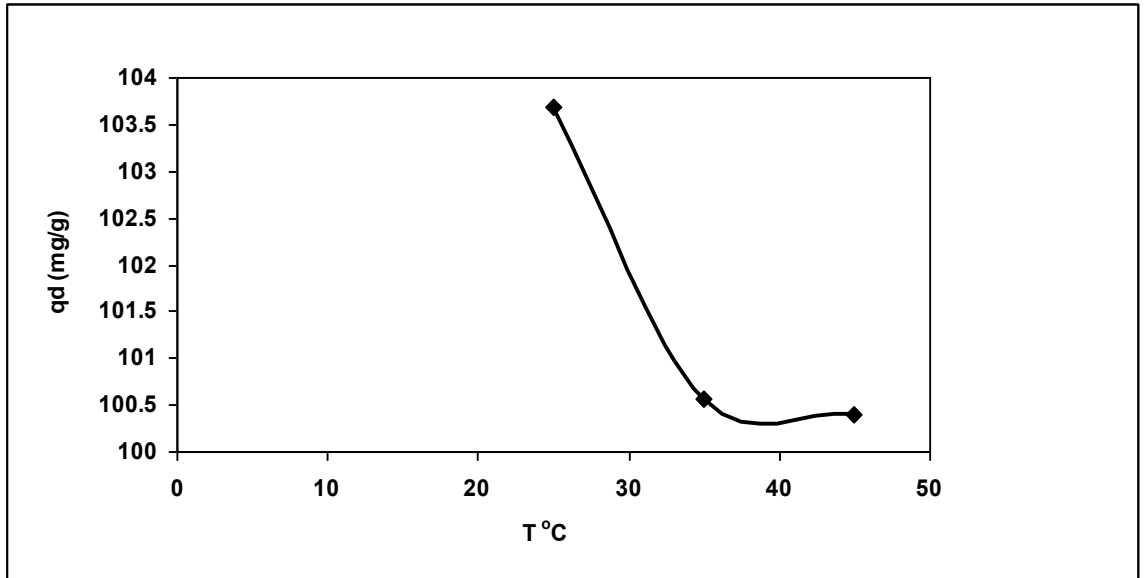
Çizelge 5.1.3. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R'nin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin kitosan derişimi ile değişimi

Boyarmadde Türü	Xo(g/L)	0.5	1	2	3	4
Telon Blue AGLF	qd (mg/g)	144.16	94.88	48.4	33.41	25.02
	% giderim	71.05	90.12	92.8	94.35	97.88
Acid Blue 29	qd (mg/g)	197.64	102.94	51.03	34.41	25.66
	% giderim	96.01	99.71	99.42	98.32	98.04
Procion Blue MX-R	qd (mg/g)	193.43	98.95	49.32	31.94	24.47
	% giderim	98.78	99.55	99.09	98.9	99.24

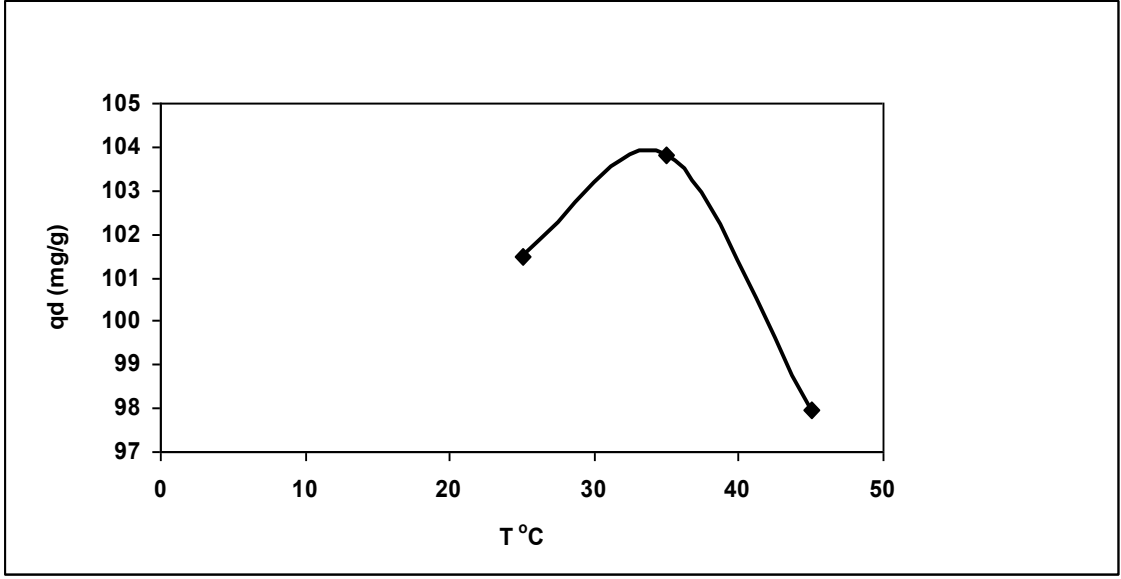
Çizelge 5.1.3' te adsorbent derişiminin 0.5 g/L'den 4 g/L' ye artması ile % giderilen TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R'nin arttığı, fakat birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyarmadde miktarlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Birim adsorbent kütlelerinde giderilen TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R miktarları sırayla 1 g/L adsorbent derişiminde, TB AGLF için 94.88 mg/g dan, 4 g/L adsorbent derişiminde 25.02 mg/g'a, AB 29 için 102.94 mg/g dan, 25.66 mg/g'a ve PB MX-R için 98.95 mg/g dan, 24.47 mg/g'a azalmıştır. Düşük adsorbent derişimlerinde adsorbent daha verimli kullanılmıştır. Yüksek adsorbent derişimlerinde topaklaşma nedeniyle etkin yüzey alanındaki azalma, adsorbentin tam kapasiteyle kullanılamaması sonucunu ortaya çıkarmış olabilir. TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda optimum adsorbent derişimi 0.5 g/L olarak bulunmuştur.

5.1.1.4. Sıcaklığın etkisi

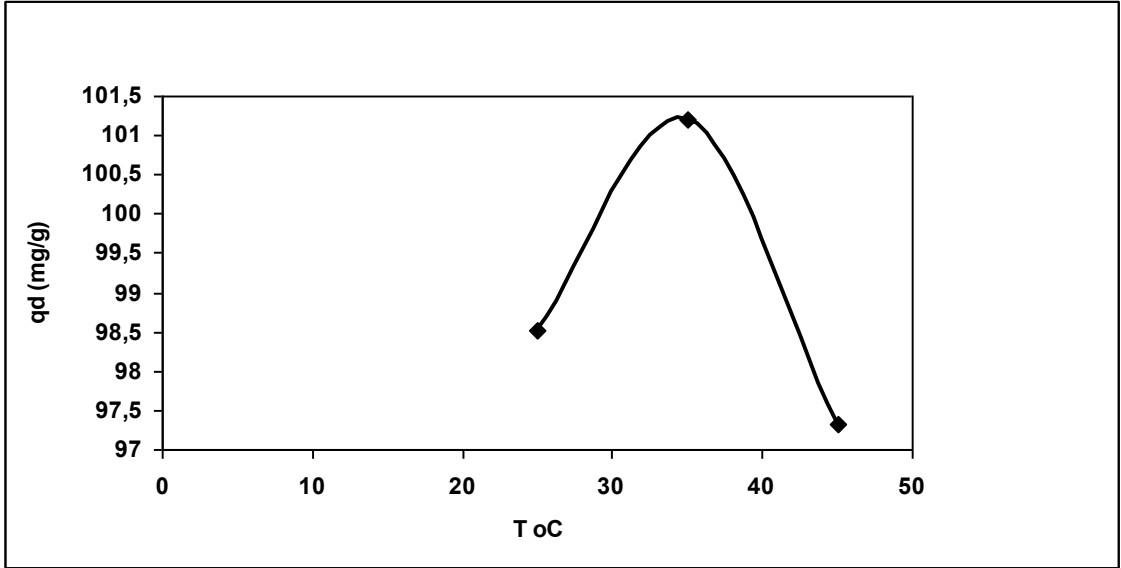
Adsorpsiyonda sıcaklık etkisi adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi açısından önemli bir parametredir. Kitosana; TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi, pH 4.0'te 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, sıcaklık 25-45 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. En yüksek giderim TB AGLF için T: 25 °C, AB 29 için T: 35 °C ve PB MX-R için T: 35 °C'de elde edilmiştir (Şekil 5.1.19, 5.1.20 ve 5.1.21). Sıcaklık arttırıldığında yüzey özelliklerinin değişmesine bağlı olarak dengede adsorplanan madde miktarında azalma gözlenmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 45°C'ye çıkarılması ile adsorplanan madde miktarlarının azalması TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunun egzotermik olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun azalması adsorbentin iç yapısındaki bağlanmaları engelleyecek bazı yapısal bozunmaların gerçekleştiğini düşündürebilir. Çizelge 5.1.4' e göre dengede adsorplanan madde miktarı ve giderim yüzdeleri sırasıyla 25 °C TB AGLF için 103.68 mg/g- % 98.5, 35 °C AB 29 için 103.823 mg/g -% 99.27 ve 35 °C PB MX-R için 101.2 mg/g-% 99.27 ile en yüksek değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 5.1.19. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH= 4.0, X₀=1.0 g/L , C₀=100 mg/L)



Şekil 5.1.20. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (pH: 4.0, X_0 : 1.0 g/L , C_0 : 100 mg/L)



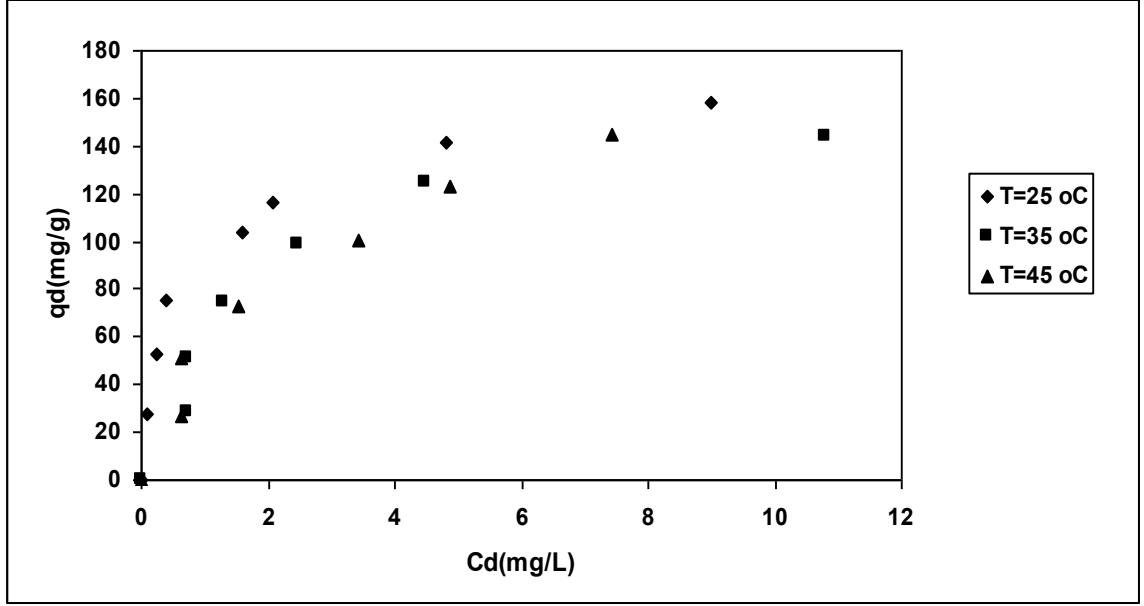
Şekil 5.1.21. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH: 4.0, X_0 : 1.0 g/L , C_0 : 100 mg/L)

Çizelge 5.1.4. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin sıcaklık ile değişimi (pH: 4.0, C₀: 100 mg/L, X₀: 1g/L)

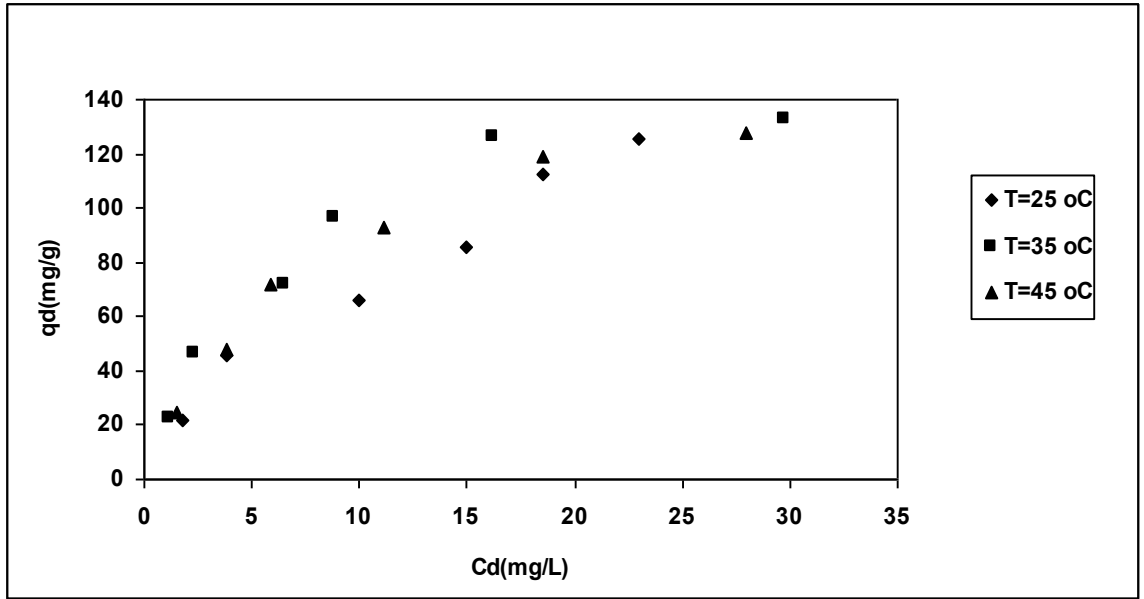
Boyarmadde Türü	T °C	25	30	35	40	45
Telon Blue AGLF	qd(mg/g)	98.25	96.83	98.16	96.31	97.34
	% giderim	98.48	97.79	99.29	96.62	97.15
Acid Blue 29	qd(mg/g)	98.29	98.53	98.65	96.33	97.94
	% giderim	98.46	99.16	98.04	96.04	94.33
Procion Blue MX-R	qd(mg/g)	98.51	98.20	99.12	98.81	97.31
	% giderim	99.55	99.24	99.27	98.80	97.13

5.1.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

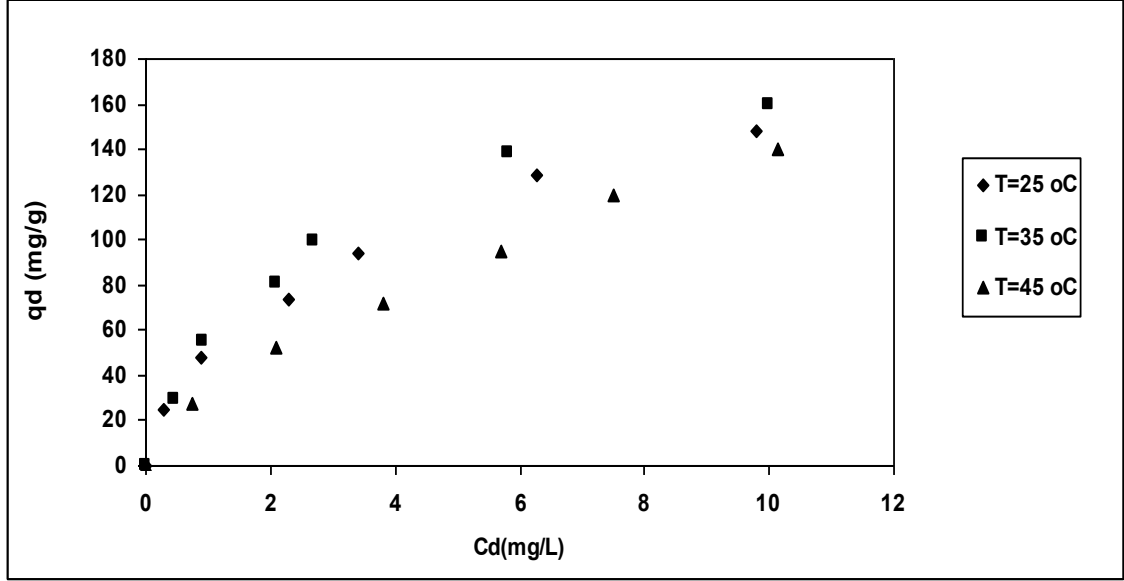
Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyarmadde miktarıyla (qd) çözeltilde adsorplanmadan kalan boyarmadde miktarı arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Her bir boyarmadde için modellere ait adsorpsiyon sabitleri farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel qd ve Cd değerleri kullanılarak Microsoft Excel programı yardımı ile regresyon katsayıları ile birlikte bulunmuştur. 25°C, 35°C, ve 45 °C sıcaklık değerleri için elde edilen deneysel denge izotermleri, Şekil 5.1.22, Şekil 5.1.23 ve Şekil 5.1.24' te sunulmuştur.



Şekil 5.1.22. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0, C_0 : 100 mg/L)



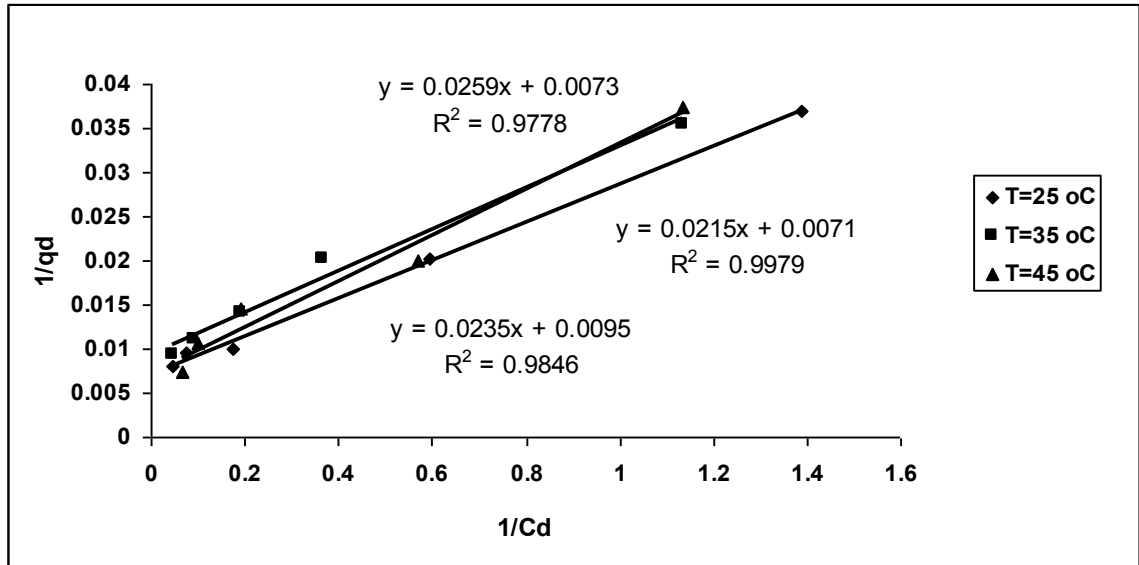
Şekil 5.1.23. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0, C_0 : 100 mg/L)



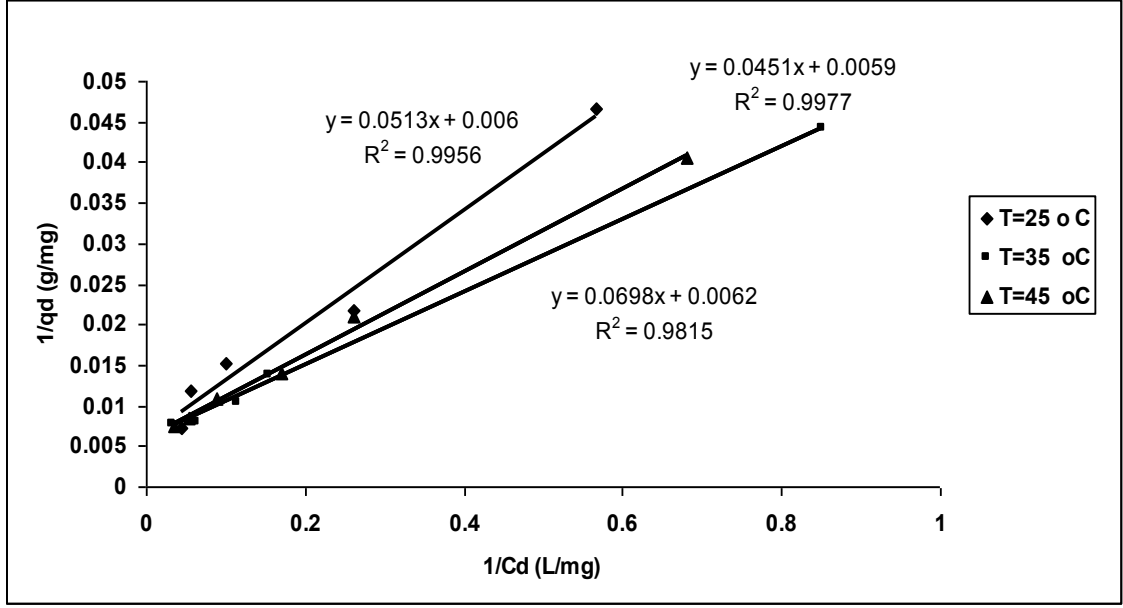
Şekil 5.1.24. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge izotermi (X₀: 1 g/L, pH: 4.0, C₀: 100 mg/L)

5.1.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

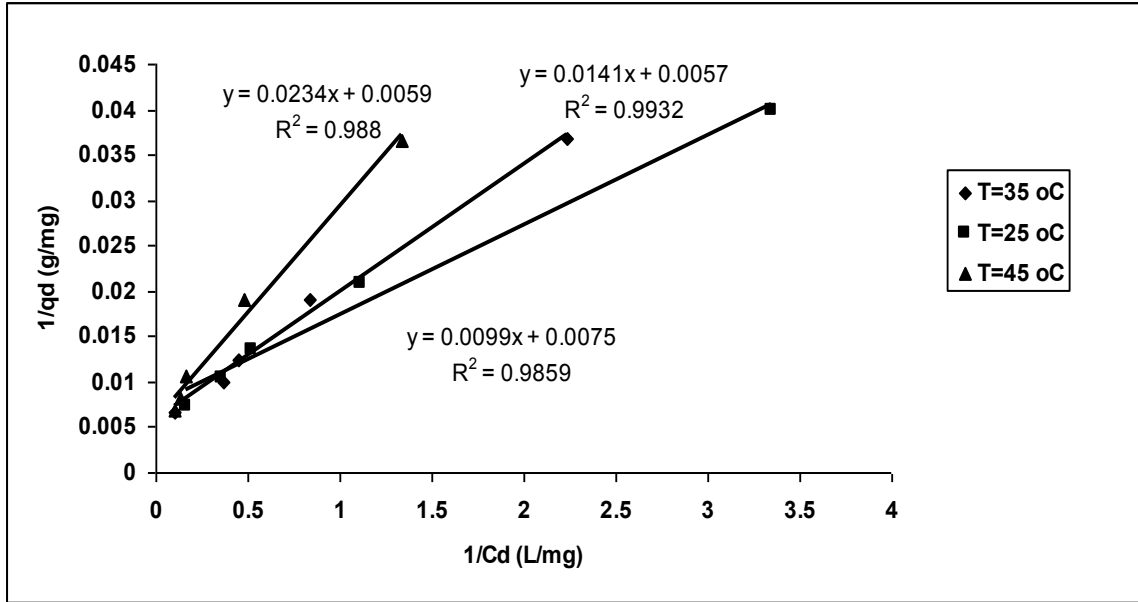
TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddeleri için pH: 4.0' te ve farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 5.1.25, 5.1.26 ve 5.1.27' de, tüm boyarmaddeler için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.1.5'te verilmiştir.



Şekil 5.1.25. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X₀: 1 g/L, pH: 4.0)



Şekil 5.1.26. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)



Şekil 5.1.27. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Langmuir izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)

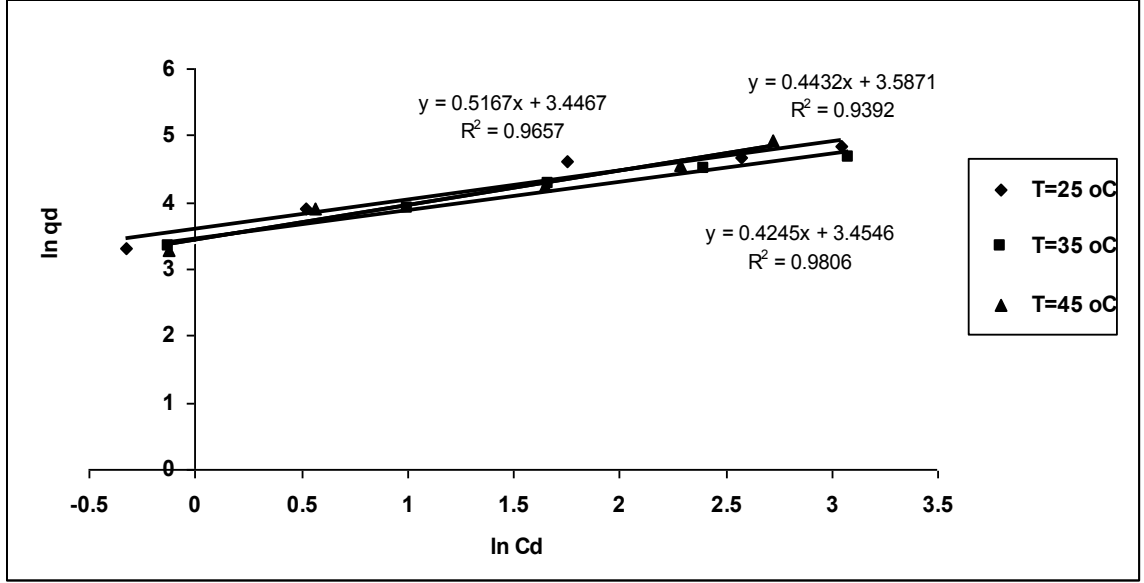
Çizelge 5.1.5. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri (pH: 4.0, Xo: 1 g/L, Co: 100 mg/L)

Boyarmadde Türü	Langmuir İzotermi			
	T °C	Q ^o (mg/g)	b(L/g)	R ²
Telon Blue AGLF	25	140.84	0.33	0.991
	35	105.26	0.40	0.982
	45	136.98	0.28	0.973
Acid Blue 29	25	161.30	0.08	0.982
	35	169.50	0.13	0.997
	45	166.50	0.11	0.995
Procion Blue MX-R	25	113.33	0.70	0.985
	35	175.44	0.36	0.993
	45	166.66	0.17	0.988

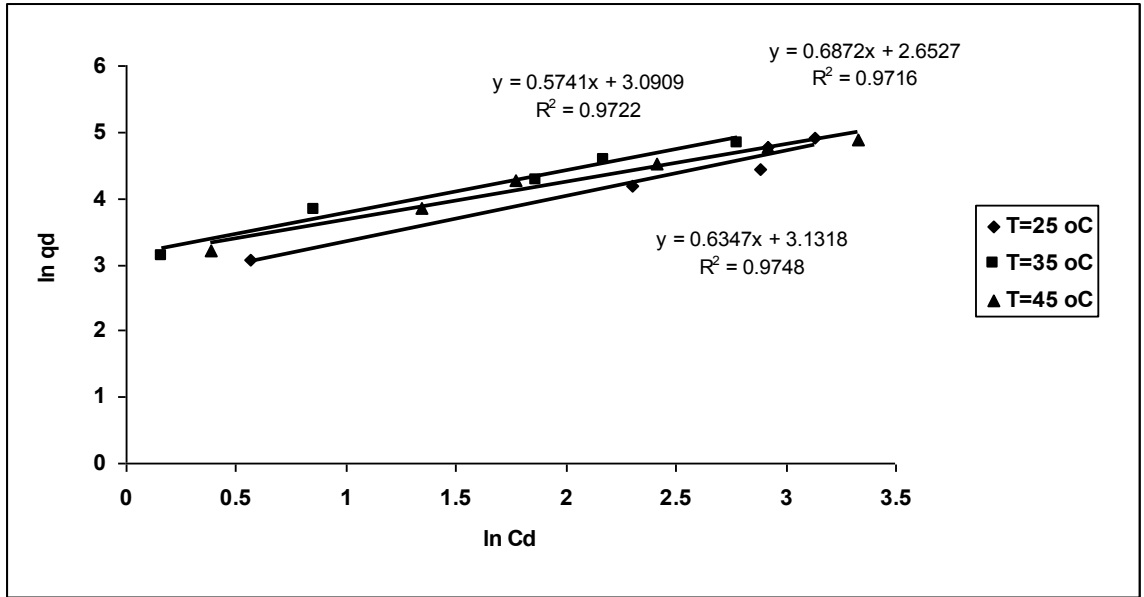
Çizelge 5.1.5’ te Q^o değeri adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (175.44 mg/g) Procion Blue MX-R boyarmaddesi ile 35 °C’ de ulaşılmıştır.

5.1.2.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

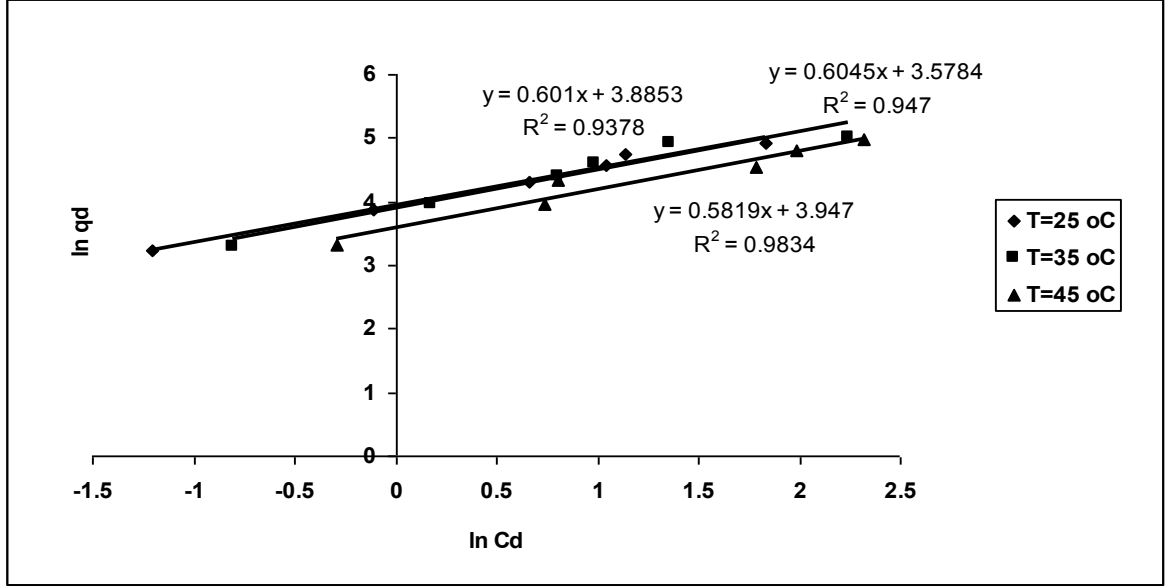
TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddeleri için pH: 4’ te ve farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 5.1.28, 5.1.29 ve 5.1.30’ da, tüm boyarmaddeler için farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izoterm modeli sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 5.1.6’ da verilmiştir.



Şekil 5.1.28. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)



Şekil 5.1.29. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda doğrusal Freundlich izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)



Şekil 5.1.30. Procion Blue MX-R boyarmaddesi için doğrusal Freundlich izotermi (X_0 : 1 g/L, pH: 4.0)

Çizelge 5.1.6. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri (pH: 4.0, X_0 : 1 g/L, C_0 : 100 mg/L)

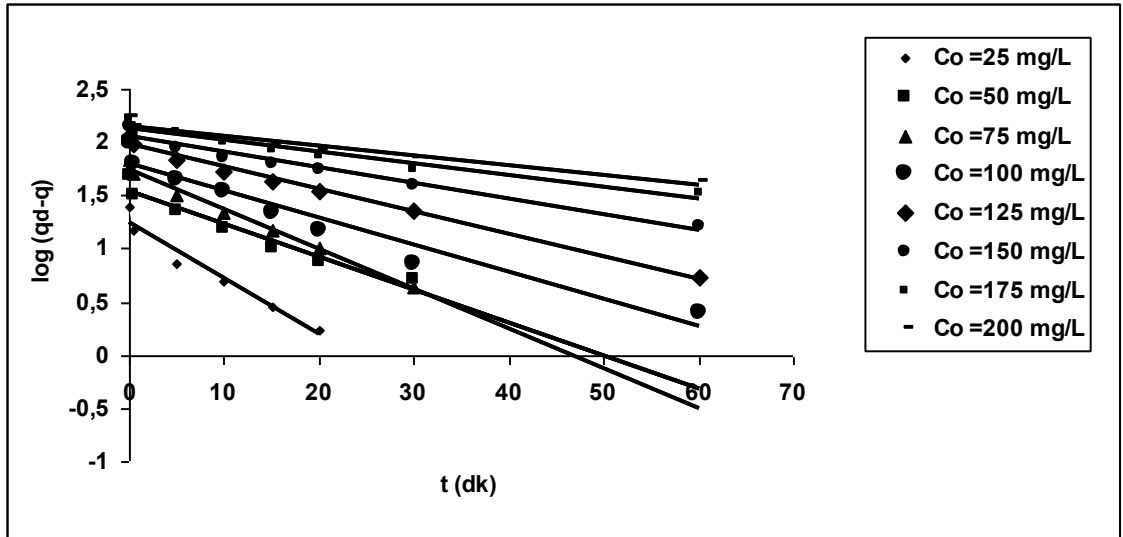
Boyarmadde Türü	Freundlich İzotermi			
	T °C	K_F	n_f	R^2
Telon Blue AGLF	25	36.13	2.25	0.941
	35	31.64	2.35	0.98
	45	31.4	1.94	0.963
Acid Blue 29	25	14.18	1.47	0.972
	35	22.92	1.58	0.975
	45	21.97	1.75	0.972
Procion Blue MX-R	25	52	2.04	0.944
	35	48.4	1.66	0.953
	45	38.1	1.62	0.912

Çizelgede görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesine K_F : 52, Procion Blue MX-R boyarmaddesinde 25 °C’ de ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine n_f : 2.35, Telon Blue AGLF boyarmaddesinde 35 °C’ de ulaşılmıştır. Çizelge 5.1.5 ve 5.1.6’ dan anlaşılacağı gibi üç farklı boyarmaddeyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında denge verileri her iki adsorpsiyon modeline uyum sağlamakla birlikte, en iyi uyumun en yüksek regresyon katsayılarının elde edildiği Langmuir izoterm modelinde gerçekleştiği gözlenmiştir.

5.1.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

5.1.3.1. Yalancı (Pseudo) birinci mertebeye kinetik model

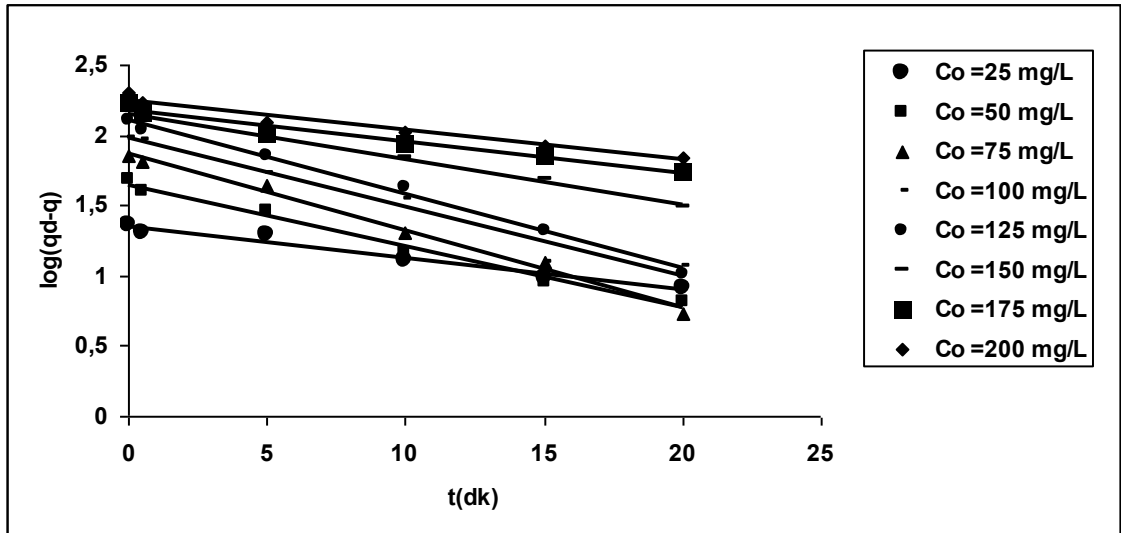
Yalancı-birinci mertebeye Lagergren eşitliği kullanılarak TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun bu kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t' ye karşı çizilen $\log(q_d - q)$ grafiklerinden birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$), R^2 ve q_d değerleri farklı başlangıç TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmadde derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda bulunmuştur. Her üç boyarmadde için elde edilen doğrular Şekil 5.1.31, 5.1.32, 5.1.33. ve Çizelge 5.1.7, 5.1.8, 5.1.9’ da belirtilen çalışma aralıklarında verilmiştir.



Şekil 5.1.31. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebeye kinetik model grafiği (pH: 4; X_0 : 1g/L; T: 25 °C)

Çizelge 5.1.7. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Telon Blue AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebe kinetik model adsorpsiyon sabitleri

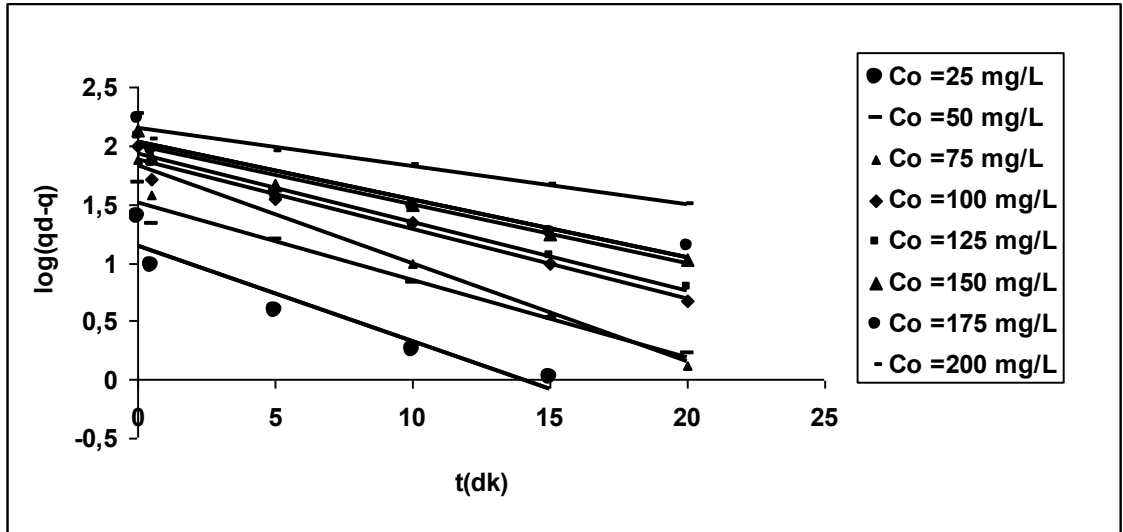
Co(mg/L)	q _d (mg/g)	k _{1,ad} (g/mg.dk)	q _{d,teo} (mg/g)	R ²
25	25.12	0.0527	20.16	0.954
50	49.44	0.0381	31.96	0.941
75	67.52	0.0374	38.69	0.987
100	102.08	0.0256	56.81	0.94
125	114.64	0.0212	57.95	0.991
150	141.28	0.0147	68.78	0.972
175	164.48	0.0112	76.96	0.951
200	174.88	0.0091	81.49	0.936



Şekil 5.1.32. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı AB 29 derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebe kinetik model grafiği (pH: 4; Xo: 1g/L; T: 25°C)

Çizelge 5.1.8. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Acid Blue 29 derişimlerinde elde edilen yalancı birinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri

Co(mg/L)	q _{d,den} (mg/g)	k _{1,ad} (g/mg.dk)	q _{d,teo} (mg/g)	R ²
25	22.94	0.055	17.01	0.969
50	48.53	0.0525	29.48	0.987
75	71.47	0.0498	38.24	0.991
100	97.06	0.0438	48.87	0.961
125	127.06	0.0325	60.50	0.993
150	150.88	0.0227	70.11	0.993
175	173.23	0.0224	79.39	0.955
200	198.23	0.0215	88.10	0.967



Şekil 5.1.33. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı PB MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı birinci merteye kinetik model grafiği (pH: 4; Xo: 1g/L; T: 25 °C)

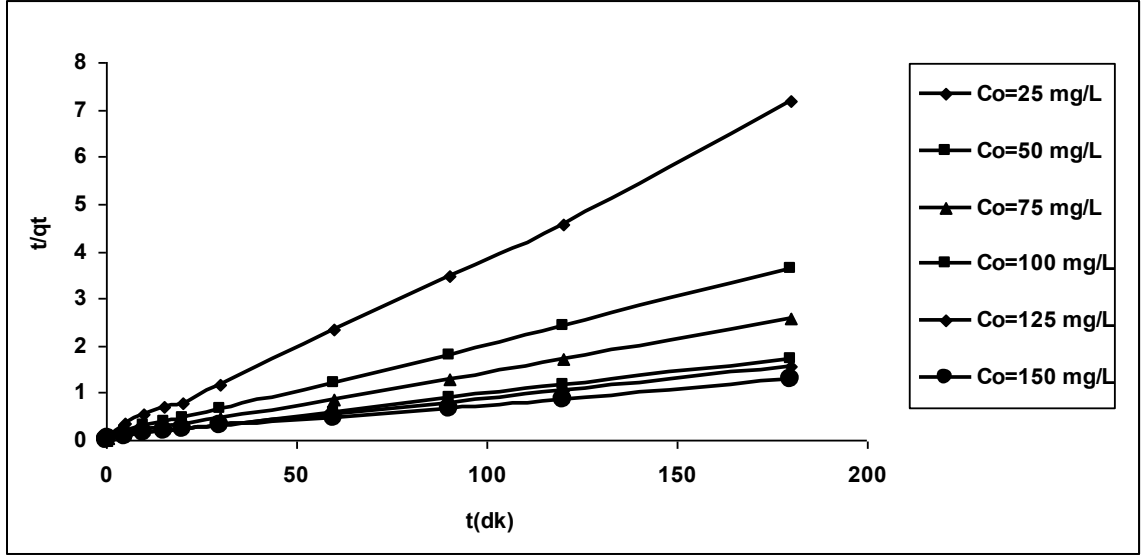
Çizelge 5.1.9. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı Procion Blue MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı birinci mertebeye kinetik model adsorpsiyon sabitleri

Co (mg/L)	q _{d,den} (mg/g)	k _{1,ad} (g/mg.dk)	q _{d,teo} (mg/g)	R ²
25	24.77	0.0821	21.57	0.906
50	47.61	0.0661	31.48	0.964
75	75.37	0.0835	41.20	0.962
100	98.95	0.0589	52.80	0.970
125	118.51	0.0589	61.21	0.972
150	135.97	0.050	68.08	0.962
175	168.51	0.049	83.17	0.901
200	182.38	0.0331	84.82	0.944

Çizelgelerden her üç boyarmadde için başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça optimum sıcaklık koşullarında k_{1,ad} değerlerinin azaldığı, q_d değerlerinin arttığı görülmektedir. Çalışılan tüm parametreler için yalancı birinci mertebeye kinetik modelin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen q_{d,den}(mg/g) ve q_{d,teo}(mg/g) değerlerinin birbirine çok uzak çıkması sistemin bu modele uygun olmadığını göstermektedir.

5.1.3.2. Yalancı(Pseudo) ikinci mertebeye kinetik model

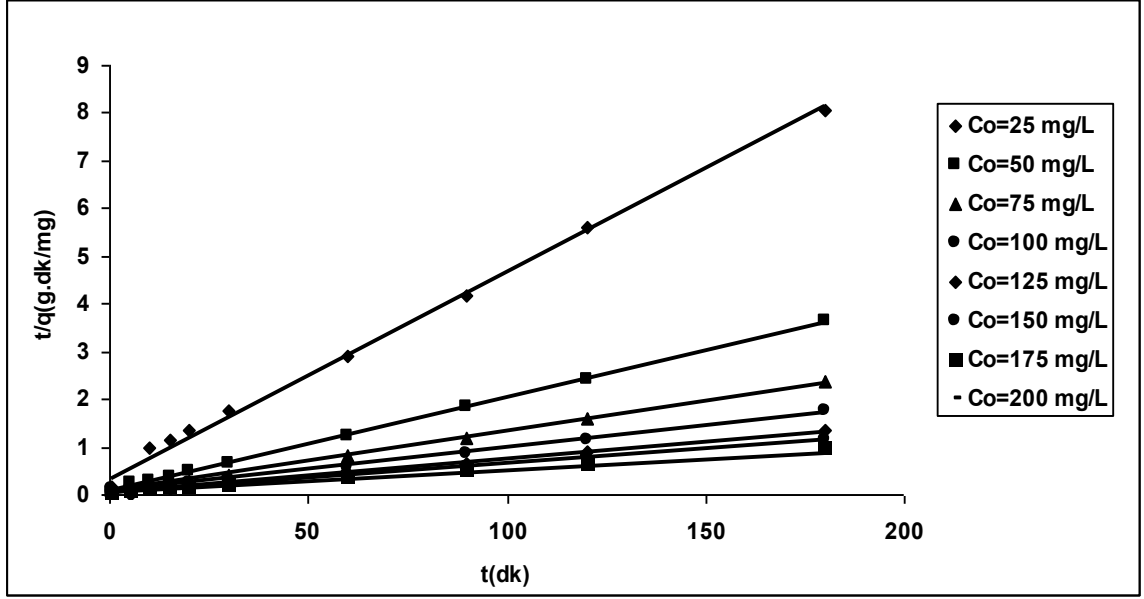
TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebeye kinetik modele uygunluğunu araştırmak amacıyla her bir boyarmadde için bulunan optimum sıcaklıklardaki t' ye karşı çizilen t/q_t grafiklerinden; sırasıyla Şekil 5.1.34, 5.1.35 ve 5.1.36' da sunulmuştur. Çalışılan bütün derişim ve sıcaklıklarda bulunan yalancı ikinci mertebeye hız sabitleri ve hesaplanan denge değerleri (elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından) korelasyon katsayılarıyla beraber Çizelge 5.1.10, 5.1.11 ve 5.1.12' de verilmiştir. Çizelgelerden bütün boyarmaddeler için başlangıç boyarmadde derişiminin artmasıyla k_{2,ad} değerlerinin azaldığı, q_d değerlerinin ise derişimle arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1.34. Telen Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model grafiği (pH: 4; Xo: 1g/L; T: 25 °C

Çizelge 5.1.10. TB AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı TB AGLF derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri

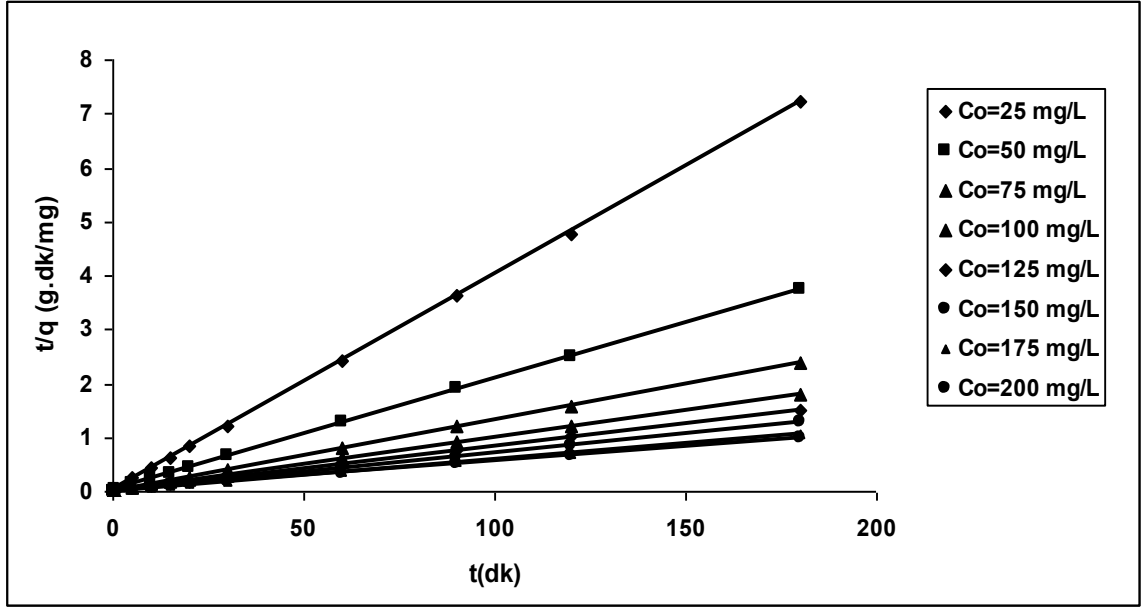
Co(mg/L)	qd,den(mg/g)	k _{2,ad} (g/mg.dk)	qd,teo(mg/g)	R ²
25	25.12	0.0293	25.75	0.998
50	49.44	0.0081	50.66	0.999
75	67.52	0.0061	71.48	0.998
100	102.08	0.0016	106.4	0.999
125	114.64	0.0012	121.9	0.996
150	141.28	0.0008	147.49	0.994
175	164.48	0.0044	172.5	0.987
200	174.88	0.0041	179.76	0.982



Şekil 5.1.35. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı AB 29 derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model grafiği (pH: 4; Xo:1 g/L; T: 35 °C)

Çizelge 5.1.11. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı AB 29 derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci mertbe kinetik model adsorpsiyon sabitleri

Co (mg/L)	$q_{d,den}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g/mg.dk)	$q_{d,teo}$ (mg/g)	R^2
25	22.94	0.006	23.04	0.992
50	48.53	0.0051	51.02	0.999
75	71.47	0.00298	78.74	0.999
100	97.06	0.0016	108.70	0.996
125	127.06	0.00195	138.81	0.999
150	150.88	0.001	166.66	0.997
175	173.24	0.00063	192.30	0.998
200	198.23	0.00045	222.22	0.995



Şekil 5.1.36. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı PB MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model grafiği (pH: 4; Xo:1g/L; T: 35 °C)

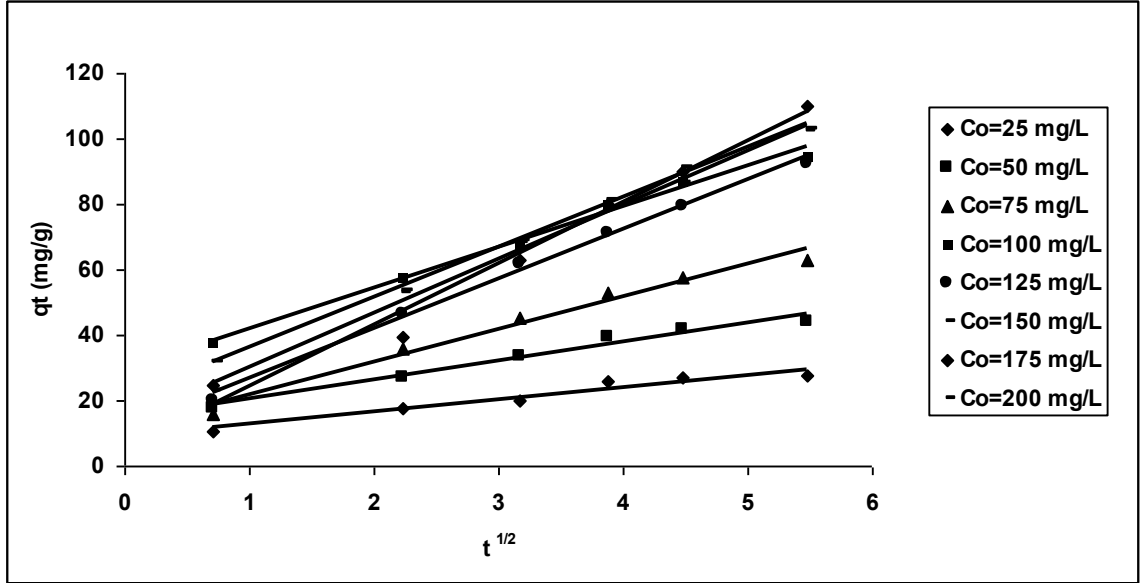
Çizelge 5.1.12. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı PB MX-R derişimlerinde elde edilen yalancı ikinci merteye kinetik model adsorpsiyon sabitleri

Co (mg/L)	q _{d,den} (mg/g)	k _{2,ad} (g/mg.dk)	q _{d,teo} (mg/g)	R ²
25	24.77	1.75	25.00	1.00
50	47.61	0.81	48.54	0.990
75	75.37	1.30	75.75	0.990
100	98.95	0.69	100.00	0.999
125	118.50	0.77	120.48	0.999
150	135.97	0.51	142.85	0.999
175	168.50	0.65	172.41	0.999
200	182.38	0.26	189.00	0.998

Yukarıdaki verilere göre TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda tüm korelasyon katsayılarının 0.99' dan büyük olması, deneysel ve teorik q değerlerinin birbirine çok yakın çıkmasından dolayı adsorpsiyon kinetiğinin Yalancı ikinci mertebeden kinetik modele oldukça iyi uyduğunu göstermektedir.

5.1.4. Weber-Morris Modeli (Tanecik İçi Difüzyon)

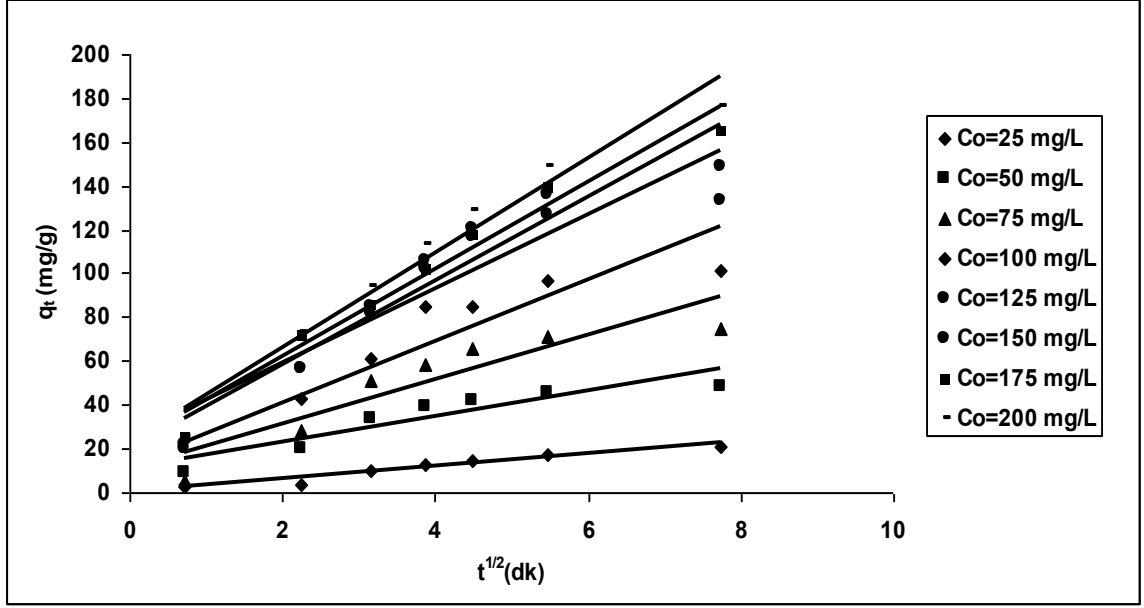
Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları, $t^{1/2}$ ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Weber-Morris modeli TB AGLF için 25 °C, AB 29 için 35 °C, PB MX-R için 35 °C adsorbent derişimi 1 g/L, pH :4.0 ve farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen $t^{1/2}$ ye karşı q_t grafiklerinin (Şekil 5.1.37, 5.1.38 ve 5.1.39) eğim değerlerinden hesaplanan Weber-Morris hız sabitleri lineer regrasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 5.1.13, 5.1.14 ve 5.1.15' te sunulmuştur. Weber-Morris modeline göre oluşturulan doğruların orjinden geçmemesi tanecik içi difüzyonun proses için hız sınırlayıcı basamak olduğu anlamındadır [40]. Şekil 5.1.37, 5.1.38 ve 5.1.39' e göre elde edilen doğrular orijinden geçmemiş ve kayma değerlerinin olduğu gözlenmiştir. Bunun anlamı TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonun da etkin olduğudur. Çizelge 5.1.13, 5.1.14 ve 5.1.15' e göre genel olarak tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile 200 mg/L başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki adsorbsiyon bölgelerine ilerlemesiyle azalır bu da tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1.37. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (Xo: 1g/L, pH: 4.0, T: 25 °C)

Çizelge 5.1.13. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

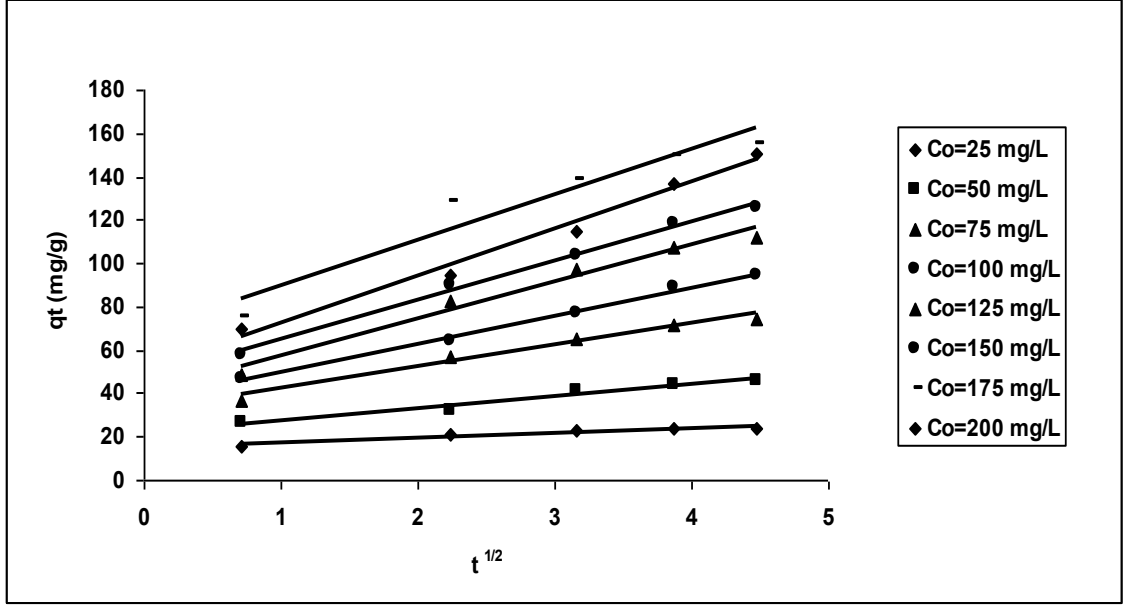
Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
Ki	3.8	5.8	10.02	12.36	15.12	16.41	18.64	15.34
I	8.82	14.48	11.8	29.7	11.61	14	6.0	21
R ²	0.941	0.974	0.976	0.990	0.994	0.993	0.978	0.997



Şekil 5.1.38. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (Xo: 1g/L, pH: 4.0, T: 35 °C)

Çizelge 5.1.14. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
Ki	2.81	5.84	10.1	14.01	16.83	19.123	19.83	21.5
I	0.63	11.061	11	13	25.4	20	23	23.5
R ²	0.92	0.841	0.83	0.831	0.86	0.92	0.97	0.964



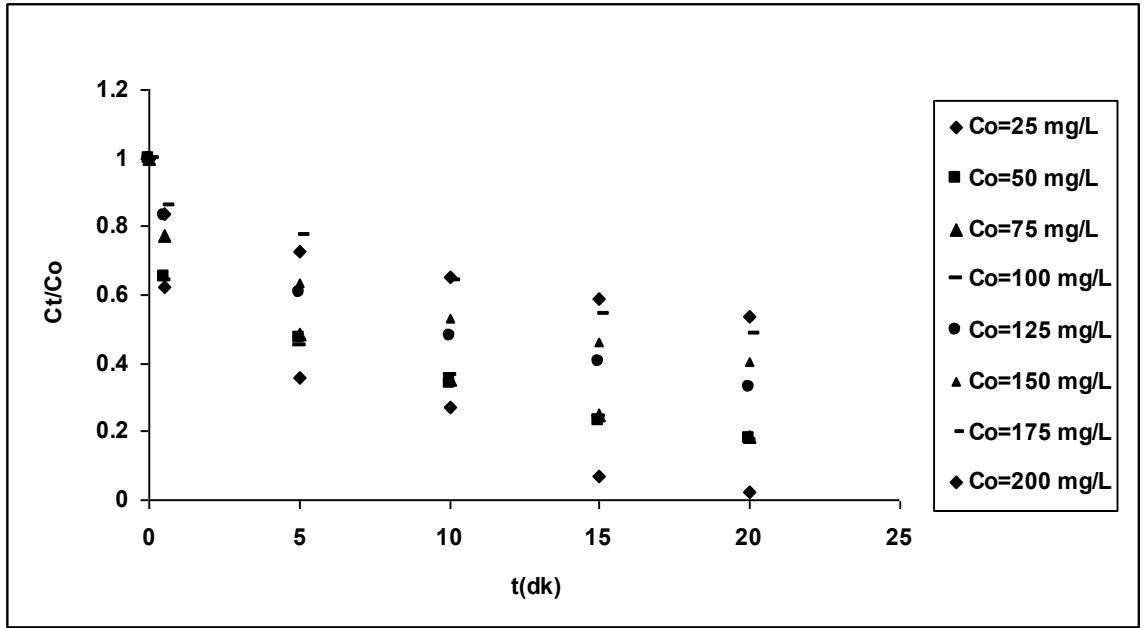
Şekil 5.1.39. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen Weber-Morris grafikleri (Xo: 1g/L, pH: 4.0, T: 35 °C)

Çizelge 5.1.15. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen tanecik içi difüzyon katsayıları, korelasyon sayıları ve kayma değerleri

Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
Ki	2.4	5.57	9.94	13.08	17	18.18	20.86	21.82
I	14.47	21.88	32.401	36.33	40.57	46.53	69.07	50.294
R ²	0.927	0.969	0.973	0.994	0.978	0.994	0.923	0.987

5.1.5. Sınır Tabaka (Boundary-Layer) Difüzyon Modeli

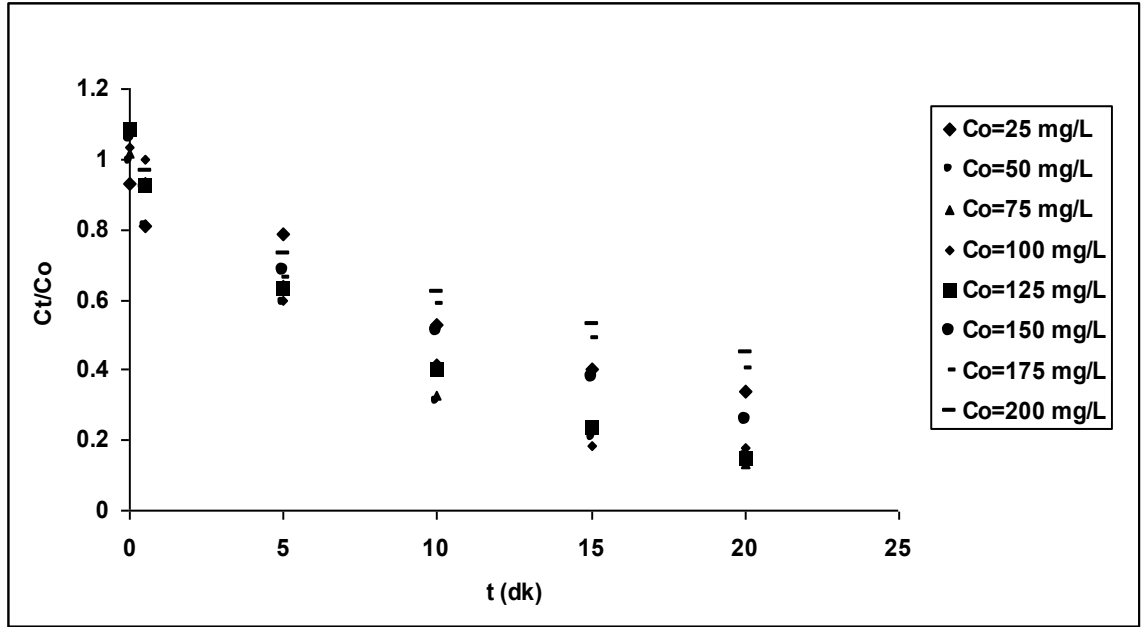
TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda Sınır Tabaka (Boundary-Layer) difüzyon modeli her bir boyarmadde optimum koşulları için ($T_{TB\ AGLF}$: 25 °C, $T_{AB\ 29}$: 35 °C, $T_{PB\ MX-R}$: 35 °C, adsorbent derişimi 1 g/L, pH: 4.0'te, farklı başlangıç boyarmadde çözünen derişimlerinde t 'ye karşı çizilen C_t/C_0 değerleri Şekil 5.1.40, 5.1.41 ve 5.1.42' de verilmiştir. Bu eğrilerin $t \rightarrow 0$ için çizilen teğetlerinin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları Çizelge 5.1.16, 5.1.17 ve 5.1.18'de sunulmuştur. Dış kütle aktarım katsayıları sürücü gücün artışına bağlı olarak artan boyarmadde derişimleri ile azalmaktadır. β_L değerlerinin artması kütle aktarım direncinin azaldığını göstermektedir [41].



Şekil 5.1.40. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde C_t/C_0 değerlerinin zamanla değişimi ($T_{TB\ AGLF}$: 25 °C, pH: 4.0, X_0 : 1g/L)

Çizelge 5.1.16. TB AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları.

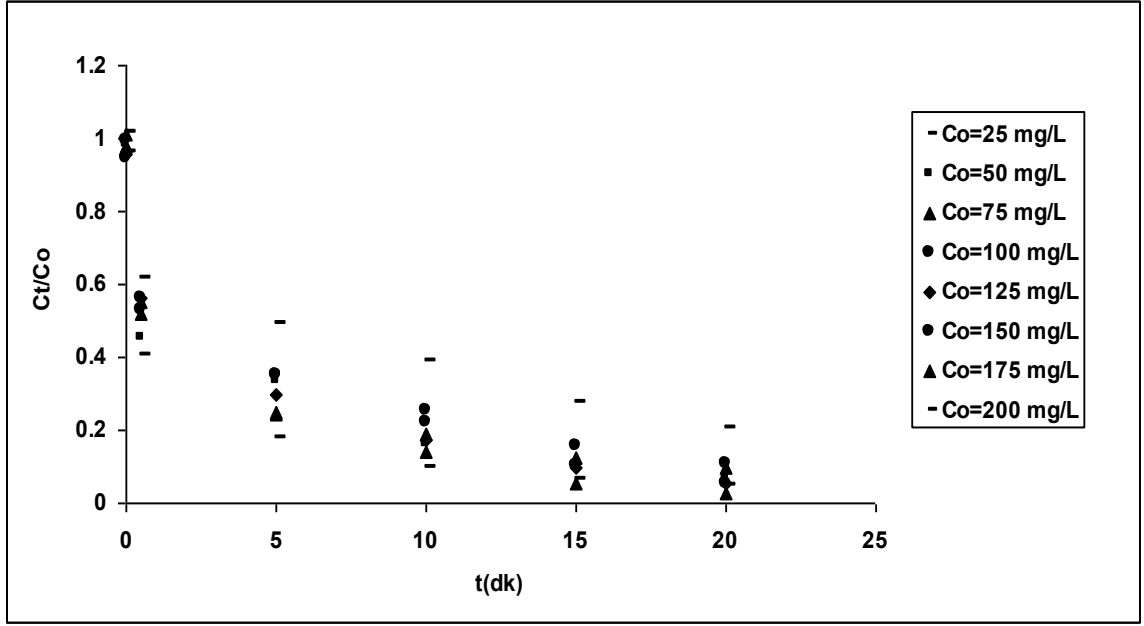
Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
$\beta_{LS}(1/cm)$	0.051	0.048	0.045	0.041	0.037	0.032	0.03	0.028
R^2	0.74	0.77	0.82	0.76	0.86	0.87	0.92	0.89



Şekil 5.1.41. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde C_t/C_o değerlerinin zamanla değişimi ($T_{AB\ 29}$: 35 °C, pH: 4.0, X_o : 1g/L)

Çizelge 5.1.17. AB 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları.

Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
$\beta_{LS}(1/cm)$	0.05	0.049	0.046	0.042	0.038	0.033	0.032	0.031
R^2	0.947	0.906	0.934	0.948	0.934	0.951	0.8776	0.902



Şekil 5.1.42. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde Ct/Co değerlerinin zamanla değişimi ($T_{PB\ MX-R}$: 35 °C, pH: 4.0, X_0 : 1g/L)

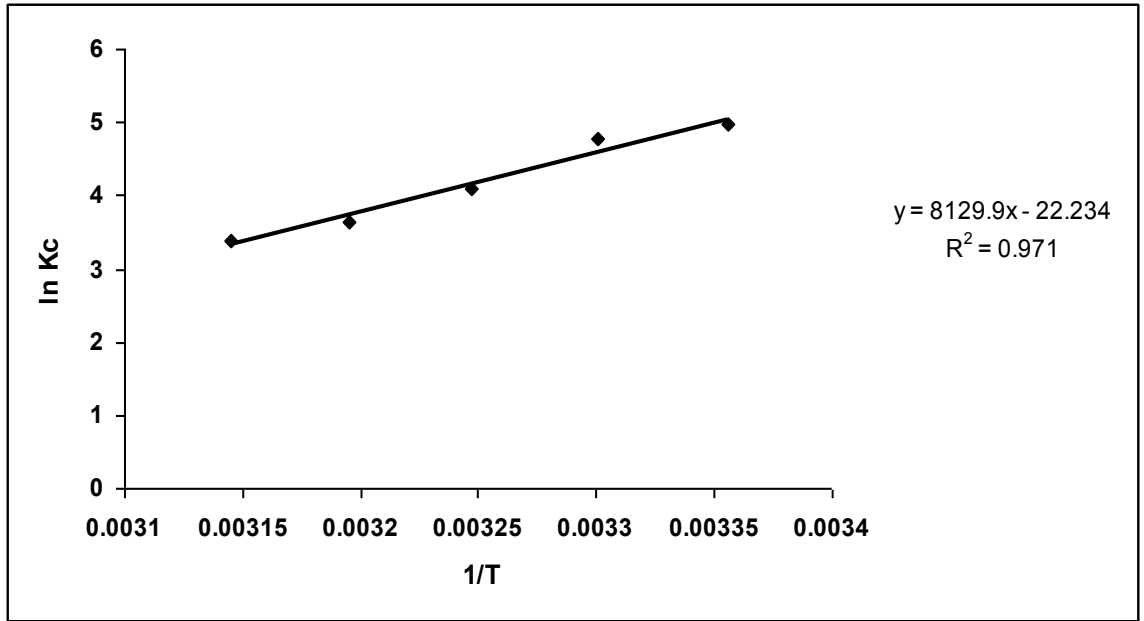
Çizelge 5.1.18. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonunda farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen dış kütle aktarım katsayıları

Co(mg/L)	25	50	75	100	125	150	175	200
$\beta_{LS}(1/cm)$	0.044	0.039	0.034	0.03	0.029	0.025	0.023	0.022
R^2	0.56	0.64	0.68	0.74	0.74	0.74	0.66	0.79

5.1.6. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Denge sabiti K_c , adsorplanan boyarmaddelerin derişiminin adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimine oranı ile hesaplanmıştır. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiğinden elde edilen doğruların eğiminden entalpi derişimi (ΔH°) ve kaymasından

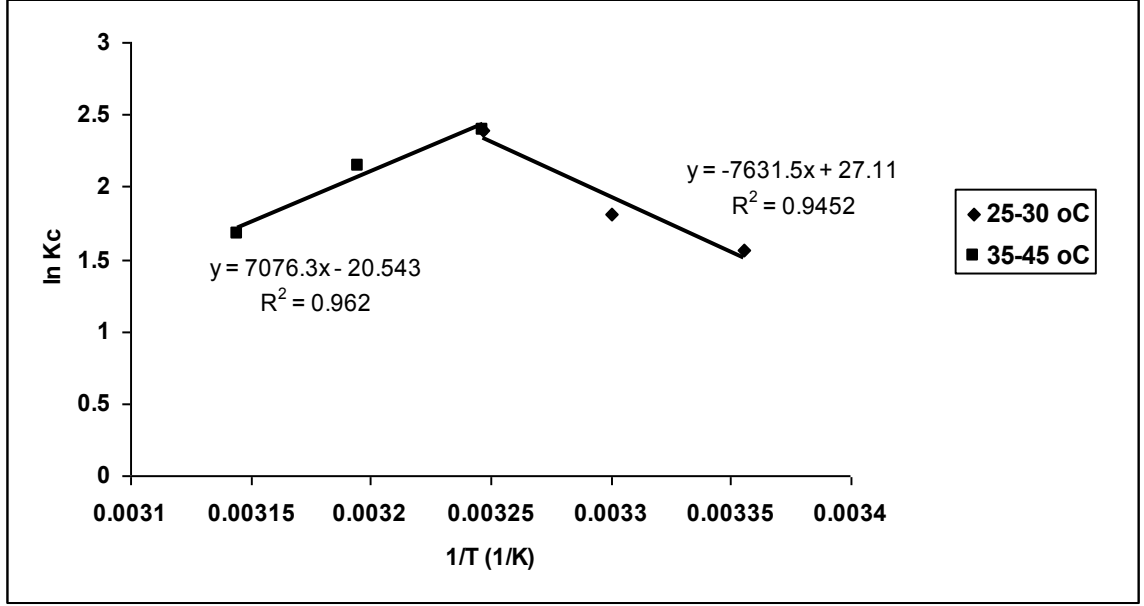
entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.1.43, 5.1.44 ve 5.1.45). Hesaplanan termodinamik parametrelerin değerleri Çizelge 5.1.19, 5.1.20 ve 5.1.21’ de verilmiştir. Elde edilen negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için bir enerji engelinin olmadığını göstermektedir. Pozitif ΔG° değerleri ise adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için bir enerji bariyerinin bulunduğunu ve adsorpsiyonun bu enerji engelini geçtikten sonra gerçekleşebileceğini göstermektedir.



Şekil 5.1.43. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiği (Van't Hoff) (X_o :1 g/L, C_o :100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C)

Çizelge 5.1.19. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (X_o : 1 g/L, deneysel C_o : 100 mg/L, pH: 4.0)

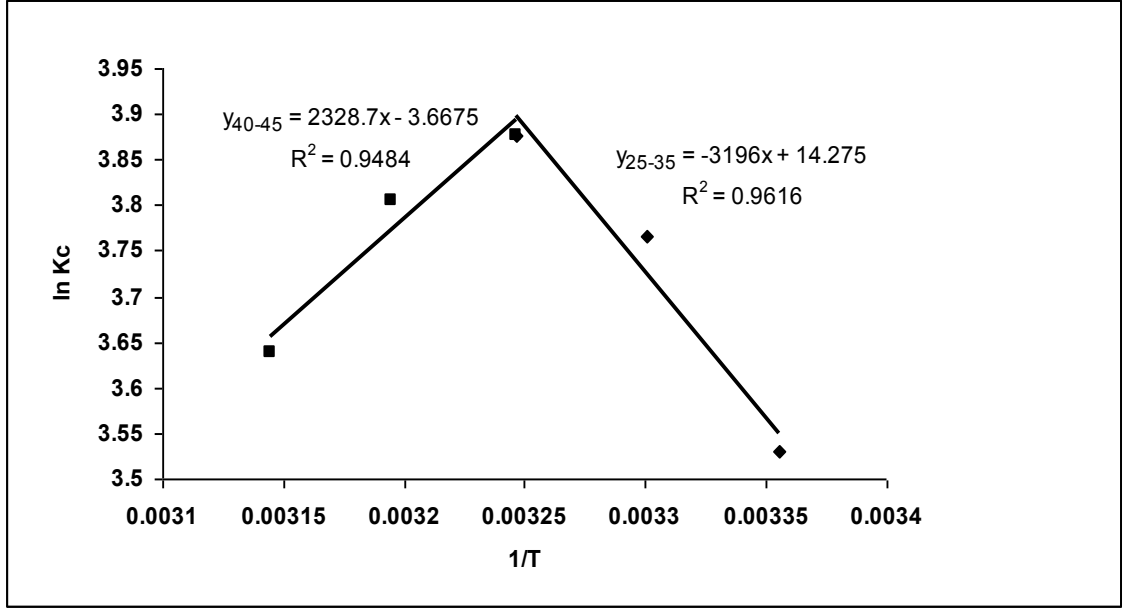
T (°C)	Kc	TΔS	ΔH°(kj/mol)	ΔG°(kj/mol)
25	145.22	-55.0704	-67.9599	-10.2
30	118.63	-55.9944	-67.9599	-11.74
35	59.28	-56.9184	-67.9599	-11.71
40	38.39	-57.8424	-67.9599	-11.96
45	29.9	-58.7664	-67.9599	-12.54



Şekil 5.1.44. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiği (Van't Hoff) (Xo:1 g/L, Co:100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C)

Çizelge 5.1.20. AB 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (Xo: 1 g/L, deneysel Co: 100 mg/L, pH: 4.0)

T (°C)	Kc	TΔS	ΔG°(kj/mol)	ΔH°(kj/mol)
25	4.75	67.16	-3.86	63.44
30	6.1	68.29	-4.55	63.44
35	10.93	-52.6	-6.12	-58.88
40	8.57	-53.46	-5.59	-58.88
45	5.3	-54.31	-4.38	-58.88



Şekil 5.1.45. (Procion Blue MX-R) 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu için 1/T - lnKc grafiği (Van't Hoff) (Xo:1 g/L, Co:100 mg/L, pH: 4.0, T: 25-45 °C)

Çizelge 5.1.21. PB MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu ile giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler (Xo: 1 g/L, deneysel Co: 100 mg/L, pH: 4.0)

T (oC)	Kc	TΔS	ΔG°(kj/mol)	ΔH°(kj/mol)
25	34.12	-35.76	-8.745	-26.57
30	43.24	-36.36	-9.47	-26.57
35	48.3	-37	-9.91	-26.57
40	44.9	9.7	-9.88	19.32
45	38.06	9.86	-9.62	19.32

5.1.7. SEM (Scanning Electron Microscopy)

Telon Blue AGLF, Acid Blue 29 ve Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin kitosana bağlanıp bağlanmadığı SEM görüntüleri ile anlaşılmaktadır. Her üç durum için (adsorpsiyon işleminden önce ve sonra) analizler yapılarak karşılaştırılmıştır.

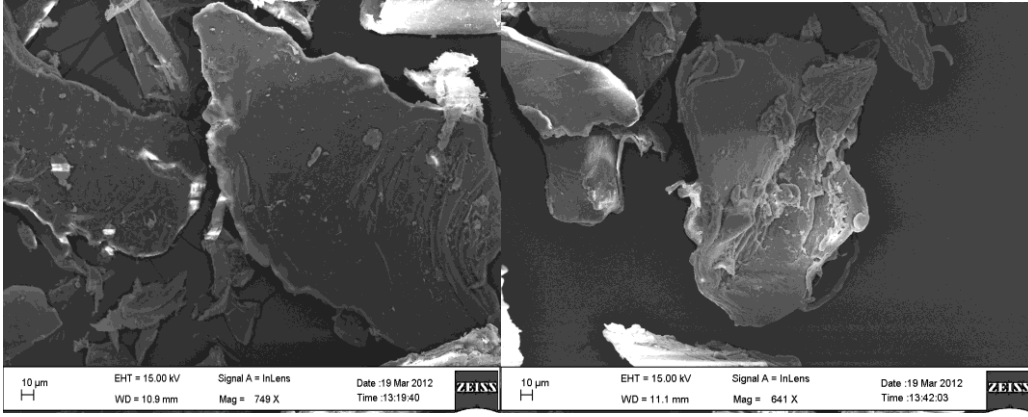


Fig. 1. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kitosanın yüzey görüntüsü (Xo: 1g/L, pH: 4.0, Co: 100 mg/L, T: 25 °C)

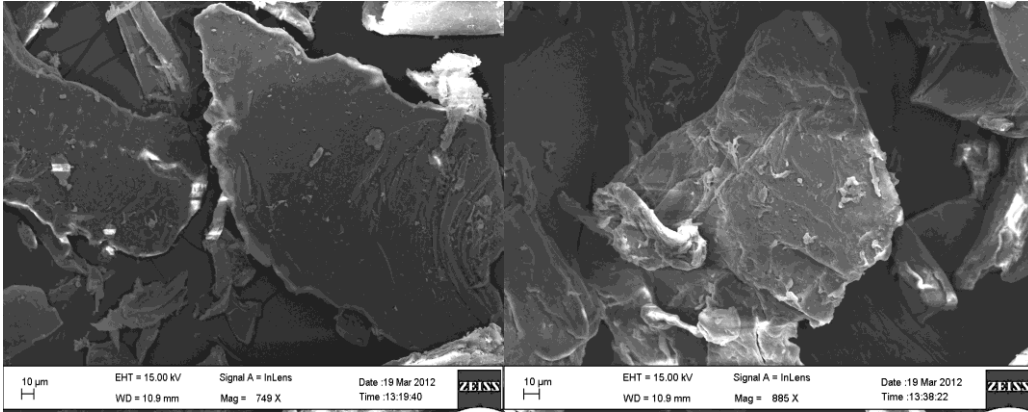


Fig. 2. Acid Blue 29 boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kitosanın yüzey görüntüsü (Xo: 1g/L, pH: 4.0, Co: 100 mg/L, T: 35 °C)

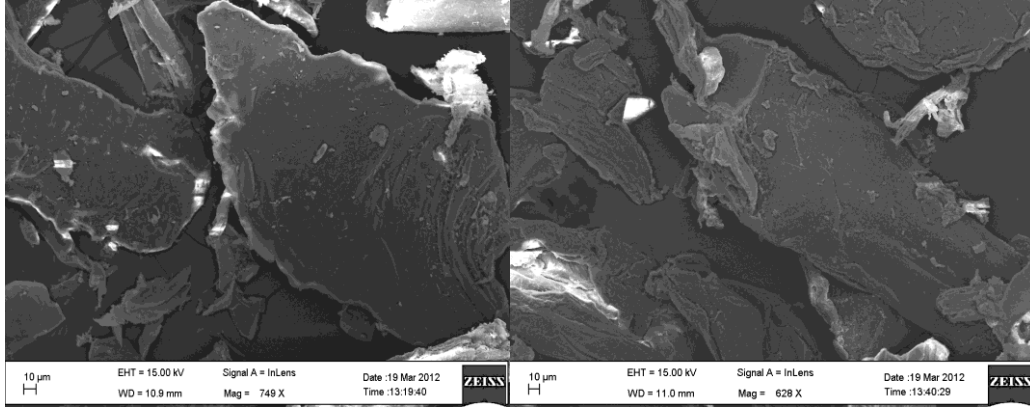


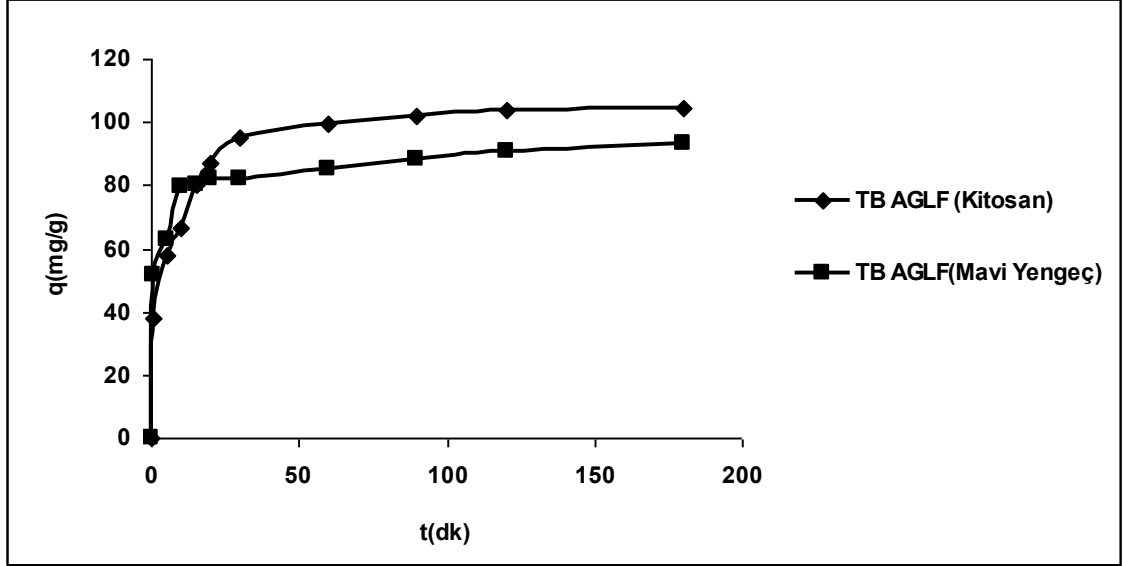
Fig. 3. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin kitosana adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, kitosan yüzey görüntüleri (Xo: 1g/L, pH: 4.0, Co: 100 mg/L, T: 35 °C)

TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana bağlanıp bağlanmadığı SEM görüntüleri ile anlaşılmıştır. Her iki durum için (adsorpsiyon işleminden önce ve sonra) analizler yapılarak karşılaştırılmıştır. Fig. 1., 2. ve 3.' de görüldüğü gibi kitosanın yüzeyinde dalgalanmalar ve tabaka girintileri gibi morfolojik değişiklikler gözlenmektedir. Kitosanda bulunan negatif olarak yüklenmiş fonksiyonel gruplar ve boyarmaddeler arasında güçlü bir bağlanmadan dolayı bu değişikliklerin meydana geldiği söylenebilir. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken kitosanın içerdiği negatif yüklü NH_2 (amin grubu) katyonlaşarak negatif yüklü boyarmadde yapısını yüzeyine bağlamıştır.

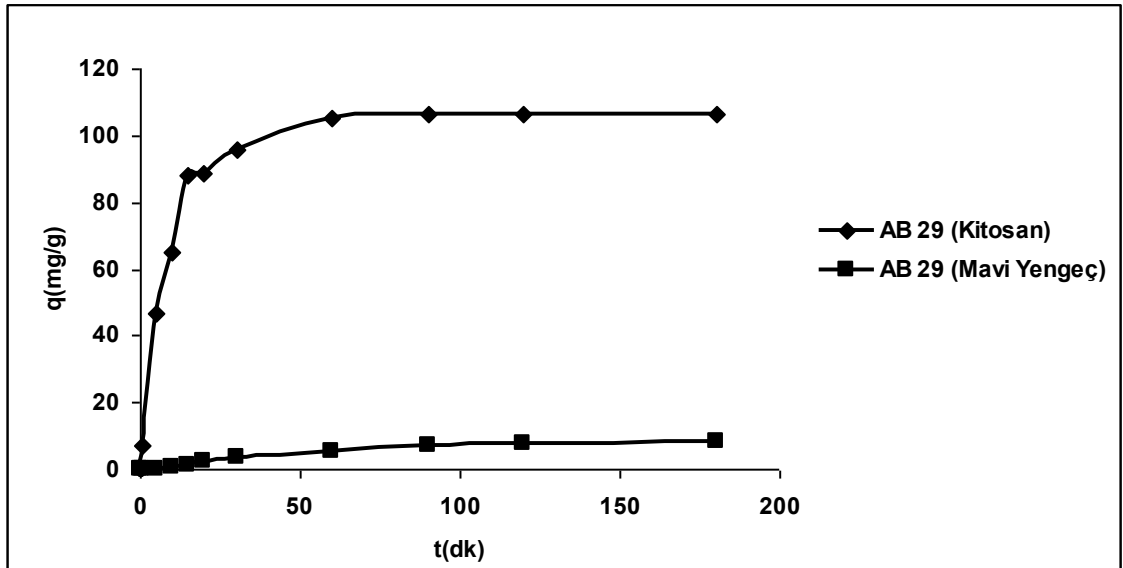
5.1.7. Kitosan için Bulunan Optimum Koşullarda Mavi Yengeç Kabuğu ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmaların bu aşamasında, ön işleme tabi tutularak hazırlanmış ticari amaçlı kitosanla yapılan adsorpsiyon deneylerinde elde edilen giderim verimlerini doğal halde bulunan ve hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmamış bir adsorbentle edilen edilen giderim verimleri ile kıyaslayabilmek bunun sonucunda adsorpsiyon işlemi için hem yüksek verimli hemde düşük maliyetli bir adsorbent seçimi yapabilmek amacıyla Akdeniz'den çıkarılmış olan mavi yengeç kabuklarıyla adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulup öğütülerek küçük boyutlara indirgenmiş, mavi yengeç kabuklarıyla yapılan çalışmada, kitosanla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen optimum koşullarda her bir boyarmadde ile bir seri deney yapılmış sonuçlar Şekil 5.1.46, 5.1.47

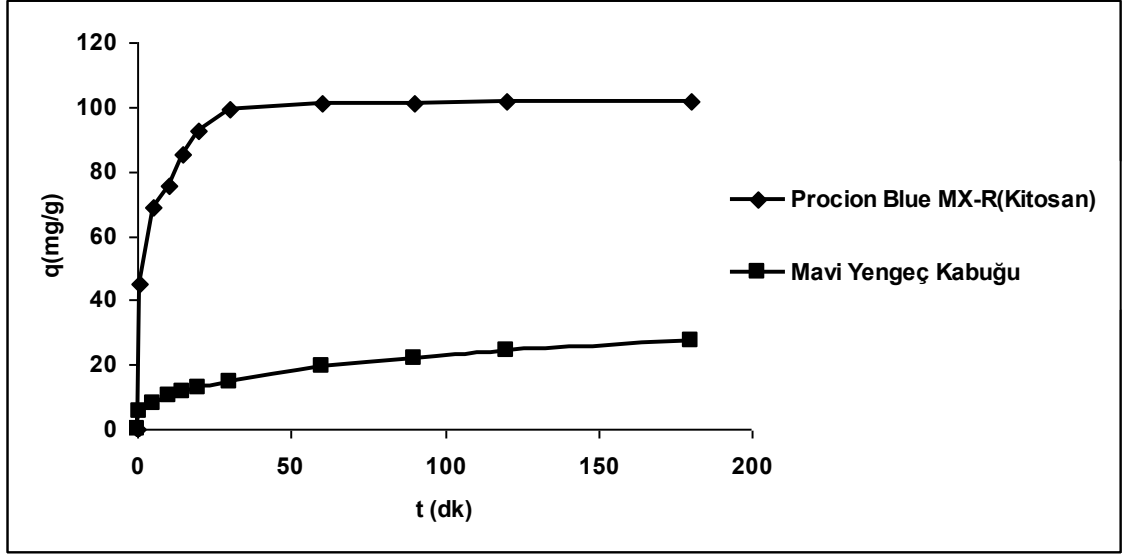
ve 5.1.48' de sunulmuştur. (Telon Blue AGLF için X_0 : 1 g/L, 25 °C, pH: 4.0 ve Acid Blue 29 için C_0 : 100 mg/L, 35 °C , Procion Blue MX-R için 35 °C , X_0 : 1 g/L, pH: 4.0 ve C_0 : 100 mg/L)



Şekil 5.1.46. Telon Blue AGLF boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleğinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 25 °C, pH: 4.0 ve C_0 : 100 mg/L)



Şekil 5.1.47. Acid Blue 29 boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleğinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 35 °C, pH: 4.0 ve C_0 : 100 mg/L)



Şekil 5.1.48. Procion Blue MX-R boyarmaddesinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının zamanla değişimi (T: 35 °C, pH: 4.0 ve Co: 100 mg/L)

Çizelge 5.1.22. Telon Blue AGLF, Acid Blue 29, Procion Blue MX-R boyarmaddelerinin mavi yengeç kabuğuna ve kitosana adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarlarının ve % giderim değerlerinin optimum koşullarda değişimi (pH: 4.0, Co: 100 mg/L, Xo: 1g/L, T_{TB AGLF}:25 °C, T_{AB 29}:35 °C, T_{PB MX-R}:35 °C)

Boyarmadde Türü	Mavi Yengeç Kabuğu		Boyarmadde Türü	Kitosan	
Telon Blue AGLF	qd(mg/g)	90.48	Telon Blue AGLF	qd(mg/g)	98.25
	% giderim	82.55		% giderim	98.48
Acid Blue 29	qd(mg/g)	8.46	Acid Blue 29	qd(mg/g)	99.16
	% giderim	8.58		% giderim	98.65
Procion Blue MX-R	qd(mg/g)	27.61	Procion Blue MX-R	qd(mg/g)	99.12
	% giderim	27.08		% giderim	99.27

Yüksek giderim değerlerine sahip olan kitosan adsorbenti ile aynı optimum koşullarda tamamen doğal bir adsorbent olan mavi yengeç kabuklarıyla yapılan deney sonuçlarına göre % giderim değerleri ve birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarlar Çizelge 5.1.22' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Mavi yengeç kabuğu deney sonuçlarına göre; en yüksek giderim 90.48 mg/g değeriyle Telon Blue AGLF boyarmaddesinde sağlanmıştır. Kitosan ile elde edilen verilere göre ise benzer optimum koşullarda en fazla giderim 99.16 mg/g ile Acid Blue 29 boyarmaddesi için sağlanmıştır.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez çalışmasının amacı, tekstil endüstrisi atıksularında sık karşılaşılan TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin bir deniz ürünü atığı olan kitosana adsorpsiyonlarının kesikli sistemde incelenmesidir. Yapılan bu tez çalışması ile içeriğinde boyarmadde bulunduran atıksuların arıtım sisteminin, endüstriyel koşullara uyumluluğu konusuna yeni bir bakış açısı getirilmesi hedeflenmiştir.

TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi sırasıyla TB AGLF için pH 2-6, AB 29 için 4-6 ve PB MX-R için pH 1-6 aralığında incelenmiş 've en yüksek giderimlerin pH 4' te elde edildiği görülmüştür. Her üç boyarmaddenin pH değerinin 1.0' dan 6.0 değerine arttırılmasıyla birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarının arttığı görülmüştür.

TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi 25-50 °C aralığında, başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi 25-200 mg/L aralığında, adsorbent derişiminin etkisi de 0,5-3 gr/L aralığında araştırılmıştır. Bütün boyarmaddeler için optimum giderimler genellikle 25 °C-35 °C, 100 mg/L başlangıç boyarmadde ve 1 gr/L adsorbent derişiminde elde edilmiştir. Deney sonuçlarına bakılacak olursa boyarmaddelerin kitosana adsorpsiyonunun ilk 15-20 dakika içinde gerçekleştiği ve adsorpsiyonun deneyeğe ulaşmaya başladığı saptanmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent miktarının etkisinde katı derişimi arttıkça adsorplama kapasitesinin azaldığı ve belli bir orandan sonra da sabit kaldığı görülmektedir. Daha fazla katı derişimi veya adsorbent ilavesi, sadece çok az miktarda reaktifin adsorbe olmasına bu durum adsorpsiyon yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Bu noktaya kadar ortama verilen boya derişiminin büyük bir miktarı adsorbent yüzeyine adsorplanmaktadır. Bu noktadan itibaren boya çözeltisine adsorbent ilavesinin adsorpsiyona fazla bir etkisinin olmamasını göstermektedir. Diğer bir taraftan adsorbent miktarının etkisi temas süresinin azalmasına neden olmuştur.

Çalışmada farklı sıcaklık değerlerinde optimum şartlarda deneysel denge verilerine, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin kitosana adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren sabit Q° (q_{max}) sırasıyla TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R için 140.84 mg/g, 169,5 mg/g ve 175,44 mg/g olarak bulunmuştur.

Deney verilerinin değerlendirilmesi sonucunda boyarmaddelerin kitosana adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci merteye kinetik modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Optimum parametreler için deneysel q_d ile model sonucu bulunan q_{den} değerleri arasındaki yakınlık bu modelin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Çalışmanın bir sonraki kısmında termodinamik parametrelerin belirlenmesi için farklı sıcaklıklara ait veriler kullanılarak $1/T'$ ye karşı $\ln K_c$ grafikleri çizilmiş ve bu grafikler yardımıyla entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır. Çalışmanın geneli için tüm sıcaklıklarda entalpi değişimi (ΔH) değerlerinin negatif olarak saptanması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu çalışmayla, tekstil endüstrisi atıksularında sıklıkla karşılaşılan TB AGLF, AB 29 ve PB MX-R boyarmaddelerinin, bir deniz ürünü atığı olan kitosana adsorbentine adsorpsiyonunun başarıyla gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Tekstil atıksularından boyarmadde ve buna bağlı olarak rengin giderilmesinde adsorpsiyon prosesi son yıllarda üzerinde sıkça çalışılan bir konu haline gelmiştir. Ancak adsorbent olarak seçilen malzemelerin maliyeti araştırmacıları alternatif adsorbent arayışları içerisine itmiştir. Çalışmalarda kullanılan kitosanın boyarmaddelerin gideriminde diğer pahalı adsorbentlere göre kısmen daha ekonomik olması nedeniyle iyi bir alternatif olabileceği bunun yanısıra hiç işlem görmemiş mavi yengeç kabuklarının da kitosana kadar yüksek bir verimle olmasada düşük maliyet ve yüksek verimle giderim sağlayabilecek bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Fu, T. Virarahavan, Removal of A Dye From An Aqueous Solution By The *Fungus Aspergillus niger*. Water Quality Res. J. 35, 95–111 Can, (2000).
- [2] Yakartepe M., Yakartepe Z., Tekstil Terbiye Teknolojisi Kasardan Apreye, T.K.A.M., Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Cilt 2, s 487-530., (1995).
- [3] Gönüler, M. Atık Su Yönetimi Ve Toprak Kirliliği Mevzuatı Ve Uygulamaları, Mardin, Mardin İl Müdürlüğü Çed-Çevre İzinleri Şb.Md., Ekim, s3., (2012).
- [4] Aktürk, S. Adana - Tufanbeyli Yol Hattındaki Çeşme Sularının Mikrobiyolojik Kalitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, s3., (2009).
- [5] Türkiye Bilimsel Ve Teknik Araştırma Kurumu, Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi, Kocaeli, Haziran, s5., (2008).
- [6] Başer İ., İnancı Y., “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul, s.7,49-53,74., (1990).
- [7] Lin, SH., Peng CF., Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Research 28, s48-49., (1994).
- [8] Buckley, C.A., Membrane Technology for The Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science Technology, s72-73., (1992).
- [9] Tünay, O., Tameröglü, O., Baykal, N., Afs,arünel, F. and Ödemiş, E., Pretreatment of Textile Processing Wastewaters. Wat. Sci. Tech., s98., (1990).
- [10] Türkiye Bilimsel Ve Teknik Araştırma Kurumu, Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi, Kocaeli, Haziran, s14., (2008).
- [11] Gezerge S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE, Çevre Müh. A.B.D., Gebze, s14-15., (1998).
- [12] Türkiye Bilimsel Ve Teknik Araştırma Kurumu, Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi, Kocaeli, Haziran, s14-15., (2008).
- [13] Megep, Kimya Teknolojisi, Boyama, Ankara, s5-8., (2009).
- [14] Baser, İ. ve İnancı, Y., , Boyarmadde kimyası, Marmara Üniv. Yayınları, Yayın No:482, 207 s., İstanbul., (1990).

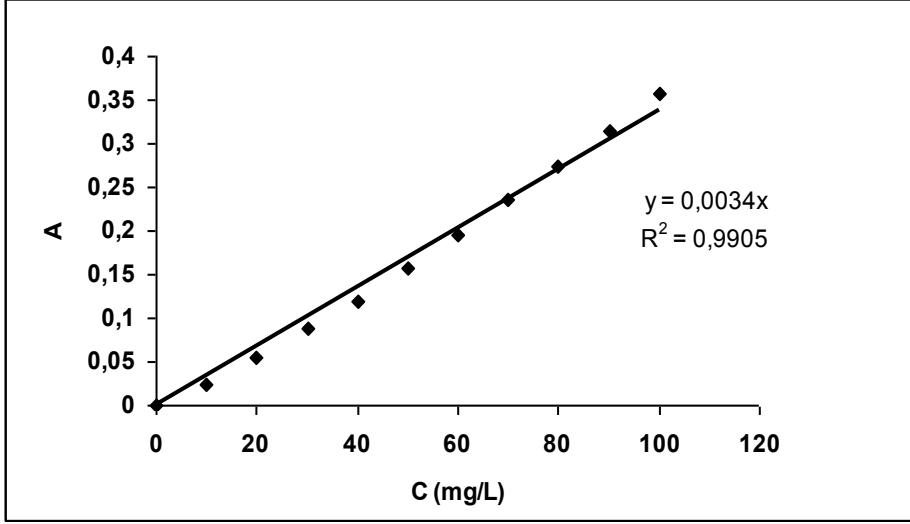
- [15] Kaykıoğlu G., Debik E., “Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes”, Journal of Engineering and Natural Sciences, Review Paper, (2006).
- [16] Tharanathan, RN. and Kittur, FS. Chitin-the undisputed biomolecule of great potential, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 43(1), s61-87., (2003).
- [17] Demir, A., Seventekin, N. ‘Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları’ Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 3, No: 2, s92-103., (2009).
- [18] Kuyucak N., Volesky B., Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotech Letters, 10, s137-138., (1988).
- [19] Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, s633-659., (2006).
- [20] Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. “Removal Of Copper, Nickel, Cobalt And Manganese From Aqueous Solution By Kaolinite”, Water Research, 37, s948-952., (2003).
- [21] Sağ Y, Aktay Y.”Mass Transfer And Equilibrium Studies For The Sorption Of Chromium İons Onto Chitin”, Process Biochem, 36, s157-173., (2000).
- [22] Çakmak,M. Adsorpsiyon Teorisi, <http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf>, s4-8.
- [23] Gupta, V. K., Jain, B. Varshney, S. and Saini, V. K. Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from Aqueous Solutions Using Adsorption Techniques. Journal of Colloid and Interface Science 307, s326–332., (2007).
- [24] Smith J.M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill, New York, s826-828., (1981).
- [25] Johnson A., The Theory of Coloration of Textiles, Society of Dyers and Colourists, England, s107-119, 154, 255-275., (1989).
- [26] Ho Y.S.,McKay G., Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, s 451-465., (1999).
- [27] Garg V.K., Amita M., Kumar R., Gupta R., Basic Dye (Methylene Blue) Removal From Simulated Wastewater By Adsorption Using İndian Rosewood Sawdust: A Timber İndustry Waste, Dyes and Pigments, 63, s243-250. , (2004).
- [28] Basıbüyük M., Forters C.F., “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system” Process Biochem, 38: 1311-6, (2003).

- [29] Singh T.S., Pant K.K., Equilibrium, Kinetics And Thermodynamic Studies For Adsorption Of As(III) On Activated Alumina, Separation and Purification Technology, 36, s139-143., (2004).
- [30] Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R. "Removal Of Copper(II) Ions From Aqueous Solution Onto Chitosan And Cross-Linked Chitosan Beads", Reactive & Functional Polymers 50, s181-190., (2002).
- [31] Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. "Adsorption Of Acid Dyes On Chitosan-Equilibrium Isotherm Analyses", Process Biochemistry 39, s693-702., (2004).
- [32] Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y., Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, Dyes and Pigments, 60: 69-84., (2004).
- [33] Prado, A.G.S., Torres, J.D., Faria, E.A., Dias, S.C.L., "Comparative Adsorption Studies Of Indigo Carmine Dye On Chitin And Chitosan", Journal of Colloid and Interface Science 277, s43-47., (2004).
- [34] Baran, A., Bıçak, E., Baysal, Ş.H., Önal, S. "Comparative Studies On The Adsorption Of Cr(VI) Ions On To Various Sorbents", Bioresource Technology 98, s661-665., (2006).
- [35] Cheung, W.H., Szeto, Y.S., McKay, G., "Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption Onto Chitosan", Bioresource Technology 98, s2897-2904., (2007).
- [36] Septhum, C., Rattanaphani, S., Bremmer, J.B., Rattanaphani, V., "An Adsorption Study Of Al(III) Ions Onto Chitosan", Journal of Hazardous Materials 148, s185-191., (2007).
- [37] Akkaya, G., Uzun, İ., Güzel, F. "Kinetic Of The Adsorption Of Reactive Dyes By Chitin", Dyes and Pigments 73, s168-177., (2007).
- [38] Annadurai, G., Ling, Y.L., Lee, J.F. "Adsorption Of Reactive Dye From An Aqueous Solution By Chitosan: Isotherm, Kinetic And Thermodynamic Analysis", Journal of Hazardous Materials 152, s337-346., (2008).
- [39] Baroni, P., Vieira, R.S., Meneghetti, E., DaSilva, M.G.C., Beppu, M.M. "Evaluation Of Batch Adsorption Of Chromium Ions On Natural And Crosslinked Chitosan Membranes", Journal of Hazardous Materials 152, s1155-1163., (2008).
- [40] Schiewer S., Balaria A., "Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium kinetics, and mechanism" Chemical Engineering Journal 146 :211-219., (2009).
- [41] Tzesos M., Volesky B., "The Mechanism of Thrium Biosorption by R. Arrhizus" Biotech and Bioeng, 24: 955-69., (1982).

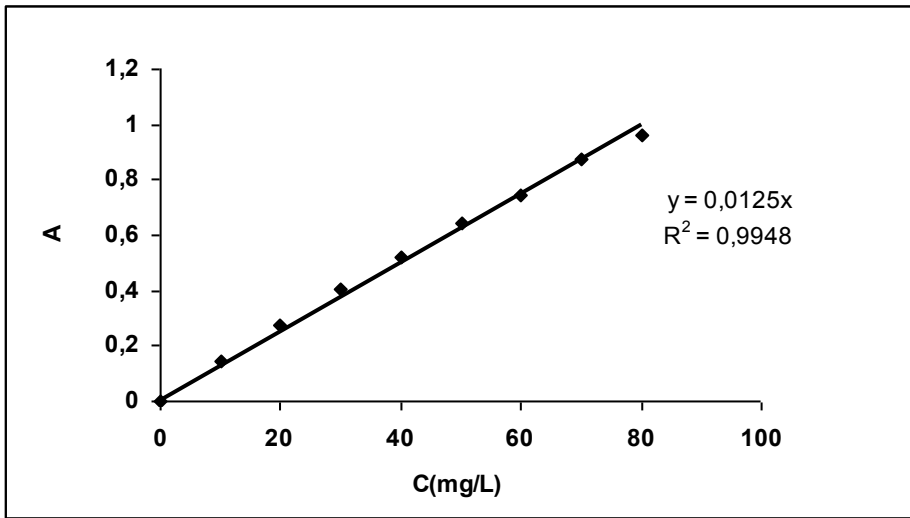
- [42] www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich
- [43] Lim, S.H., Synthesis of a Fiber Reactive Chitosan Derivative and Its Application to Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 60, s 421-430., (2002).
- [44] Aeresol & Particulate Research Lab., Adsorption. Reading: Chap12. www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/ENV4121/adsorption.ppt,(2006).
- [45] Singh T.S., Pant K.K., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina”, *Separation and Purification Technology*, 36: 139-147, (2004).
- [46] Tatlı, İ. A., “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2003).
- [47] Çalık, A., Atıksulardaki demir(III) siyanür kompleks iyonlarının *R. arrhizus* ve *C.vulgaris* ile biyosorpsiyonunun aktif karbon adsorpsiyonuyla karşılaştırmalı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara., (1999).
- [48] www.dystar.com/products/dyes
- [49] Doğan, A., “Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (1989).
- [50] Lin, S. H., Peng, C. F., Treatment Of Textile Waste Water By Electrochemical Method, *Wat. Res.*, 28, No :2, Pp. 277-282, Great Britain., (1994).
- [51] Lim, S.H., Synthesis Of A Fiber-Reactive Chitosan Derivative and its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing - Improving Agent., (2002).

EKLER

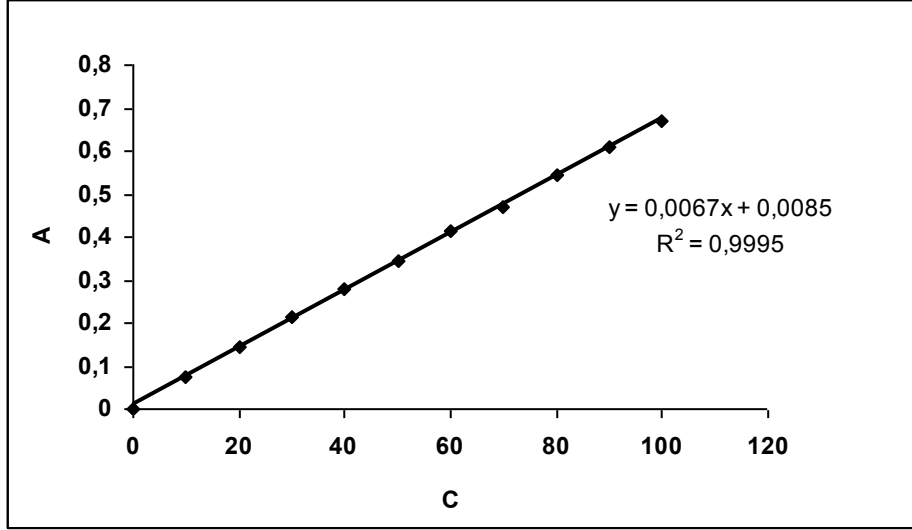
Kalibrasyon Grafikleri



Acid Blue 29 boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon doğrusu



Telon Blue AGLF boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon doğrusu



Procion Blue MX-R boyarmaddesi için spektrofotometrik kalibrasyon doğrusu

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Fulya ÖNALAN

Doğum Tarihi: 22/07/1984

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Mustafa Kemal Anadolu Lisesi	1998- 2002
Lisans	Kimya Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2003-2007
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2009-

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Ek Ders Görevlendirmesi	Mersin Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Genel Kimya Laboratuvarı	2011 Güz- 2012 Bahar

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Önalın, F., Gönen F., “Telon Blue AGLF Tekstil Boyarmaddesinin Kitosana Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Koç Üniversitesi, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül İstanbul, Poster Sunum, (2012).
2. Önalın, F., Gönen F., “Sulu Çözeltilerden Procion Blue MX-R Boyarmaddesinin Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi: Pirinadan Elde Edilen Aktif Karbonun Renk Giderilmesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, 3-6 Eylül İstanbul, Poster Sunum, (2012).