

**MANYETİK KİTOSAN-HALLOYSİT
NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU: Cr VE METİLEN MAVİSİ
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC
CHITOSAN-HALLOYSITE NANOCOMPOSITES:
INVESTIGATION OF ADSORPTION OF Cr AND
METHYLENE BLUE**

EZGİ TÜRKEŞ

PROF. DR. YEŞİM SAĞ AÇIKEL
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

Ezgi Türkeş' in hazırladığı "Manyetik Kitosan-Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu: Cr ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

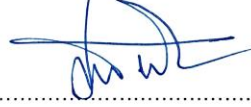
Prof. Dr. Tülin KUTSAL
Başkan



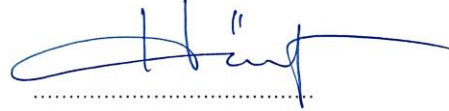
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Danışman



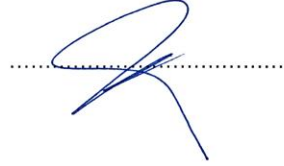
Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL
Üye



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Üye



Doç. Dr. Macid NURBAŞ
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü


YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.
(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)
- Tezimin/Raporumun .2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.
(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)
- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.
- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

08/06/2017


(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Eğilim Türkçe



Aileme...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08.06.2017



Ezgi Türkeş

ÖZET

MANYETİK KİTOSAN-HALLOYSİT NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU: Cr VE METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Ezgi TÜRKEŞ

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Haziran 2017, 140 sayfa

Tez çalışmasının amacı manyetik halloysit nanotüpleri (MHLT), biyopolimerik kitosan (KTS) ile nanokompozit hale getirerek, endüstriyel atık sulardaki kalıcı ve düşük derişimleri bile toksik olan Cr (VI) ağır metali ve katyonik bir boyar madde olan metilen mavisini uzaklaştırmaktır. Saf halloysit (HLT) nanotüplerine manyetik özellik kazandırma işlemi birlikte çöktürme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve manyetik halloysit (MHLT) nanotüpleri sentezlenmiştir. MHLT nanotüpleri ise KTS biyopolimeri ile nanokompozit hale getirilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. MHLT-KTS nanokompoziti ve nanokompoziti oluşturan bileşenlerin saf hallerinin karakterizasyonu FT-IR, TGA, SEM, TEM, BET, VSM, parçacık boyut analizleri ile yapılmıştır. MHLT-KTS nanopartiküllerine Cr (VI) ve metilen mavisini adsorpsiyonu ortam pH' ının, adsorbent miktarının, nanokompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerin birbirine oranının ve başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. MHLT-KTS nanokompozitleri üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 5,0, MHLT-KTS miktarı 150 mg ve MHLT-KTS kütle oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Cr (VI) adsorpsiyonu için 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyon verimliliği %77,63 olarak bulunmuştur. MHLT-KTS üzerine metilen mavisini adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 8,0, MHLT-KTS miktarı 25 mg ve MHLT-KTS kütle oranı 2:1 olarak belirlenmiştir. MHLT-KTS üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu ve metilen mavisini adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyum incelenmiştir. MHLT-KTS nanokompozitleri üzerine Cr (VI) ve metilen mavisini adsorpsiyon kinetiğinin ise her iki bileşen içinde yalancı ikinci derece modele uyum sağladığı tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında Cr (VI) ve metilen mavisini tekli sistemlerinin dışında, hem Cr (VI) hem de metilen mavisini

içeren ikili sistemlerin de adsorpsiyonu araştırılmış olup, adsorpsiyon dengesi incelenerek ikili sistemler için adsorpsiyon modellerine uyumu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: manyetik kitosan-halloysit nanokompozit, karakterizasyon, atık su, adsorpsiyon, Cr, metilen mavisi.



ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC CHITOSAN-HALLOYSITE NANOCOMPOSITES: INVESTIGATION OF ADSORPTION OF Cr AND METHYLENE BLUE

Ezgi TÜRKEŞ

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

June 2017, 140 pages

The aim of the thesis is to remove Cr (VI) heavy metal and cationic dye methylene blue, which are toxic and permanent even in low concentrations in the industrial wastewater, by making nanocomposite with magnetic halloysite nanotubes and biopolymeric chitosan (KTS). The magnetic properties of pure halloysite nanotubes (HLT) were achieved by using the co-precipitation method and magnetic halloysite (MHLT) nanotubes were synthesized. MHLT nanotubes were made into nanocomposites with KTS biopolymer and characterization studies were carried out. Characterization of MHLT-KTS nanocomposites and pure states of the components forming the nanocomposite were performed by FT-IR, TGA, SEM, TEM, BET, VSM, particle size analysis. Cr (VI) and methylene blue adsorption on MHLT-KTS nanoparticles were investigated as a function of medium pH, amount of adsorbent, the ratio of the components forming the nanocomposite material, and the initial concentration. The optimum conditions for Cr (VI) adsorption on the MHLT-KTS nanocomposites were pH 5,0, 150 mg MHLT-KTS and MHLT-KTS mass ratio 1:2. The maximum adsorption efficiency was found to be %77,63 for Cr (VI) adsorption at an initial concentration of 10 mg/L. The optimum conditions for methylene blue adsorption on MHLT-KTS were pH 8,0, 25 mg MHLT-KTS and MHLT-KTS mass ratio 2:1. The adsorption equilibrium data obtained from Cr (VI) adsorption and methylene blue adsorption studies on MHLT-KTS were used to investigate the compatibility of Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. It was found that Cr (VI) and methylene blue adsorption kinetics on MHLT-KTS nanocomposites are compatible with pseudo second-order models for both components. In this thesis study, besides Cr (VI) and methylene blue single systems, the adsorption of binary systems containing both Cr and methylene blue was investigated and adsorption

balance was investigated, its compatibility with adsorption models for binary systems was evaluated.

Keywords: magnetic chitosan-halloysite nanocomposite, characterization, wastewater, adsorption, Cr, methylene blue.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle beni destekleyen, yol gösteren saygı değer hocam Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıknel' e,

Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü merkez laboratuvarında gerçekleştirdiğim analizler ve karakterizasyon çalışmaları için yardımlarını esirgemeyen, sabırla yardımcı olan Belgin Aslan ve Duygu Gülay' a,

Karakterizasyon çalışmalarımın büyük çoğunluğunu gerçekleştirdiğim ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına,

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu programı kapsamında çalışmalarına maddi destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı' na,

Laboratuvarda çok uzun süreler birlikte vakit geçirdiğim ve iyi ki tanışmışım dediğim arkadaşlarım Merve Öztekin, Özge Can Aşkar ve Burcu Nazlı' ya, lisans eğitimimin ilk yıllarıdan beri tanıdığım arkadaşım ve meslektaşım Merve Gündoğan' a, lisans ve yüksek lisans eğitiminde birlikte çokça vakit geçirdiğimiz yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Görkem Polat' a,

Her daim sonsuz destekleri ve sabırlarıyla yanımda olan, yaşadığım her iyiliğin sebebi sevgili annem Gülay Türkeş ve babam M. Kayahan Türkeş' e en derin saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından "Manyetik Kitosan-Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu: Cr ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi" konulu öncelikli alanlara yönelik yurt içi yüksek lisans bursu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri	3
2.1.1. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyon	6
2.2. Ağır Metaller	7
2.2.1. Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi	7
2.3. Krom	9
2.4. Boyar Maddeler	11
2.4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	12
2.4.2. Boyar Madde İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri	13
2.5. Metilen Mavisi	14
2.6. Adsorpsiyon Teorisi	15
2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon	16
2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon	16
2.6.3. İyonik Adsorpsiyon	17
2.7. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	17
2.7.1. Ortamın pH Değeri	17
2.7.2. Ortamın Sıcaklığı	18
2.7.3. Adsorbent ve Adsorbatın Yapısı ve Özellikleri	18
2.7.4. Temas Süresi	19
2.8. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler	20
2.8.1. Kitosan	20
2.8.2. Halloysit Nanotüpler	23
2.9. Manyetik Nanopartiküller ve Sentez Yöntemleri	24
2.9.1. Demiroksit nanopartiküller	25

2.10. Manyetizma	26
2.11. MHLT-KTS Nanokompoziti ve Özellikleri.....	27
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	28
3.1. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	28
3.2. Tek Bileşenli Adsorpsiyon İzotermi.....	29
3.2.1. Langmuir Modeli.....	29
3.2.2. Freundlich Modeli	30
3.2.3. Redlich Peterson Modeli.....	32
3.3. Çok Bileşenli Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	32
3.3.1. Çok Bileşenli Langmuir Modeli	32
3.3.2. Çok Bileşenli Freundlich Modeli	33
3.3.3. Çok Bileşenli Redlich Peterson İzoterm Modeli	33
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	33
3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	34
3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	34
4. MATERYAL VE METOT	36
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
4.2. Partiküllerin Hazırlanması.....	36
4.2.1. MHLT Nanopartiküllerin Hazırlanması.....	36
4.2.2. MHLT-KTS Nanokompoziti Hazırlanması.....	37
4.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
4.4. Deney Düzenegi.....	39
4.5. Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları.....	40
4.6. Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları	42
4.7. İkili Sistem Adsorpsiyonu Çalışmaları	42
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞILMASI	44
5.1. MHLT-KTS Nanokompoziti Karakterizasyon Çalışmaları	44
5.1.1. FT-IR Analizi.....	44
5.1.2. TGA Analizi	47
5.1.3. Parçacık Boyut Analizi.....	52
5.1.4. İzoelektrik Nokta Belirlenmesi ve Zeta potansiyel Analizi	54
5.1.5. SEM Analizi	57
5.1.6. TEM Analizi	60
5.1.7. BET Analizi.....	63

5.1.8. VSM Analizi	65
5.2. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi.....	67
5.2.1. pH Etkisi	67
5.2.2. MHLT-KTS Miktarının Etkisi	71
5.2.3. MHLT' nin KTS' ye Kütle Oranının Etkisi	73
5.2.4. Başlangıç Cr (VI) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	76
5.2.5. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uyumun İncelenmesi.....	78
5.2.6. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonundan Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması	83
5.3. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisı Adsorpsiyonunun İncelenmesi	85
5.3.1. pH Etkisi	85
5.3.2. MHLT-KTS Miktarının Etkisi	89
5.3.3. MHLT' nin KTS' ye Kütle Oranının Etkisi	93
5.3.4. Başlangıç Metilen Mavisı Konsantrasyonunun Etkisi.....	96
5.3.5. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uyumun İncelenmesi.....	99
5.3.6. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisı Adsorpsiyonundan Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması	104
5.3.7. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Başlangıç Metilen Mavisı Konsantrasyonu Etkisinin Farklı pH Değerlerinde Karşılaştırılması.....	106
5.3.8. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisı Adsorpsiyonunun Farklı pH Değerlerinde İzoterm Modellerinin Karşılaştırılması	109
5.3.9. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisı Adsorpsiyonunun Kinetik Modellere Uyumunun Farklı pH Değerleri İçin Karşılaştırılması	113
5.4. Cr (VI) ve Metilen Mavisı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi.....	115
5.5. Cr (VI) ve Metilen Mavisı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi	122
6. SONUÇLAR	127
KAYNAKLAR.....	134

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Metilen mavisi boyar maddesinin özellikleri	15
Çizelge 2.2. Manyetik partikül sentez yöntemleri [40].....	25
Çizelge 5.1. BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması	64
Çizelge 5.2. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzoterm sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} =0,15 g)	79
Çizelge 5.3. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzoterm sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} =0,15 g)	80
Çizelge 5.4. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Redlich-Peterson İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} =0,15 g)	82
Çizelge 5.5. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} =0,15 g)	84
Çizelge 5.6. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =25 mg)	100
Çizelge 5.7. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =25 mg)	102
Çizelge 5.8. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =25 mg)	103
Çizelge 5.9. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =25 mg)	105
Çizelge 5.10. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =25 mg)	106

Çizelge 5.11. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Langmuir İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	110
Çizelge 5.12. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	111
Çizelge 5.13. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	112
Çizelge 5.14. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=11,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	114
Çizelge 5.15. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=11,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	115
Çizelge 5.16. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,15 \text{ g}$)	121
Çizelge 5.17. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistemi için hesaplanan çok bileşenli Freundlich model sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,15 \text{ g}$)	122
Çizelge 5.18. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Cr (VI) için hesaplanan çok bileşenli Freundlich modeli için uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,15 \text{ g}$).....	123
Çizelge 5.19. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda metilen mavisi için hesaplanan çok bileşenli Freundlich modeli için uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,15 \text{ g}$).....	123
Çizelge 6.1. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,15 \text{ g}$)	129
Çizelge 6.2. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)	131

Çizelge 6.3. Optimum deney koşullarında MHLT-KTS nanokompozitlerinin birim ağırlığı ve yüzey alanı başına adsorplanan Cr (VI) ve metilen mavisi miktarları. 132



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri.....	5
Şekil 2.2. Bazı endüstriyel atık sulardaki krom miktarları	11
Şekil 2.3. Cr (VI)' nın tür diyagramı [12]	11
Şekil 2.4. Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.5. Kitin (a) ve kitosan (b) kimyasal yapısı	22
Şekil 2.6. Halloysitin yapısı [37].....	23
Şekil 2.7. Dışarıdan uygulanan manyetik alan etkisinde ferromanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik malzemelerin manyetizasyon eğrileri [38]..	26
Şekil 4.1. MHLT sentezi için kullanılan 5 boyunlu cam reaktör düzeneğinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 4.2. Adsorpsiyon çalışmaları için deney düzeneği	40
Şekil 4.3. Krom kalibrasyon doğrusu	40
Şekil 4.4. Metilen mavisi kalibrasyon doğrusu	40
Şekil 5.1. MHLT ve saf HLT' ye ait FT-IR spektrumları	45
Şekil 5.2. MHLT ve MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitine ait FT-IR spektrumları	46
Şekil 5.3. Saf KTS' ye ait FT-IR spektrumu	46
Şekil 5.4. MHLT ve MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitinin FT-IR Spektrumları.	47
Şekil 5.5. Saf HLT, MHLT ve MHLT-KTS nanokompozitine ait TGA analiz sonuçları	48
Şekil 5.6. Saf KTS' ye ait TGA eğrisi	49
Şekil 5.7. Saf HLT' ye ait TGA eğrisi	50
Şekil 5.8. MLT' ye ait TGA eğrisi	50
Şekil 5.9. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitine ait TGA eğrisi.....	51
Şekil 5.10. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitine ait TGA eğrisi.....	51
Şekil 5.11. Saf HLT nanotüplerine ait parçacık büyüklük dağılımı.....	52
Şekil 5.12. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen MHLT nanotüplerine ait parçacık büyüklük dağılımı	52
Şekil 5.13. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait parçacık büyüklük dağılımı	53
Şekil 5.14. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait parçacık büyüklük dağılımı	54

Şekil 5.15. MHLT nanotüpleri için izoelektrik nokta belirlenmesi	54
Şekil 5.16. MH1C2 nanokompoziti için pH=5,0' de zeta potansiyeli belirlenmesi .	55
Şekil 5.17. MH1C2 nanokompoziti için pH=8,0' de zeta potansiyeli belirlenmesi .	55
Şekil 5.18. MH2C1 nanokompoziti için pH=8,0' de zeta potansiyeli belirlenmesi .	56
Şekil 5.19. MH2C1 nanokompoziti için pH=11,0' de zeta potansiyeli belirlenmesi	56
Şekil 5.20. Saf HLT' ye ait SEM görüntüleri.....	57
Şekil 5.21. Saf HLT' ye ait EDX spektrumu ve ölçüm alanındaki element oranları	57
Şekil 5.22. MHLT' ye ait SEM görüntüleri	58
Şekil 5.23. MHLT' ye ait EDX spektrumu ve ölçüm alanındaki element oranları ..	59
Şekil 5.24. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5.25. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 5.26. Saf HLT' ye ait TEM görüntüleri.....	60
Şekil 5.27. MHLT' ye ait TEM görüntüleri	61
Şekil 5.28. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri	62
Şekil 5.29. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri	62
Şekil 5.30. Saf HLT ve MHLT için adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri	63
Şekil 5.31. MHLT-KTS nanokompozitleri (MH1C2-MH2C1) için adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri	64
Şekil 5.32. MHLT için manyetizasyon eğrisi	65
Şekil 5.33. MH2C1 nanokompoziti için manyetizasyon eğrisi.....	66
Şekil 5.34. MH1C2 nanokompoziti için manyetizasyon eğrisi.....	66
Şekil 5.35. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 0,1 g)	68
Şekil 5.36. Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 0,1 g)	68
Şekil 5.37. MHLT-KTS nanokompozitlerine Cr (VI) adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 0,1 g)	69
Şekil 5.38. Farklı pH değerlerinde MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan Cr (VI) derişimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} =0,1 g)	70
Şekil 5.39. MHLT-KTS nanokompozitlerine farklı pH değerlerinde adsorplanan Cr (VI) verimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 0,1 g) .	70

Şekil 5.40. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorplanan konsantrasyon üzerine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1)	71
Şekil 5.41. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1)	72
Şekil 5.42. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1).....	73
Şekil 5.43. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	74
Şekil 5.44. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının adsorplanan Cr (VI) derişimine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	75
Şekil 5.45. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	75
Şekil 5.46. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine (%) ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	77
Şekil 5.47. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine (%) ve adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	77
Şekil 5.48. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorplanan Cr (VI) derişimine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	78
Şekil 5.49. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	79
Şekil 5.50. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} =0,15 g)	80
Şekil 5.51. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Redlich-Peterson İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	81
Şekil 5.52. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson İzoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	82

Şekil 5.53. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu.....	83
Şekil 5.54. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, mMHLT-KTS= 25 mg)	86
Şekil 5.55. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, mMHLT-KTS= 25 mg)	87
Şekil 5.56. Farklı pH değerlerinde MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisi derişimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, mMHLT-KTS= 25 mg)	87
Şekil 5.57. MHLT-KTS nanokompozitlerine farklı pH değerlerinde adsorplanan metilen mavisi verimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, mMHLT-KTS= 25 mg)	88
Şekil 5.58. MHLT-KTS nanokompozitlerine metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, mMHLT-KTS= 25 mg)	89
Şekil 5.59. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarında birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1).....	90
Şekil 5.60. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarında birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)	90
Şekil 5.61. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarları için adsorplanan metilen mavisi derişimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1).....	91
Şekil 5.62. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının metilen mavisi adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1).....	92
Şekil 5.63. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının metilen mavisi adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1).....	93
Şekil 5.64. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarına etkisinin zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, mMHLT-KTS= 25 mg)	94

Şekil 5.65. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	95
Şekil 5.66. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının metilen mavisi adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	96
Şekil 5.67. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının adsorplanan metilen mavisi derişimine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	96
Şekil 5.68. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg, MHLT-KTS=2:1).....	97
Şekil 5.69. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorplanan metilen mavisi derişimine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg, MHLT-KTS=2:1).....	98
Şekil 5.70. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg, MHLT-KTS=2:1).....	98
Şekil 5.71. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg, MHLT-KTS=2:1).....	99
Şekil 5.72. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m _{MHLT-KTS} = 25 mg,.....)	100
Şekil 5.73. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=8, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	101
Şekil 5.74. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	102
Şekil 5.75. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg).....	103
Şekil 5.76. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu.....	104
Şekil 5.77. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu.....	105

Şekil 5.78. MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisi derişimlerinin pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	107
Şekil 5.79. Birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	108
Şekil 5.80. MHLT-KTS nanokompozitlerine metilen mavisi adsorpsiyonu ilk hızının pH 8 ve pH 11 için değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	108
Şekil 5.81. MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisi verimlerinin pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	109
Şekil 5.82. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Langmuir İzotermi karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	110
Şekil 5.83. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich İzotermi Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	111
Şekil 5.84. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson İzotermi Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	112
Şekil 5.85. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson İzoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, V=25 ml, pH=11,0, MHLT-KTS=2:1, m _{MHLT-KTS} = 25 mg)	113
Şekil 5.86. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu	114
Şekil 5.87. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu.....	115
Şekil 5.88. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, Cr (VI) adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde metilen mavisi ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	116

Şekil 5.89. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) miktarının artan derişimlerde metilen mavisini ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	117
Şekil 5.90. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, Cr (VI)' nin adsorpsiyon verimliliğinin artan derişimlerde metilen mavisini ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	118
Şekil 5.91. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, metilen mavisini adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisini başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	119
Şekil 5.92. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisini miktarının artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisini başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	120
Şekil 5.93. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, metilen mavisini adsorpsiyon verimliliğinin artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisini başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m _{MHLT-KTS} = 0,15 g)	120
Şekil 5.94. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 30 mg/L MB varken)	123
Şekil 5.95. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 50 mg/L MB varken)	124
Şekil 5.96. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 100 mg/L MB varken).....	124
Şekil 5.97. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisini için Freundlich izotermi (Ortamda 30 mg/L Cr (VI) varken).....	125
Şekil 5.98. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisini için Freundlich izotermi (Ortamda 50 mg/L Cr (VI) varken).....	125
Şekil 5.99. Cr (VI)-metilen mavisini ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisini için Freundlich izotermi (Ortamda 100 mg/L Cr (VI) varken).....	126

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
nm	Nanometre
ml	Mililitre
g	Gram
mg	Miligram

Kısaltmalar

HLT	Halloysit Nanotüp
KTS	Kitosan
MHLT	Manyetik Halloysit Nanotüp
MHLT-KTS	Manyetik Halloysit-Kitosan Nanokompozit
MB	Metilen Mavisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
VSM	Vibrating Sample Magnetometer

1. GİRİŞ

Günümüzde yaşanan teknolojik gelişmeler birçok alanda büyük kolaylıklar sağlayıp yenilikleri yaşantımıza katsa da, bu gelişmeler sonucunda endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı atık miktarı da giderek artmaktadır. Farklı endüstri kollarından çıkan atık maddeler farklılık gösterse de, çevre kirliliğine sebep olan en önemli türlerinden biri de atık sulardır. Endüstriyel gelişmeler ile birlikte, nüfus artışı, sanayileşme gibi etkenler sebebiyle de atık suların çevreyi kirletme etkilerinde büyük artışlar olmuştur.

Günümüzde enerji ve maden endüstrisi, demir-çelik endüstrileri, gübre ve pestisit endüstrisi, tekstil endüstrisi gibi birçok farklı endüstriden kaynaklı ağır metal içeren atık sular doğrudan veya dolaylı olarak doğaya bırakılmaktadır. Bunların çoğu toksik etkiye sahiptir ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda kanser, organ hasarları, sinir sistemi hasarları gibi sağlık problemlerine sebep olduğu ise araştırmalarla kanıtlanmıştır. Ağır metal atıklarının dışında boya içeren atık su miktarı da boya üretimindeki artışa ve sektörel kullanıma bağlı olarak giderek artmaktadır. Tekstil endüstrisi, kağıt endüstrisi, gıda teknolojileri, tarımsal aktiviteler, eczacılık, kozmetik sektörü gibi birçok endüstriden gelen atık sular yüksek konsantrasyonlarda boya içermektedir. Bununla birlikte kağıt, demir-çelik, metalürji, deri üretimi, tekstil vb. gibi endüstrilerden kaynaklanan atık sularda boya ve ağır metal gibi zehirli maddeler sıklıkla bir arada bulunabilmektedir.

Atık sulardan ağır metal uzaklaştırma yöntemleri arasında kimyasal çöktürme ve filtrasyon, elektrokimyasal yöntemler, kimyasal oksidasyon ve indirgenme, iyon değişimi, buharlaştırma, ters ozmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin tek başlarına avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal çöktürme ve filtrasyon işleminde atık çamur oluşumu, ters ozmoz yönteminde yüksek basınç kullanılması ve oldukça maliyetli bir proses olması gibi dezavantajları bu yöntemlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. Atık su arıtımında kullanılacak yöntemin kendisi de çevre dostu olmalı, yüksek verim ve düşük maliyetle arıtım olanağı sağlamalıdır. Bu bakımdan adsorpsiyon metodu ekonomik, hızlı, çevre dostu ve etkin arıtma sağladığı için kullanım potansiyeli yüksek olan bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adsorpsiyon prosesinde çok sayıda adsorbent kullanılabilir. Verimli ve ekonomik olarak kullanılacak adsorbentlerin geliştirilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. Bir adsorbentin en önemli özelliği yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına sahip olan adsorbentler tercih edilmelidir.

Son yıllarda nanoteknolojideki gelişmeler ve nanoteknolojik faaliyetlerin uygulama alanlarının artmasıyla birlikte, çevresel uygulamalarda da bu teknolojiye yararlanılması gündeme gelmektedir. Nanopartiküller sahip oldukları yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacimleri, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımları, kolay modifiye edilebilir olmaları ve yüksek spesifik yüzey reaktivitelerinden dolayı büyük önem taşımaktadırlar.

Tez çalışmasının amacı manyetik halloysit nanotüpleri (MHLT), biyopolimerik kitosan (KTS) ile nanokompozit hale getirerek, endüstriyel atık sularındaki kalıcı ve düşük derişimleri bile toksik olan Cr (VI) ağır metali ve katyonik bir boyar madde olan metilen mavisini uzaklaştırmaktır. Kitosan (KTS) ve halloysit (HLT) ağır metal ve boyar madde gideriminde kullanılan doğal sorbentlerdir. Bu sorbentlerin doğal yapısı onları biyobozunur yaparken, ucuz olmaları, toksik olmamaları ve ayrıca modifiye edilerek adsorplama kapasitelerinin artırılabilmesi onların daha etkin kullanılmalarını sağlayabilmektedir.

Sentezlenecek nanokompozitlere manyetik özellik kazandırılarak sulu ortamlardan kolay bir şekilde ayrılması sağlanmıştır. Manyetik ayırma, manyetik nanopartiküllerin ayrılması için çabuk ve etkili bir teknik olarak düşünülmektedir. Atık su arıtımı açısından manyetik nanopartiküllerin kuşkusuz en önemli özelliği bir dış manyetik alan kullanılarak sulu akımlardan kolayca ayrılabilmesidir. Adsorbentin sulu akımdan santrifüjleme prosesi gerektirmeksizin bu şekilde kolayca ayrılması, endüstriyel uygulamaların önünü açacak, ayırma prosesleri için gerekli harcamaları azalttığından prosesi daha ekonomik hale getirebilecektir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Kullanılmaları sırasında suyun içeriğine organik ve inorganik zararlı maddeler girmesi sonucu kirlenen ve akarsu, göl ve deniz gibi çevre su kaynaklarına bırakılan sular “atık su” olarak adlandırılır. Atık sular “evsel atık sular” ve “endüstriyel atık sular” olarak başlıca iki grupta toplanabilir. Endüstriyel atık suların kimyasal bileşimi evsel atık suların kimyasal bileşimine göre daha çok toksik madde içermektedir. Endüstriyel atık suların debisi evsel atık sulara göre daha fazla salınım göstermektedir [1].

Atık suların herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan çevre su kaynaklarına bırakılması, doğal sulardaki canlı yaşamının zarar görmesine ve bazı canlı türlerinin kısa süre içerisinde yok olmasına sebep olmaktadır. Atık su içerisinde var olan bileşenler canlı yaşamını öldürecek kadar yüksek dozda olmasa bile, su içerisinde birikerek ve buradan besin zincirine dahil olarak ekosistemin dengelerini bozucu etki yapmaktadır.

Günümüzde endüstriyel gelişmeler ile birlikte, nüfus artışı, sanayileşme gibi etkenler sebebiyle atık suların çevreyi kirlenme etkilerinde de büyük artışlar olmuştur [2]. Ülkemizde birçok nehir ve göl kısa sürelerde aşırı şekilde kirlenmiştir. Sürdürülebilir teknolojik kalkınmanın ancak eko sistemin korunması ile sağlanabileceği, aksi halde doğal kaynakların kirlenmesi sonucu gelişmiş olan teknolojinin yürütülemez bir duruma geleceği gözden uzak tutulmamalı ve atık sular mutlaka arıtılarak çevre kaynaklarına verilmelidir [1].

Atık suların kirliliği fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak temelde üç başlık altında incelenebilir. Fiziksel kirlilik; renklenme, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, bulanıklık, askıdaki toplam katı maddeler ve köpüklenmeyle kendini gösterir. Bu tür sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; renk, suyun sıcaklığı, koku ve tat, bulanıklığı ve elektriksel iletkenliğidir. Su saf halde renksizdir ancak demir, mangan ve krom gibi bazı metal bileşiklerinin suda bulunması veya suda çözünen, koloidal olarak asılı kalan organik maddelerin suda bulunması da suya renk vermektedir.

Atık suların kimyasal özelliği ise içerisinde bulunan çözünmüş organik maddeler, toksik, azotlu ve fosforlu maddeler ile açıklanabilir. Öte yandan kimyasal kirliliğe organik-inorganik atıklar ve gazlar sebep olmaktadır. Ağır metaller, inorganik atıklar içinde başlıca kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. Atık sularda pH, alkalinite, asidite, klorür, sülfat, azot, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı), ağır metaller ve toksik maddeler (fenol, siyanür, pestisitler) ise saptanması gereken kimyasal parametrelerdir [3].

Kimyasal kirleticiler kalıcılıklarına göre üç grupta toplanabilir.

i) Bozunmayan Kimyasal Kirleticiler

Zamanla kimyasal ve biyolojik parçalanmaya uğramayan klorür ve bunun gibi inorganik bileşiklerdir. Derişimleri birikimden ötürü zamanla artar, yağmur suları ile azalır.

ii) Bozunan Kimyasal Kirleticiler

Bozunan kimyasal kirleticiler biyolojik yolla parçalanabilen organik maddelerdir. Bu kirleticiler mikroorganizmalar aracılığıyla bozularak inorganik maddelere dönüşürler.

iii) Kalıcılar

Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller ve tarım ilaçları gibi organik maddelerdir.

Atık sulardaki biyolojik kirlenme ise, halk sağlığı bakımından en önemli kirlenme sayılabilecek olup, alıcı ortama dökülen atıkların içinde patojenik mikroorganizmaların sebep olduğu kirlilik tipidir. Biyolojik kirliliğe sebep olan mikroorganizmalar yok oluncaya kadar alıcı ortam sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Alıcı ortamda patojenik mikroorganizmaların oluşturduğu mikrobiyolojik kirlenmenin belirlenmesi, indikatör olarak adlandırılan belli mikroorganizmaların yardımıyla yapılmakta, bu iş için ise genel olarak koliform bakteri grubu kullanılmaktadır [4].

Atık su arıtımında temel amaç, atık sudaki BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı)'nin, asılı katıların, patolojik organizmaların, toksik maddelerin, çözünmüş katıların ve biyolojik bozunmaya uğramayan bileşiklerin miktarlarını azaltarak atık suyu çevreye daha temiz ve zararsız olarak bırakabilmektir [1,6]. Atık suların arıtılması esas olarak üç ana grup altında toplanabilir. Bir atık su işleme tesisi genel olarak, ön arıtma, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma ünitelerini içerir. Bu yöntemler Şekil 2.1' de verilmektedir.

Fiziksel	Kimyasal	Biyolojik	Fizikokimyasal
Çöktürme	Nötralizasyon	Aerobik arıtma	Pıhtılaştırma
Filtrasyon	İyon değişirme	Aktif çamur	Yumaklaştırma
Sıcaklık giderme	Yükseltgeme	Anaerobik çürütme	Havalandırma
Adsorpsiyon	Kataliz	Bakteriyel giderim	Aktifkarbon
Dondurma	İndirgeme		filtasyonu
			Köpük kırma
			Solvent
			ekstraksiyonu
			Osmoz
			Elektroliz
			Damıtma

Şekil 2.1. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri

i) Fiziksel Arıtma: Fiziksel arıtma yöntemleri ile su içinde bulunan askıdaki katı maddeler ve yüzebilen tanecikler uzaklaştırılır. Bu işlemler esnasında katı tanecikler ile birlikte biyokimyasal oksijen ihtiyacı değerinde de az miktarda azalma gözlenebilir. Atık suların taşımış olduğu katı askıdaki maddeler esas olarak ızgaradan geçirme, kum tutma, çöktürme, dengeleme havuzları ile arıtım, yüzdürme ve yağ ayırma işlemleri ile giderilir.

ii) Kimyasal Arıtma: Atık sular içerisinde bulunan ağır metallerin çevre su kaynaklarına karışması eko sistem için oldukça tehlikelidir. Bakır, çinko, krom, kurşun, kadmiyum vb. ağır metal iyonlarına endüstriyel atıklarda sıkça rastlanır. Ağır metal iyonu içeren atık sular özellikle Maden Endüstrisi (Ocaklarda cevher çıkarılması, Zenginleştirilmesi vb.), Metal İşleme (Başta demir-çelik olmak üzere, bakır, çinko, pirinç vb. kullanıldığı prosesler) ve Kimya Endüstrisi (Metal kaplama işlemleri) gibi endüstri kollarından kaynaklanmaktadır [1]. Atık su içinde bulunan asitler ve bazlar nötrale edilerek giderilir. Ağır metal iyonları ve fosfatlar kimyasal

olarak çökeltilerek uzaklaştırılır. Çökeltme amacıyla genellikle kalsiyum hidroksit (kireç) kullanılmaktadır [3].

iii) Biyolojik Arıtma: Biyolojik arıtma işlemi esas olarak, atık su içinde çözünmüş olarak bulunan organik bileşiklerin ve askıdaki katı maddelerin bakteriler tarafından parçalanarak çökebilen maddelere dönüştürülmesi olayıdır. Bu arıtma yöntemi aslında doğada yürümekte olan karbon çevriminde yer alan çürüme olaylarının hızlandırılmış şeklidir. Biyolojik arıtma sırasında mikroorganizmalar azot ve karbon içeren organik bileşikleri besin olarak kullanarak onları kararlı bileşikler haline dönüştürürler. Organik kirleticilerin parçalanma reaksiyonları çok sayıda ve değişik mikroorganizmalarca gerçekleştirilir. Bu mikroorganizmalar aerobik, anaerobik ve fakültatif olarak sınıflandırılabilirler.

2.1.1. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyon

Adsorpsiyon çözelti ortamındaki çözünmüş maddelerin, uygun bir ara yüzeyde toplanması olayıdır. Yüzeye tutunan madde gaz veya sıvı halde olabilir. Ayrıca adsorpsiyon madde konsantrasyonunun katı yüzeyinde yığın derişime oranla artması olarak da tanımlanabilir. Katı yüzeyinde tutunan malzemeye “adsorblanan madde” ve üzerinde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği katıya “adsorbent” denmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki etkileşime bağlıdır [4].

Günümüzde enerji ve maden endüstrisi, demir-çelik endüstrileri, gübre ve pestisit endüstrisi, tekstil endüstrisi gibi birçok farklı endüstriden gelen ağır metal içeren atık sular doğrudan veya dolaylı olarak doğaya bırakılmaktadır. Bunların çoğu toksik etkiye sahiptir ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda kanser, organ hasarları, sinir sistemi hasarları gibi sağlık problemlerine sebep olduğu ise araştırmalarla kanıtlanmıştır [5].

Ağır metal atıklarının dışında boya içeren atık su miktarı da boya üretimindeki artışa ve sektörel kullanıma bağlı olarak giderek artmaktadır. Tekstil endüstrisi, kağıt endüstrisi, gıda teknolojileri, tarımsal aktiviteler, eczacılık, kozmetik sektörü gibi bir çok endüstriden gelen atık sular yüksek konsantrasyonlarda boya içermektedir.

Bununla birlikte birçok boyarmadde karmaşık organik yapısından dolayı biyolojik olarak bozunmaya, yükseltgenmeye ve ışığa karşı dirençlidirler. Bu durum, araştırmacıları atık su arıtımında daha etkili yöntemler bulmaya yöneltmektedir.

Atık su arıtımında kullanılacak yöntemin kendisi de çevre dostu olmalı, yüksek verim ve düşük maliyetle arıtım olanağı sağlamalıdır. Bu bakımdan adsorpsiyon metodu ekonomik, hızlı, çevre dostu ve etkin arıtma sağladığı için kullanım potansiyeli çok yüksek olan bir teknik olarak tercih edilmektedir.

2.2. Ağır Metaller

Ağır metal tanımı için yoğunluk, atomik ağırlık, kimyasal özellikler veya toksisite üzerine dayanan farklı tanımlamalar önerilmiştir. Genellikle zehir etkisi olan ve çevre kirliliğine neden olan bütün metaller için ağır metal terimi kullanılabilir [7]. Ekolojik açıdan önem arz eden başlıca ağır metaller arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Tl), zirkonyum (Zr), tungsten (W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn)' dir [8]. Bunlardan Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, Co, As ve Cr doğada birikim yapabilen, diğerlerine oranla daha çok toksik etkiye sahip elementler olarak sayılabilir.

2.2.1. Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi

Atık sulardan ağır metal uzaklaştırma yöntemleri arasında kimyasal çöktürme ve filtrasyon, elektrokimyasal yöntemler, kimyasal oksidasyon ve indirgenme, iyon değişimi, buharlaştırma, ters ozmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır [9]. Ancak bu yöntemlerin tek başlarına avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal çöktürme ve filtrasyon işleminde atık çamur oluşumu, ters ozmoz yönteminde yüksek basınç kullanılması ve oldukça maliyetli bir proses olması gibi dezavantajları bu yöntemlerin kullanımını sınırlandırmaktadır [10]. Bu yöntemler, özellikle, sulu çözeltilerdeki metal iyonu derişimi 1 – 100 mg/L gibi düşük derişimlerde olduğunda etkisizdir ve aynı zamanda işlenmesi gereken çok büyük miktarlarda çamur üretirler. Emisyon standartlarının zamanla daraltılması geleneksel yöntemleri yetersiz

kılmıştır. Atık su arıtımında kullanılacak yöntemin kendisi de çevre dostu olmalı, yüksek verim ve düşük maliyetle arıtım olanağı sağlamalıdır.

Ters Osmoz: Atık su içinde çözünmüş olan ağır metallerin yarı geçirgen bir zar ile ortamdan ayrılarak, osmotik basıncın tersi yönde, daha güçlü bir basınç altında ayrılması işlemidir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı pahalı olmasıdır.

Ultrafiltrasyon: Basınç altında membranlardan ağır metallerin giderilmesi uygulamasıdır. Bu uygulamanın ters osmoz sisteminden en belirgin farkı daha düşük basınç altında gerçekleştiriliyor olmasıdır. Genellikle yağ ve renkli koloidal çözeltilerin arıtılması işlemlerinde kullanılmaktadır. Dezavantajları içinde en temeli çamur oluşumu ve membran gözeneklerinin tıkanmasıdır.

Elektrodiyaliz: Bu proseste, iyonik bileşenler (ağır metaller), yarı geçirgen iyon seçici membran kullanımı ile ayrılır. İki elektrot arasında doğurulan bir elektrik potansiyeli farkı sonucu, çözelti içerisinde bir elektrik akımı oluşur. Bundan ötürü de katyonlar negatif elektroda, anyonlar ise pozitif elektroda yaklaşırlar. Katyon ve anyonlar ilgili elektrotlara doğru bir çekim altına girerken düzenek içerisindeki anyon ve katyona duyarlı zarlardan geçerler.

Düşük çözünürlüğe sahip tuzların membran yüzeyinde çökerek kalması ve koloidal çözelti içerisindeki organik maddelerin membran gözeneklerini tıkanması elektrodiyaliz prosesinin en önemli dezavantajlarıdır. Membranların tıkanmasını azaltmak ve gidermek için elektrodiyaliz öncesi ön filtrasyon, kimyasal çöktürme ve aktif karbon ile muamele gerekli olabilmektedir.

İyon Değişimi: Proses, ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerce fonksiyonel grup olarak katı yüzeyinde immobilize edilerek, ortamda bulunan diğer iyonlarla değiştirilmesi şeklindedir. İyon değişimi bir kolon boyunca gerçekleşir. Kolon içindeki reçinenin iyon yakalama kapasitesinin düşmesiyle verim azalır. Bu gibi durumlarda kolonda uygun bir çözelti kullanılarak geri yıkama işlemi ile kolon rejenerasyonu yapılması gerekmektedir. Yüksek maliyet ve belirli iyonların kısmen giderilmesi gibi zorluklar içermektedir.

Kimyasal Çöktürme: Metallerin kimyasal olarak çöktürülmesi kireç, demir tuzları ve diğer organik polimerler gibi koagülant ilavesi ile elde edilir. Kimyasal çöktürme prosesi esnasında yüksek miktarda üretilen ve toksik bileşikler içeren çamur ana dezavantajdır. Çöken ağır metallerin toksisitelerinden ötürü çamur stabilizasyonu için anaerobik parçalamada sıkıntılar gözlenebilmektedir. Atık çamurları yüksek toksik madde içerdiğinden arıtılması ve uzaklaştırılması zordur.

Fitoremediasyon: Metaller ile kirletilmiş olan toprak, sediment, ve suların bazı bitkiler kullanılarak metalden arındırılması işlemidir. Dezavantajları olarak proses esnasında metallerin uzaklaştırılmasının ve daha sonraki prosesler için bitki rejenerasyonunun uzun zaman alıyor olması tespit edilmiştir. Ancak, tüm bu metotlarda, yetersiz metal giderimi, yüksek reaktif ve enerji ihtiyacı, özel bertaraf teknikleri ile koşulları gerektiren ve dikkatli atılması gereken toksik çamur veya diğer atık ürünlerinin oluşması gibi dezavantajlar yer almaktadır.

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin ortama eklenen katı bir maddenin yüzeyinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetlerce tutulmaları işlemidir. Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, zayıf çekim kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşirken, kimyasal bir bağlanma söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonda kirletici ile adsorblayıcı arasında kimyasal olarak bağlanma meydana gelmektedir. İyonik adsorpsiyon ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin rol aldığı bir adsorpsiyon şeklidir.

Biyosorpsiyon: Biyolojik adsorpsiyonda, canlı veya ölü halde bulunan mikroorganizmalar, kirleticileri fiziksel ve kimyasal olarak adsorplarlar. Ağır metallerin ve bazı radyoaktif elementlerin atık sulardan uzaklaştırılmasında biyosorpsiyon yöntemi son yıllarda oldukça sıklıkla kullanılmaktadır.

2.3. Krom

Krom, 1797'de Fransız kimyager Louis Vauquelin tarafından keşfedilmiştir. Bileşiklerinde bulunan birçok farklı renk nedeniyle krom olarak isimlendirilmiştir. Krom, dünyanın en bol 21. elementi (122 ppm civarında) ve altıncı en bol geçiş

metalidir. Esas krom cevheri olan demir kromit, FeCr_2O_4 , ağırlıklı olarak Güney Afrika'da (dünya rezervlerinin% 96'sı ile), Rusya ve Filipinler'de bulunur. Daha az yaygın olan kaynaklar ise krokoit, PbCrO_4 ve Cr_2O_3 'dür. Zümrüt ve yakut taşlar renklerini krom izlerine borçludur.

Krom kirliliğinin giderilmesi, ekosisteme ve insan sağlığına olan toksisitesi ve kanserojen yapısı nedeniyle son yıllarda büyük önem teşkil etmektedir [11]. Bu nedenle Cr (VI) iyonları içeren atık sular çevreye boşaltılmadan önce işleminden geçirilmelidir. Krom, sulu ortamlarda Cr^{+3} ve Cr^{+6} olmak üzere iki farklı iyonik formda oluşmaktadır. Cr (VI) sulu ortamda yüksek derecede çözünürdür ve Cr (III)' e göre geniş bir pH aralığında düşük konsantrasyonlarda bile daha toksik ve kanserojendir. Cr (VI) birikimi ve doğrudan teması insan sağlığı açısından cilt tahrişi, çeşitli kanserler ve organ hasarları gibi ciddi sağlık problemlerine sebep olmaktadır [12]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından yüzey suyu üzerine Cr (VI) deşarj standardı toplam krom için 0.1 mg/L olarak verilmiştir ve bu Cr (VI) dahil tüm krom türlerini kapsamaktadır [13].

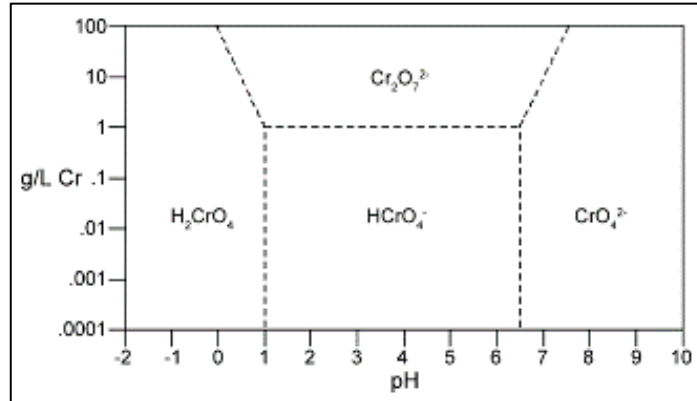
Endüstriyel atıklarda krom, kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) formunda sulu ortamlarda bulunmakta olup, anyonik özellik göstermektedir. Değişen konsantrasyonlarda Cr (VI) ve Cr (III) içeren atık sular elektrokaplama, tekstil ve deri endüstrisi, boya endüstrileri, petrol rafinasyon işlemleri gibi çeşitli endüstriyel işlemlerden kaynaklanmaktadır [14]. Şekil 2.2' de bazı endüstriyel atık suların farklı konsantrasyonlarda içerdikleri krom miktarları gösterilmiştir.

Çevre için son derece zararlı olan Cr^{+6} nın atık sulardan giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlileri, Cr^{+6} nın kimyasal olarak Cr^{+3} e indirgenmesi, iyon değişimi yoluyla absorbe edilmesi, elektrokimyasal olarak indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma yöntemleridir [1]. Bunların dışında adsorpsiyon, ters osmoz gibi daha spesifik arıtım prosesleri de vardır. Doğrudan Cr^{+3} kullanan endüstrilerden gelen ve/veya Cr^{+6} 'nın kimyasal indirgenmesi basamağının sonucu olarak oluşan Cr^{+3} 'ün klasik arıtım yöntemleri ise çöktürme ve iyon değişimi olmak üzere iki ana başlık altında toplanır.

Proses	Krom Konsantrasyonu (mg/L)
Özel metal işleme banyoları	10.4
Evsel boya atıkları	300
Krom oksit üretimi	101
Mürekkep formülasyon atığı	150
Alüminyum üretimi	136
Otomobil parçaları	30
Demir alaşımları üretimi	0.06-121
Kaplamalar	600

Şekil 2.2. Bazı endüstriyel atık sulardaki krom miktarları

Sulu çözeltilerde, Cr (VI) anyonu basit bir monovalent anyon değil, daha çok çözeltinin pH'ına bağlı olarak bir dizi kromat anyonudur. Kromatlar çözelti fazında pH'ın bir fonksiyonu olarak H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} and $Cr_2O_7^{2-}$ gibi çeşitli formlarda bulunabilirler. pH 2 ve 6 arasında $HCrO_4^-$ and $Cr_2O_7^{2-}$ dengede olup, ana bileşen $HCrO_4^-$ dir. pH arttıkça bu form CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ e kayar [11]. pH değeri 6.5' in üstünde olduğunda CrO_4^{2-} sulu fazdaki tek kromat türüdür. Şekil 2.3' de Cr (VI) için tür diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3. Cr (VI)'nin tür diyagramı [12]

2.4. Boyar Maddeler

Cisimlerin yüzeylerinin dış etkilere korunması veya renklendirilerek kullanım amacına uygun olarak daha iyi bir görünüm sağlanması için kullanılan maddelere

“Boya” denmektedir. Boyalar bağlayıcı bir malzemeyle karıştırılmış ancak çözünmemiş karışımlardır.

Cisimleri renkli hale getirmek için kullanılan malzemelere ise “Boyar Madde” denmektedir. Cisimlere uygulandığında renk veren her madde için boyar madde tanımı kullanılamamaktadır. Boyar maddeler kullanılarak yapılan renklendirme işlemi boyayla yapılan renklendirmeden farklıdır.

Günümüzde boyarmadde sanayi, modern kimyanın önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Tekstil sanayi boyarmaddelerin kullanıldığı başlıca sektörlerden biri olmakla birlikte inşaat, otomotiv, plastik gibi birçok farklı alanda da boyalar ve boyar maddeler sıklıkla kullanılmaktadır. Tekstil sanayinde madeni ve organik boyalar kullanılmaktadır. Organik boyalar, tabii ve sentetik boyalar olarak çeşitlilik göstermektedir. Asıl boya sanayisinde boyalar su bazlı ve solvent bazlı olarak üretilmektedirler [15].

Boyalar farklı kimyasal yapılar içermekle birlikte genellikle kromofor ve fonksiyon grubu gibi bileşiklerden oluşmaktadırlar. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bileşiktir ve renk veren anlamında kullanılmaktadır. Kromofor grupları bir veya birden fazla bağ içerebilmektedir. Kromofor yapısında bulunan bağlar değişken olup ışığı absorplamaları yoluyla, boyanın parlak renkte görünmesini sağlamaktadırlar. Boyalarda genellikle kromofor grubu olarak azo grubu kullanılmaktadır. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Boyanın yapısında bulunan bu gruplar aromatik yapıya renk vermekle birlikte, görünür spektrumda adsorbent bantlarının ortaya çıkmasını sebep olmaktadır.

2.4.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin değişik karakteristik özellikleri dikkate alınarak 3 grupta inceleme yapılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristik özellikler göz önüne alınabilir [16].

- a) Çözünürlüklerine göre sınıflandırma
- b) Boyama özelliklerine göre sınıflandırma
- c) Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyar maddeler en genel anlamda yapılacak bir sınıflandırma ile üç grupta sınıflandırılabilir [4];

- a) Anyonik Boyar Maddeler: Reaktif, direkt ve asit boyar maddeler
- b) Katyonik Boyar Maddeler: Bazik boyar maddeler
- c) İyonik Olmayan Boyar Maddeler: Dispers boyar maddeler

a) Anyonik (Asidik) Boyar Maddeler

Genel formülleri $Bm-SO_3Na^+$ (Bm: boyar madde renkli kısmı) şeklinde yazılabilen asidik boyar maddeler, molekülde bir ya da birden fazla sülfonik asit grubu ($-SO_3H$) veya karboksilik asit grubu ($-COOH$) içerirler [17]. Asidik boyar maddeler, kimyasal açıdan anyonik boyar madde sınıfına girerler.

b) Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (-örneğin NH_2) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur [16].

c) Dispers Boyar Maddeler

Suda eser miktarlarda çözünen ve bu sebeple sudaki dispersiyonları şeklinde uygulanan boyar maddelerdir. Dispers boyar maddeleri amino ve hidroksil grubu içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür.

2.4.2. Boyar Madde İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Başta tekstil endüstrisi olmak üzere boyar maddelerin kullanıldığı birçok farklı endüstri dalında büyük oranlarda su ve kimyasal madde tüketilmektedir. Boyama sırasında veya diğer işlemler için kullanılabilen bileşiklerin farklılıklarına göre oluşan atık suyun özelliği de farklılık gösterebilmektedir [18].

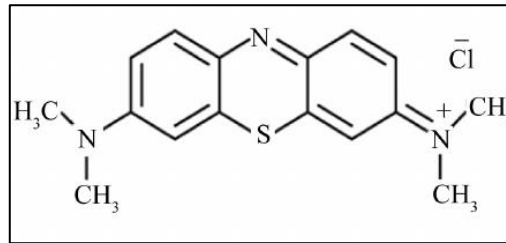
Alıcı ortama bırakılan renklenmiş atık sular, ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olur ve fotosentetik aktiviteye olumsuz etkisi olur. Aynı zamanda boyar maddeler

sudaki canlılarda birikip toksik ve kanserojen etki gösterebilirler. Bu sebeple farklı endüstrilerden kaynaklı boya madde içeriği olan atık sular alıcı ortama verilmeden uygun proseslerden geçirilmelidir. Boya maddenin kimyasal yapısına ve sentetik kökenine göre uygun arıtım yöntemleri bulunmaktadır.

Boya madde içeren atık suların arıtılması için genellikle kullanılan kimyasal yöntemler, oksidasyon yöntemi, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleri olarak verilebilir [18]. Aynı zamanda boya madde içeren atık suların arıtılmasında adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi gibi fiziksel ayırma metotları da uygulanmaktadır.

2.5. Metilen Mavisi

Metilen mavisi katyonik bir boyadır. Koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşmuştur ve kokusuzdur. Metilen mavisi, molekül ağırlığı 319.86 g/mol olan ve $C_{16}H_{18}ClN_3S.H_2O$ formülü ile ifade edilen bir maddedir [19]. Şekil 2.4' de metilen mavisinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

Metilen mavisi katyonik olup, başta tekstil endüstrisinde olmak üzere, kağıt boyamada, yün ve kumaş boyamada, saç boyamada sıklıkla kullanılan bir boya maddesidir. Metilen mavisi ayrıca laboratuvarlardaki bakterileri boyamada ve tıbbi uygulamalarda da kullanılmaktadır [19]. Yüksek derecede zehirli etkileri olmamakla birlikte, solunması halinde nefes almada güçlük, kalp atışlarında artış, şok durumları, mide bulantısı, ishal ve kusmaya sebep olabilen, sulu ortamlarda çok küçük yoğunluklarda bile fotosentetik aktiviteleri engelleyebilen, balıklar için toksik etki yapabilen bir maddedir. Aynı zamanda insanlar üzerinde kanserojen etkiye sebep olabilmektedir.

Çizelge 2.1. Metilen mavisi boyar maddesinin özellikleri

Moleküler Formülü	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
IUPAC Adı	3,7-bis(Dimethylamino)phenazathionium chloride
Moleküler Ağırlığı	319,85 g/mol
Suda Çözünürlüğü	4 mg/ml
Absorpsiyon Dalga Boyu	668 nm

2.6. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon bir ortamda sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin, ortama eklenecek katı bir maddenin yüzeyi üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetler aracılığıyla tutulma işlemidir. Adsorpsiyonda birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorbent denilmektedir.

Katı faz içerisinde yer alan atom ve moleküller, aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden ötürü, iyonik bağlar ve Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen kuvvetlerden ötürü bir arada bulunurlar [20].

Katı maddenin örgüsünün iç taraflarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelendiği için çekim kuvvetleri dengeli bir dağılım sergilemektedir. Buna karşın katının yüzeyi için farklı bir durum söz konusudur. Katı molekülünün iç tarafı diğer moleküllerle çevrelendiğinden, karşılıklı çekim kuvvetlerinin etkisinde bulunur ama dış tarafında yani yüzey tarafında serbest kuvvetler hüküm sürmektedir [21].

Bu doymamış kuvvetler, maddenin dış yüzeyinde bir yüzey gerilimine yol açmaktadır. Doymamış bu kuvvetler, katı yüzeyden dışarıya doğru yayılır ve buldukları ortamdaki sıvı veya gaz moleküllerinin çekim kuvvetleri ile etkileşime girer. Böylelikle karşılıklı, kombine çekim kuvvetleri oluşur ve birbirlerini dengeler. Bu durum da adsorpsiyonun şiddetini oluşturur. Daha yüksek çekim gücüne sahip molekülün adsorpsiyon esnasında yüzeyindeki dengesiz çekim kuvvetlerinin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşürülür [22].

Atık su arıtımı uygulamalarındaki kullanım şeklinde ise, adsorpsiyon, atık sularda çözülmüş olarak bulunan bazı organik ve kimyasal kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulmasıdır. Konvansiyonel su arıtımı yöntemleriyle arıtılması sıkıntılı olan, içinde buldukları ortamda toksisite, koku ve renk kirliliğine sebep olan organik ve kimyasal maddelerin, ortama eklenecek katı bir madde ile kimyasal ve fiziksel bağlar aracılığıyla tutundurulurken, ortamdan uzaklaştırılmasıyla atık su arıtımı sistemlerinde kullanılmaktadır.

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorbent arasında zayıf çekim kuvvetleri yani Van der Waals kuvvetleri yüzeye tutulmayı gerçekleştirir. Adsorpsiyon uygulamalarında en yaygın olan türdür. Hemen hemen tüm katılar adsorbent, buna karşın pek çok sıvı ve gaz da adsorbat olarak kullanılabilirler [21].

Fiziksel adsorpsiyon zayıf bağlardan oluştuğu için adsorplanma kolaylıkla tersinir şekilde dönüştürülebilmektedir [20]. Bu tür adsorpsiyon için düşük bir sıcaklık aralığı yeterlidir ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Bundan ötürü, adsorbatın çözeltideki derişimin değişimiyle adsorplanan moleküller rahatça desorbe olabilmektedir [23].

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbatla adsorbent arasındaki bağlarda fonksiyonel gruplar ön planda olup, yüzeydeki fonksiyonel gruplar kimyasal etkileşime girmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, bağların zayıf olduğu fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifik olduğu görülmektedir. Burada hemen hemen tüm katılar ve sıvı ya da gazlardan adsorbent ve adsorbat olarak bahsedebilmek mümkün değildir, çünkü ancak bazı katılar adsorbent ve ancak bazı sıvı ya da gazlar adsorbe olabilmektedir [23]. Bu tür adsorpsiyonlar genelde yüksek sıcaklık aralıklarında oluşabilmektedir ve adsorpsiyon esnasında oluşan ısı, reaksiyon ısısından daha yüksektir (5 ile 100 kcal/mol). Aktivasyon enerjisi de yüksek olup, bağlanma tersinmezdir.

2.6.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin rol aldığı bir adsorpsiyon şeklidir. Yüzeylerdeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutulması işlemidir. İyonik adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan farkı, iyonik etkileşmenin yani bağlanma kuvvetinin fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü olmasıdır. Ortamın iyonik şiddeti ve pH seviyesi, bu tür adsorpsiyonları doğrudan etkilemektedir [23].

Bu üç tür adsorpsiyon şeklinde, çeşitli farklılıklar bulunuyor olmasına rağmen, çoğu adsorpsiyon olayında yukarıda bahsedilen üç adsorpsiyon çeşidi birlikte veya ardi ardına görülür, hangi tür adsorpsiyonun hüküm sürdüğüne dair kesin bir ayırım yapılamaz [24, 25].

2.7. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon verimi çok sayıda parametreye bağlı olarak değişebilmektedir. Adsorpsiyona etki eden etmenler yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, ortamın pH'ı, temas süresi ve sıcaklık olarak sayılabilir.

2.7.1. Ortamın pH Değeri

Adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerden biri ortamın pH değeridir. Hidroksil (OH⁻) ve hidroniyum iyonları çok kuvvetli bir şekilde adsorbe olabildikleri için, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden doğrudan etkilenmektedir [26]. Adsorpsiyonda farklı yükteki iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilmektedirler. Yapısı basit bileşikler pH 7 ve civarında en düşük oranlarda adsorbe olurlar. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyindeki pozitif gerilimlerin artışı, negatif yüklü adsorbatların adsorpsiyonunu artırırken, yüksek pH değerindeki çözeltilerde ise bu durumun tam tersi gerçekleşir. Örnek olarak katyonik iyonlar yüksek pH' larda daha iyi adsorplanırken, anyonik iyonlar düşük pH' larda daha iyi adsorplanırlar.

2.7.2. Ortamın Sıcaklığı

Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle egzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon verimi artar. Adsorpsiyon tepkimesi endotermik ise sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyon verimi artar. Sıcaklıkta meydana gelen küçük değişimler adsorpsiyon şiddetini önemli ölçüde değiştirmez. Öte yandan sıcaklığın artması ile birlikte maddelerin çözelti içerisindeki çözünürlükleri artacağından adsorpsiyon verimi düşebilmektedir. Sıcaklık reaksiyon hızına da etki eden önemli bir parametredir.

2.7.3. Adsorbent ve Adsorbatın Yapısı ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak adsorbentın spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Adsorbentın toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmına “spesifik yüzey alanı” denilmektedir. Adsorpsiyon partikül yüzeyinde gerçekleşen bir olay olduğu için adsorpsiyon verimliliği spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Belirli bir kütledeki katı adsorbentın adsorpsiyon verimliliği, bu malzemenin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli yapıda olması ile artmaktadır. Bu sebeple gözenek hacmi çok ve daha tanecikli yapıda katı adsorbentlerin kullanımı adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır [27].

Adsorbentın tanecik boyutu da adsorpsiyonda önemli bir değişkendir. Tanecik boyutu doğrudan adsorpsiyon hızını etkilemektedir ve adsorpsiyon hızı tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Küçük taneciklerde yüzey alanı büyümektedir ve çözelti ile temas daha kolay gerçekleşeceği için adsorpsiyon verimliliğini direk olarak etkilemektedir.

Adsorpsiyon olayında kullanılabilen çok çeşitli adsorbent türü olmakla birlikte bu malzemelerin gözenek yapıları farklılıklar göstermektedir. Farklı adsorbentler farklı boyutlarda mikro, mezo ve makro gözenek yapılarına sahip olabilirler. Gözenek çapı 2 nm den küçük olduğunda adsorbent mikropor, gözenek çapı 2-50 nm arasında değişim gösterdiğinde mezopor ve 50 nm den daha büyük gözenek çapına sahip adsorbentler ise makropor yapısındadırlar. Adsorbent içerisinde ne kadar çok mikropor yapısı bulunuyorsa adsorbentın yüzey alanı o kadar büyük olmaktadır [27].

Bu durum küçük moleküllerin kolayca adsorbe olmasını sağlar. Aynı zamanda adsorbent yapısı içerisinde makrogözeneklerin geniş hacimde yer alması hacimce büyük moleküllerin tutulmasını kolaylaştırmaktadır. Geniş boyutlu adsorbentlerin gözenek boyutunun adsorbatın küçük gözeneklere geçişini hızlandırdığı söylenebilmektedir.

Adsorbatın çözünürlüğü de adsorpsiyona etki eden ve adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli parametrelerden birisidir. Bir maddenin adsorpsiyonu bulunduğu ortam içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Çoğunlukla bir maddenin adsorplanan miktarıyla, adsorpsiyonunun meydana geldiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı bulunmaktadır. Yani çözünürlüğün fazla olması adsorbat ve çözelti arasındaki etkileşimi artırarak adsorplanan madde miktarının düşük olmasına sebep olur.

Adsorbatın bulunduğu çözelti içerisindeki derişiminin adsorpsiyon hızı ve miktarı üzerine etkisi bulunmaktadır. Farklı derişimlerde birim hacimdeki adsorbat miktarı değiştiğinden, adsorbentın adsorplayacağı miktarda değişmektedir. Adsorpsiyon işlemi devam ettikçe çözelti içerisinde var olan adsorbat miktarı azalacağından, adsorpsiyonunda yavaşlanması beklenmektedir. Farklı adsorbentler ve adsorbatlar kullanıldığında çözeltinin başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Bu duruma örnek olarak yüksek metal derişimlerinin adsorpsiyon işlemi için uygun olmaması verilebilir. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır [28, 29].

2.7.4. Temas Süresi

Adsorpsiyon hızı ve verimliliğini etkileyen önemli etmenlerden biriside temas süresidir. Adsorpsiyon ve temas süresi arasındaki etkileşime göre, başlangıç aşamasında yüksek yüzey alanının varlığından dolayı adsorpsiyon miktarında artış olmaktadır. Ancak adsorpsiyon işlemi devam ettikçe azalan yüzey sebebiyle yani adsorbat miktarının azalmasından dolayı adsorplama oranının düşmeye başlaması beklenmektedir. Doygunluk değerine ulaşıldıktan sonra adsorpsiyon işlemi adsorbent dış yüzeyinden ziyade adsorbent gözeneklerinde gerçekleşmektedir ve

bununla birlikte temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon miktarının düşmesine sebep olmaktadır [30].

2.8. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler

Adsorpsiyon prosesinde çok sayıda adsorbent kullanılabilir. Verimli ve ekonomik olarak kullanılacak adsorbentlerin geliştirilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. Bunlar arasında atık suların kimyasal kirleticilerin giderilmesi için dünyada en sık kullanılan adsorbent aktif karbondur. Ancak aktif karbonun maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara neden olmaktadır ve küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlamaktadır.

Belirtilen bu dezavantajlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek adsorbentler kullanılmaktadır. Doğal malzemeler, biyosorbentler, endüstriyel ve tarımsal atıklar gibi geleneksel olmayan düşük fiyatlı birçok adsorbent araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Kil mineralleri (Bentonit, Kaolinit vb.), zeolitler, silisyumlu maddeler (Silika kürecikler, Perlit vb.), tarımsal atıklar (Şeker kamışı küspesi, Mısır koçanı, Pirinç çeltiği, Hindistan cevizi kabuğu), endüstriyel atıklar (Atık çamur, Metal hidroksit çamurları) gibi birçok adsorbent araştırmalarda kullanılmıştır [10, 31]. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda göstermiş oldukları verimlilikleri dolayısıyla dikkat çekmektedirler.

Kitosan (KTS) ve halloysit (HLT) ağır metal ve boyar madde gideriminde kullanılan doğal adsorbentlerdendir. Bu sorbentlerin doğal yapısı onları biyobozunur yaparken, ucuz olmaları, toksik olmamaları ve ayrıca modifiye edilerek adsorplama kapasitelerinin artırılabilmesi onların daha etkin kullanılmalarını sağlayabilmektedir [10].

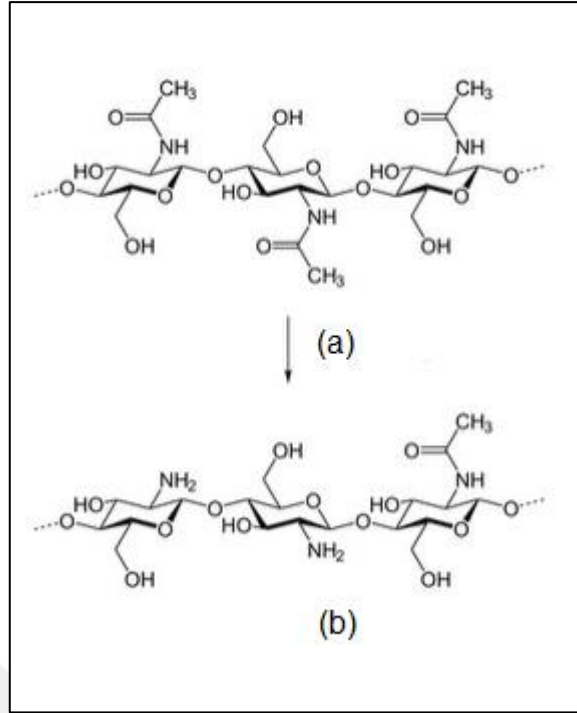
2.8.1. Kitosan

Kitinin deasetillenmiş bir türevi olan kitosan, katyonik bir polisakkarittir ve β -(1,4)-2-asetoamido-2-deoksi-D-glikoz ve β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glikoz ünitelerinin bir kopolimeridir. Deasetilasyon derecesi (DD) kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil gruplarının uzaklaştırılma derecesidir.

Kitosan yapı itibariyle selüloza benzemektedir ve doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci biyopolimerik yapıdadır. Yengeç, karides gibi kabuklu su canlılarının temel bileşeni olup, böceklerin iskelet yapısında ve mantarların hücre duvarlarında kendiliğinden bulunmaktadır. Kabuklu hayvanların atıkları, kuru kütle temeli üzerinden %14-35 oranında kitosan içerir ve yenilebilir deniz ürünü işletim endüstrileri yıllık 1.2×10^5 tondan fazla atık üretirler [32]. Ekonomik olarak oldukça ucuz ve yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi sebebiyle kitosan günümüzde çok tercih edilen bir biyopolimerdir.

Kitosan doğada bol bulunan bir malzeme olması ve sahip olduğu eşsiz fizikokimyasal özelliklere rağmen sudaki sınırlı çözünürlüğünden dolayı kitosanın birçok özelliği yeni keşfedilmektedir ve bu sayede farklı uygulama alanları doğmaktadır. Kitosan suda çözünmemekle birlikte ancak asidik ortamlarda ($\text{pH} < 6$), formik asit, asetik asit ve laktik asit gibi bazı asit çözeltilerinde çözünmekte ve polikasyonik bir polimer haline gelmektedir. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit kullanılmaktadır [32].

Kitosanın çözünürlüğü deasetilasyon derecesine, derişime, asitin cinsine ve pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Asit derişimi azaldığında kitosanın çözünürlüğü azalmaktadır. Şekil 2.5' de kitin ve kitosanın kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5. Kitin (a) ve kitosan (b) kimyasal yapısı

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolay bir şekilde kimyasal olarak modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir [33].

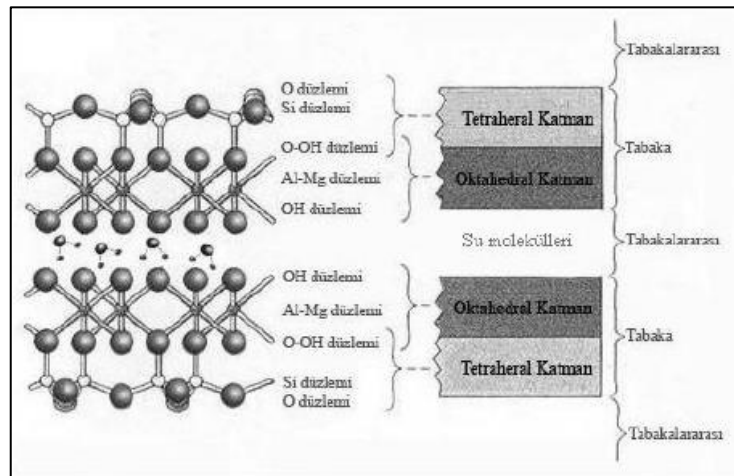
Deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk kitosanın özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton (kDa) arasında değişiklik göstermektedir. Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan olarak sınıflandırılmaktadır.

Deasetilasyon işleminden sonra yapıda sadece amin grubu kalmaktadır ve kitosan yapısında bulunan bu amin gruplarının protonlanması sonucu çözünme gerçekleşmektedir. Deasetilasyon derecesi, kitosanın başta çözünme özelliği olmak üzere molekül ağırlığı gibi birçok fizikokimyasal özelliğini etkilemektedir. Örneğin, iyi bir çözünürlük sağlayabilmek için kitosanın en az %75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiği yapılan araştırmalarda belirtilmiştir [34].

2.8.2. Halloysit Nanotüpler

HLT nanotüpler ise çok sayıda ince tübüler şekilli ya da fibröz kristallerden oluşan bir kil mineralidir. Yüksek en/boy oranı ile birlikte kısa borusal yapı gösterdiği için genel olarak “Halloysit Nanotüp” olarak adlandırılır [35]. HLT'nin tübüler yapısı genellikle 15-100 nm arasında değişen bir iç çap ve 500-700 nm arasında değişen bir uzunluk göstermektedir. Halloysitin dış yüzeyi negatif yüklü silika ve iç yüzeyi ise pozitif yüklü alümina tabakası içermektedir (Şekil 2.6). HLT tabakalar ve nanotüplerin yüzeyi arasında yerleşmiş iç ve dış hidroksil grupları bulunmaktadır. Yüksek yüzey/hacim oranı, çok sayıda reaktif grup barındırması ve borusal boş lümeninden dolayı biyolojik ve fonksiyonel malzeme hazırlanması, kataliz ve elektronik alanlarında, sıklıkla HLT nanotüpler kullanılmaktadır [36].

HLT nanotüpler hidrofilik karakterdedir ancak HLT nanotüplerin direk olarak adsorbent olarak kullanılmasında çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. HLT nanotüpler su ile temas ettiğinde şişebilir ve bu durum HLT' nin sudan ayrılmasını zorlaştırır. Ayrıca HLT suda kinetik olarak kararlı süspansiyonlar oluşturamaz bu durumda HLT' nin sudan ayrılmasını zorlaştırır. Bu sebeple HLT' yi daha kararlı hale getirmek ve istenmeyen özelliklerini elimine etmek için KTS gibi bir biyopolimerle kompozit formlarının kullanılması önerilmektedir. Son zamanlarda, nano ölçekte boru şeklindeki içi boş bir yapıya sahip, çok bulunan bu doğal kil mineralinin fazla sayıda yeni ucuz uygulamaları olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.6. Halloysitin yapısı [37]

2.9. Manyetik Nanopartiküller ve Sentez Yöntemleri

Manyetik partiküller nano boyutlardan mikron boyutlarına kadar değişebilen boyut dağılımında sentezlenebilmektedir ve bu partiküller çok geniş uygulama alanına sahiptirler. Son yıllarda nano teknolojide yaşanan gelişmeler ve bu parçacıklara manyetik özellik kazandırılması araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde ilgi görmeye başlamıştır. Nanoparçacıklar, kritik değerinin altında (10-20 nm) uygulama alanları açısından oldukça elverişli hale gelirler ve bloklama (T_c) sıcaklığının üstünde süperparamagnetik özellik gösterirler [38]. Manyetik nanopartiküllerin bir dış manyetik alan etkisiyle istenilen şekilde hareket ettirilebilmesi çok sayıda uygulama için kolaylık sağlamaktadır.

Süperparamagnetik dispersiyonlar oluşturabilen manyetik partiküller 1-100 nm aralığında değişiklik gösteren boyutlarda metal ve metal oksitlerden oluşmaktadır. Bu metal ve metal oksitlere Ni, Co, Fe, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 örnek verilebilir [39]

Manyetik partikül sentezi için farklı yöntemler literatürde mevcuttur. Birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, hidrotermal sentez ve termal parçalanma manyetik partikül sentezi için sıklıkla kullanılan yöntemlerdir [40]. Ancak bu yöntemlerin uygulama ve sentezlenen partikülün karakteristik özellikleri bakımından kendi içlerinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Sentez aşamasının kolaylığı bakımından birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmektedir. Termal parçalanma yöntemi ise boyut ve morfoloji kontrolü sağladığı için bugüne kadar geliştirilen en iyi yöntem olarak gözükmektedir. Öte yandan mikroemülsiyonlar çeşitli morfolojilere sahip monodispers nanopartiküllerin sentezlenmesi için kullanılabilir. Ancak mikroemülsiyon yöntemi çok miktarda çözücü gerektirmektedir. Hidrotermal sentez, manyetik nano parçacıkların sentezi için nispeten daha az araştırılan bir yöntem olmasına rağmen, yüksek kaliteli nano parçacıkların sentezine imkan vermektedir. Bugüne kadar en çok birlikte çöktürme ve termal parçalanma yöntemleriyle hazırlanan manyetik nanopartiküller çalışılmıştır. Ayrıca bu iki yöntemle sentezlenen manyetik nano partiküller büyük ölçeklerde hazırlanabilmektedir [40].

Çizelge 2.2. Manyetik partikül sentez yöntemleri [40]

Metotlar	Sentez	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Periyodu	Çözücü	Boyut Dağılımı	Yüzey Kontrolü	Ürün Miktarı
<u>Birlikte Çöktürme</u>	Basit, Çevre Şartlarında	20-90	Dakikalar	Su	Farklı	İyi Değil	Yüksek
<u>Termal Parçalanma</u>	Komplike, İnert Atmosferde	100-320	Saatler, Günler	Organik Çözücü	Aynı	Çok İyi	Yüksek
<u>Mikroemülsiyon</u>	Komplike, Çevre Şartlarında	20-50	Saatler	Organik Çözücü	Farklı	İyi	Düşük
<u>Hidrotermal Sentez</u>	Basit, Yüksek Basınçta	220	Saatler, Günler	Su, Etanol	Aynı	Çok İyi	Orta

Tez çalışması kapsamında da manyetik HLT nanopartiküllerinin hazırlanması için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi uygun oranlarda Fe^{+2} ve Fe^{+3} ün bazik ortam koşullarında kuvvetli karıştırma altında çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemle sentezlenen parçacıkların boyutları Fe^{+2}/Fe^{+3} oranına, pH, karıştırma hızı, sıcaklık ve kullanılan bazın türüne göre değişiklik göstermektedir.

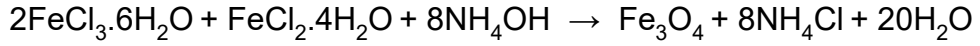
2.9.1. Demiroksit nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller içerisinde demir oksit nanopartikülleri çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) ve manyetit (Fe_3O_4), demir oksit nanopartikülleri içerisinde en genel ve çok kullanılan demir oksit tipleridir. Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) ve manyetitin (Fe_3O_4) fiziksel özellikleri ve kristal yapıları aynıdır. Aynı zamanda hem maghemit hem de manyetit ferrimanyetik özelliktedir. Fakat maghemit, manyetite göre daha düşük manyetiklik özelliği gösteren ferrimanyettir. Manyetit hava koşullarında kolay bir şekilde maghemite oksitlenebilmektedir.

Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) yalnızca Fe^{3+} iyonları içermektedir ve kristal yapısındaki Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral düzende kalan yarısı ise oktahedral düzendedir. Fakat manyetit yapısında ($FeO.Fe_2O_3$), 1:2 mol oranında Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları bulunmaktadır. Manyetit yapısında bulunan Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral

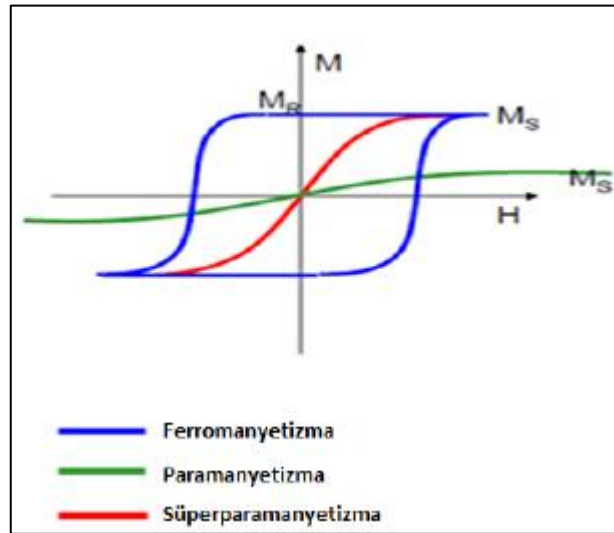
düzende kalan yarısı oktahedral düzende bunun dışında kalan Fe^{2+} iyonlarının hepsi ise oktahedral düzendedir [39].

Manyetit sentezinde kullanılan farklı yöntemler olmakla birlikte tez çalışması kapsamında uygulanan yöntem birlikte çöktürme yöntemi olarak belirlenmiştir. Birlikte çöktürme yönteminde reaksiyon, 1:2 mol oranında Fe^{2+} ve Fe^{3+} demir tuzlarını içeren çözeltiye bir baz ilavesi ile gerçekleşmektedir ve çöktürme yöntemiyle manyetitin sentez tepkimesi aşağıda görülmektedir.



2.10. Manyetizma

Paramanyetik malzemelerde net manyetik moment sıfırdır ve dış bir manyetik alana maruz kaldığında manyetik alan kaldırıldıktan sonra kalıcı manyetizasyon özelliği gösteremezler. Ferromanyetizma manyetik alan etkisinde malzeme üzerinde oluşan manyetizmadır ve Fe, Ni, Co alaşımlarında görülmektedir. Parçacık boyutu tek bir domain haline gelene kadar küçüldüğünde, sıcaklık bloklama sıcaklığının üstünde olduğunda parçacık süperparamanyetik hale gelir [39].



Şekil 2.7. Dışarıdan uygulanan manyetik alan etkisinde ferromanyetik, paramanyetik ve süperparamanyetik malzemelerin manyetizasyon eğrileri [38]

2.11. MHLT-KTS Nanokompoziti ve Özellikleri

Kompozit malzeme aynı veya farklı gruptaki en az iki bileşenin, en iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi ve bu şekilde daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilen malzemelere denilmektedir. Bu sayede kompozit malzemeler kendisini meydana getiren bileşenlerin sahip olmadığı özelliklere sahip olabilmektedir [41]. KTS reaktif amino ve hidroksil grupları vasıtasıyla KTS kompozitleri üretmek üzere kimyasal veya fiziksel olarak kolayca modifiye edilebilmektedir. Bu şekilde, KTS' nin mekanik özellikleri güçlendirilebilir ve asidik ortam koşullarında kimyasal stabilitesi artırılabilir. Mekanik özellikleri iyileştirmek için hidroksiapatit, nanokil, karbon nanotüpleri, titanyum dioksit ve grafen gibi nano boyutlu inorganik malzemeler KTS' ye eklenebilmektedir. HLT doğal bir malzeme olması nedeniyle insan sağlığına hiçbir zararı olmadığı kanıtlanmış olan bir nanomalzemedir. Ancak HLT nanotüplerinin herhangi bir işlem görmeden adsorbent olarak direk kullanılmasında çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. HLT nanotüpler direk olarak su ile temas ettiğinde şişer ve koloidal süspansiyonlar oluşturur ve bu da HLT' nin sudan ayrılmasını zorlaştırır. Bu sebeple HLT' yi daha kararlı hale getirmek ve istenmeyen özelliklerini elimine etmek için KTS gibi bir biyopolimerle kompozit formlarının kullanılması önerilmektedir. HLT/KTS nanokompozitler biyouyumlu ve çevre dostu olduklarından birçok farklı uygulamada kullanılacak gelecek vaad eden bir malzemedir [42]. Bu tez çalışması kapsamında istenen tüm niteliklere sahip akıllı adsorbentler tasarlamak için HLT (kil bazlı) ve KTS biyopolimeri bir araya getirilmiş ve manyetik özellik kazandırılmıştır. Sentezlenecek nanokompozitlere manyetik özellik kazandırılarak sulu ortamlardan kolay bir şekilde ayrılmaları sağlanacaktır. Manyetik ayırma, manyetik nanopartiküllerin ayrılması için çabuk ve etkili bir teknik olarak düşünülmektedir. Atık su arıtımı açısından manyetik nanopartiküllerin kuşkusuz en önemli özelliği bir dış manyetik alan kullanılarak sulu akımlardan kolayca ayrılabilmesidir. Adsorbentin sulu akımdan santrifüjleme prosesi gerektirmeksizin bu şekilde kolayca ayrılması, endüstriyel uygulamaların önünü açacak, ayırma prosesleri için gerekli harcamaları azalttığından prosesi daha ekonomik hale getirebilecektir.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı q (mg/g), adsorplanan madde konsantrasyonunun (C_{ads}), çözelti hacmi ile çarpılıp, adsorpsiyon ortamında bulunan adsorbent miktarına bölünmesi ile bulunur.

$$\left[q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{C_{ads} \times V}{m} \right] \quad (3.1)$$

C_0 = Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge de adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

Sistemde adsorpsiyon dengesi kurulduğunda, adsorplanan madde değişiminin (C_{ads} = [mg/L]), başlangıç derişimine oranlanması ile adsorpsiyon verimi (%) hesaplanır.

$$\left[\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = \frac{C_{ads}}{C_0} \times 100 \right] \quad (3.2)$$

3.1. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi aracılığıyla açıklanabilmektedir. Çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu C_e ile adsorbent birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı q_e arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon izotermi adsorbent ve adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi gösteren ifadelerdir [19]. Bu ifadeler aynı zamanda adsorbent kapasitesi, adsorpsiyonun enerjisi ve ne türde olduğu yönünde bilgiler vermektedir. Adsorpsiyon olayı bir denge tepkimesidir. Çözelti belli miktarda bir adsorbent ile temas ettiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi, adsorbent yüzeyindekiyle dengeye gelinceye kadar azalır. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra, çözeltide bulunan adsorplanan maddenin konsantrasyonu sabitlenir [4].

Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden birçok izoterm

modeli geliştirilmiştir. Tek bileşenli sistemler için var olan izoterm modellerinden bazıları Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, BET, Tempkin ve Koble-Corrigan izotermi gibi sıralanabilir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uyarlanmıştır. Öte yandan bu tek bileşenli sistem izoterminden türetilmiş çok bileşenli izoterm modelleri de bulunmaktadır. Çok bileşenli izoterm modelleri de birden fazla kirletici içeren atık suların adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Bu izoterm hakkında gerekli bilgilerden aşağıda bahsedilmiştir.

3.2. Tek Bileşenli Adsorpsiyon İzotermi

3.2.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon için uygulanan ve çeşitli varsayımlara dayanan bir modeldir. Bu varsayımlar;

- i. Adsorbentin tüm yüzeyi üzerinde sabit sayıda aktif bölge vardır ve enerjileri üniform özellik göstermektedir.
- ii. Adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim bulunmamaktadır.
- iii. Adsorbent üzerindeki her bir aktif site sadece bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur [43].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonuyla lineer bir şekilde artar ve doyma noktasına ulaşıldığında, adsorbentin yüzeyi tek tabaka şeklinde kaplanır ve yüzeye adsorbe olan adsorbatın miktarı sabit kalır [19]. Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\left[q_e = \frac{a C_e}{1 + b C_e} \right] \quad (3.3)$$

$$a = q_m \times b$$

C_e : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan madde derişimi (mg/L),

q_e : Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabittir.

$$(b = A \times e^{-\Delta H/RT})$$

q_m : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarıdır (adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g).

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmasıyla farklı lineer formlarda Langmuir Modelleri elde edilmektedir. Langmuir Tip 2' ye göre [44];

$$\left[\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b \cdot q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \right] \quad (3.4)$$

$1/q_e$ ve $1/C_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesinin ardından, bu doğrunun y eksenini kesim noktasından q_m ve eğimden de Langmuir sabiti olan b değeri hesaplanır.

Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$\left[R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \right] \quad (3.5)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır [6].

3.2.2. Freundlich Modeli

Freundlich izotermi Langmuir izotermindeki bazı varsayımları temel alıp, adsorpsiyonu tek tabaka oluşumuyla sınırlandırmayıp, adsorpsiyonun tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon olarak tanımlandırıldığı bir modeldir. Freundlich modeline göre adsorbent yüzeyinde bulunan adsorpsiyon için aktif bölgeler heterojen özellik göstermektedir.

Freundlich modeli adsorbentin heterojen yüzeyinde adsorpsiyon ısısının ve davranışının eşit dağılım göstermediği, çok tabakalı adsorpsiyonda kullanılmaktadır.

$$\left[q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \right] \quad (3.6)$$

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

q_e : Denge de birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşime bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabitidir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F ' nin yüksek değerleri adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin yeterli düzeyde olduğunu göstermektedir.

n : Adsorpsiyonun yoğunluğunu ifade etmektedir. n değerinin 1' den büyük olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu ifade eder. $1/n$ değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 arasında değer almaktadır. Bu değer (1/n) sıfıra yakın çıkması yüzeyin heterojenliğini gösterir. Heterojen sistemler için Freundlich izoterminin doğruluğu Langmuir modeline oranla daha iyidir [19].

Freundlich denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınıp izoterm denklemini lineerleştirildiğinde:

$$\left[\ln(q_e) = \ln(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \right] \quad (3.7)$$

$\ln(q_e)$ ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı değişimi grafiğe geçirilerek K_F ve n sabiti hesaplanır. Çizilen doğrunun y eksenini kestiği değer $\ln(K_F)$ ' yi ve doğrunun eğim değeri $1/n$ 'i vermektedir.

Langmuir ve Freundlich izotermi atık su çalışmalarında adsorpsiyon verilerinin analizi ve değerlendirilmesi için kullanılabilir. Genelde, Langmuir denklemini karışık çözültüler ya da seyreltik çözültüler için Freundlich denklemini kadar iyi uygulanamamaktadır. Uygulamada ise hangi izotermin uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir.

3.2.3. Redlich Peterson Modeli

Denge verilerinin daha geniş bir aralığını temsil etmesi için, daha ileri düzeyde bir empirik izoterm üç parametreyi birleştirerek, Redlich Peterson tarafından geliştirilmiştir. Redlich Peterson modeli, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin özelliklerini gösteren hibrit bir modeldir [44].

$$\left[q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \right] \quad (3.8)$$

Eğer β 1' e eşitse Redlich Peterson eşitliği Langmuir modeline indirgenir. Eğer $a_R C_e^\beta$ 1' den çok büyükse, Freundlich eşitliğine dönüşür. Eğer $a_R C_e^\beta$ 1' den çok küçükse, ki bu durum düşük derişimlerde oluşur, eşitlik doğrusal bir izoterm eşitliğine dönüşür.

3.3. Çok Bileşenli Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

3.3.1. Çok Bileşenli Langmuir Modeli

Atık sular genellikle metal adsorpsiyon tanımlamasını zorlaştıran tek iyondan ziyade çok sayıda iyon içermektedirler. Çözeltide birkaç iyon bulunduğu zaman, adsorpsiyon sahaları için girişim veya rekabet oluşabilir ve daha karmaşık matematik formülasyonlara yol açabilir. Böyle bir sistem için denge ve rekabetçi adsorpsiyonu tanımlamak için birkaç izoterm önerilmiştir [45]. Çok bileşenli Langmuir modeli tek bileşenli Langmuir modeli ile aynı varsayımlara dayanmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilir [46]:

$$\left[q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{a,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{a,j} C_{e,j}} \right] \quad (3.9)$$

3.3.2. Çok Bileşenli Freundlich Modeli

Çok bileşenli Freundlich modelinin 2 bileşenli sistemler için ve her iki bileşeni ayrı temsil eden denklemleri aşağıdaki şekliyle ifade edilmektedir [47].

$$\left[q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^k a_{ij} C_j \right)^{n_i-1} \right] \quad (3.10)$$

$$[q_1 = K_1 C_1 (C_1 + a_{12} C_2)^{n_1-1}] \quad (3.11)$$

$$[q_2 = K_2 C_2 (a_{21} C_1 + C_2)^{n_2-1}] \quad (3.12)$$

3.3.3. Çok Bileşenli Redlich Peterson İzoterm Modeli

Çok bileşenli sistemler için Redlich Peterson modeli N bileşenli bir sistemde denklem 3.13' de ki gibi ifade edilmektedir [46].

$$\left[q_{e,i} = \frac{K_{R,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} C_{e,j}^{\beta_j}} \right] \quad (3.13)$$

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemini karakterize eden, adsorplanan maddenin adsorbent üzerine adsorpsiyonu süresince nasıl bir mekanizmanın rol oynadığını tespit edebilmek için öne sürülen farklı kinetik modeller bulunmaktadır. Adsorpsiyonun hızına etki eden basamakların belirlenmesi için kinetik çalışmalar önem arz etmektedir. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorbent tarafından adsorplanması olayında 4 temel basamak vardır:

1. Gaz fazında veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına ulaşan madde durgun kısmı geçer ve adsorbent gözeneklerine doğru ilerlemeye başlar.
3. Daha sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareketine devam ederek adsorpsiyon olayının gerçekleşeceği yüzeye doğru hareket eder.
4. En son basamakta giderilmesi istenen maddenin, adsorbentin gözenek yüzeyine tutunma olayı meydana gelir.

3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [48].

$$\left[\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \right] \quad (3.14)$$

q_e : Denge de birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

t : Temas süresidir (dk)

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesinin ardından grafiğin y eksenini kestiği noktadan teorik q_e değeri ve eğimden ise hız sabiti k_1 hesaplanır.

3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir. Bu model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [49].

$$\left[\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} t \right] \quad (3.15)$$

q_e : Dengede birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

t: Temas süresidir (dk)

t/q_t 'nin t'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesinin ardından grafiğin y eksenini kestiği noktadan k_2 değeri ve eğimden ise teorik q_e değeri hesaplanır.

İkili sistem adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon izoterm modellerinin hata hesabının yapılması için eşitlik 3.16 kullanılmıştır.

$$\left[\text{Ortalama Bağlı Hata (\%OBH)} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,\text{Deneysel}} - q_{e,\text{Hesaplanan}}}{q_{e,\text{Deneysel}}} \right| \right] \quad (3.16)$$

4. MATERYAL VE METOT

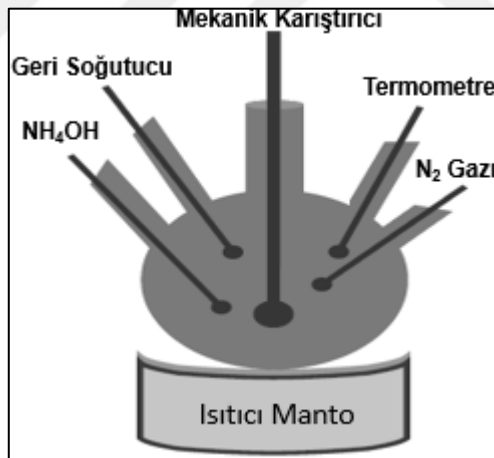
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kitosan [düşük molekül ağırlıklı, %75-85 deasetilasyon derecesi], Halloisit Nanotüp, Demir (II) Klorür [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], Demir (III) Klorür [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], Metilen Mavisi Sigma-Aldrich' ten temin edilmiştir. Amonyum Hidroksit çözeltisi [%32'lik], Potasyum Dikromat [$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$], 1,5-difenil karbazit [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$] MERCK firmasından alınmıştır.

4.2. Partiküllerin Hazırlanması

4.2.1. MHLT Nanopartiküllerin Hazırlanması

MHLT nanopartikülleri birlikte çöktürme metoduna göre sentezlenmiştir [50]. MHLT partiküllerin sentezlenebilmesi için 500 ml hacminde, 5 boyunlu cam reaktör düzeneği kullanılmıştır. Kullanılan cam reaktör düzeneği Şekil 4.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. MHLT sentezi için kullanılan 5 boyunlu cam reaktör düzeneğinin şematik gösterimi

MHLT sentezi için öncelikle 0,5 g MHLT, 200 ml saf su içerisinde 15 dk süresince ultrasonik banyoda homojenize hale getirilmiştir. Daha sonra cam reaktör düzeneği içerisine alınan bu karışım 20 dk boyunca yüksek karıştırma hızında, N_2 atmosferinde çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla karıştırılmıştır. İkinci aşamada $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının uygun miktarları Fe^{+2} ve Fe^{+3} mol

oranı 1:2 olacak şekilde tartılıp, reaktöre eklendikten sonra 20 dk boyunca N₂ atmosferinde karıştırma işlemine devam edilmiştir. Üçüncü aşamada sıcaklık 80 °C' ye çıkarılmış ve sistem ısıtılmaya başlanmıştır. Sıcaklık 80 °C' ye geldikten sonra 0,5 M, 50 ml NH₄OH çözeltisi bir peristaltik pompa aracılığıyla çözeltiliye damla damla eklenmiştir. NH₄OH ekleme işlemi tamamlandıktan sonra karışım N₂ atmosferinde 80 °C' de 1 saat kuvvetli bir şekilde karıştırılarak bekletilmiştir. Son aşamada sentezlenen MHLT partikülleri dışarıdan uygulanan bir manyetik kuvvetle ayrılmış ve partiküller üzerinde kalmış olan kimyasallardan arındırılması için birkaç defa saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra partiküller 24 saat süre ile freze-dryer kullanılarak kurutulmuştur.

4.2.2. MHLT-KTS Nanokompoziti Hazırlanması

Öncelikle sentezi yapılmış olan MHLT nanopartiküllerinin uygun miktarı 100 ml saf su içerisine eklenmiştir ve mekanik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra uygun miktarda kitosan tartılıp, 100 ml %1' lik asetik asit çözeltisinde çözünmesi sağlanmıştır. Kitosan tamamen çözüldükten sonra mekanik karıştırıcıda karışmakta olan MHLT süspansiyonuna bir peristaltik pompa aracılığıyla damla damla eklenmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra nihai karışım 24 saat süre boyunca MHLT-KTS nanokompozitini elde edebilmek için mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda partiküller çözelti ortamından dışarıdan uygulanan bir manyetik kuvvetle ayrılmış ve asetik asitin ve kitosanın fazlasından arındırılması için saf su ile birkaç defa yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra MHLT-KTS nanokompozitleri 24 saat süre ile freze-dryer kullanılarak kurutulmuştur. MHLT-KTS nanokompozitleri MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 ve 3:1 olacak şekilde farklı kütle oranlarında hazırlanmıştır.

4.3. Karakterizasyon Çalışmaları

MHLT, KTS ve MHLT-KTS partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları partiküllerin yapıları, morfolojileri ve büyüklükleri üzerine yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan SEM, TEM, Parçacık Boyut Analizi, Zeta Potansiyel ve İzoelektrik Nokta Belirlenmesi, BET

ve VSM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. FTIR ve TGA analizleri ise Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yapılmıştır.

Deneylerde kullanılacak partiküllere ait fonksiyonel grupların belirlenebilmesi ve karşılaştırmalarının yapılabilmesi amacıyla, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi yapıp, FTIR spektrumları çıkarılmıştır. Analizler Thermo Scientific marka Nicolet 6700 model spektrofotometrede KBr:(MHLT-KTS) oranı 100:2 olacak şekilde tabletler hazırlanarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısında, 16 çözünürlükte ve 32 kez taranarak gerçekleştirilmiştir (Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı).

SII Exstar6000 marka TG/DTA6300 model cihazda, dakikada 10 °C ısıtma hızında, 30-700 °C sıcaklık değişimi için, 200 mL/dk azot akışında partiküllerin saf halleri ve modifikasyon sonrası halleri için TGA analizi yapılmıştır (Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı).

Partiküllerin yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi için QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile partiküllerin SEM görüntüleri çekilmiş ve EDX diyagramları alınarak elementel kompozisyonları belirlenmiştir (ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı).

Sentezlenen partiküllerin ve saf hallerinin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla FEI Tecnai G² Spirit Biotwin model yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) ile TEM analizleri yapılmıştır (ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı) .

Partikül boyut dağılımlarının ve ortalama partikül büyüklüğünün belirlenebilmesi amacıyla Malvern Mastersizer 2000 cihazında parçacık boyut analizi yapılmıştır. Ayrıca zeta potansiyel ölçümleri ve izoelektrik nokta belirlenmesi analizleri de yapılmıştır (ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı).

Partiküllerin yüzey alanının, gözenek hacminin ve ortalama gözenek çaplarının belirlenebilmesi amacıyla Quantachrome Autosorb-6B cihazında çok noktalı BET analizi yapılmıştır (ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı).

Sentezlenen MHLT ve MHLT-KTS partiküllerinin manyetizma özelliklerinin belirlenebilmesi için Cryogenic Limited PPMS cihazında VSM analizi yapılmıştır (ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı).

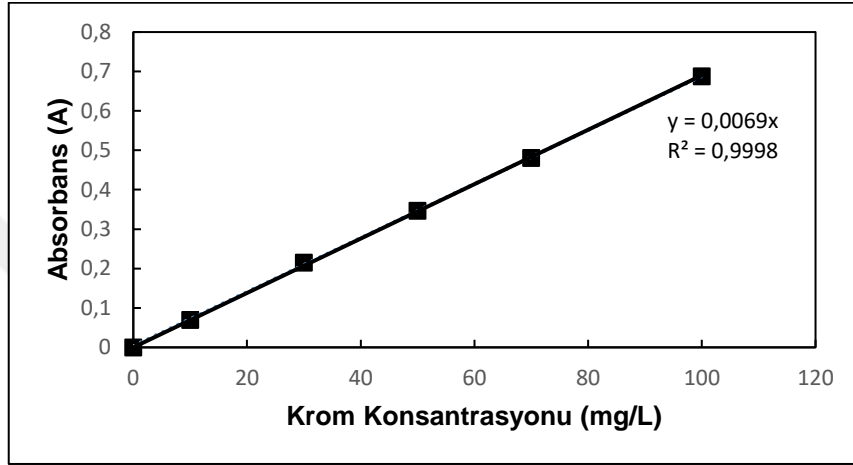
4.4. Deney Düzeneği

Bu tez çalışması kapsamında adsorpsiyon deneyleri kesikli karıştırmalı sistemde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında Şekil 4.2' de görülen dairesel rotatör deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. MHLT-KTS nanokompozitlerin tek başına Cr ve metilen mavisini adsorpsiyonu ortam pH'nın, adsorbent miktarının, kompozit malzemeyi oluşturan MHLT ve KTS' nin birbirine oranının, başlangıç metal iyonu ve boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Cr ve metilen mavisini çözeltilerinin maksimum absorbans değerine karşılık gelen dalga boyunun bulunması için Spectrophotometer Genesys 10S UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmış olup, dalga boyu taraması bu cihazda yapılmıştır. Cr ve metilen mavisini için uygun dalga boyları sırasıyla 540 nm ve 668 nm olarak belirlenmiştir. Analizlerde bu dalga boyları kullanılmıştır.

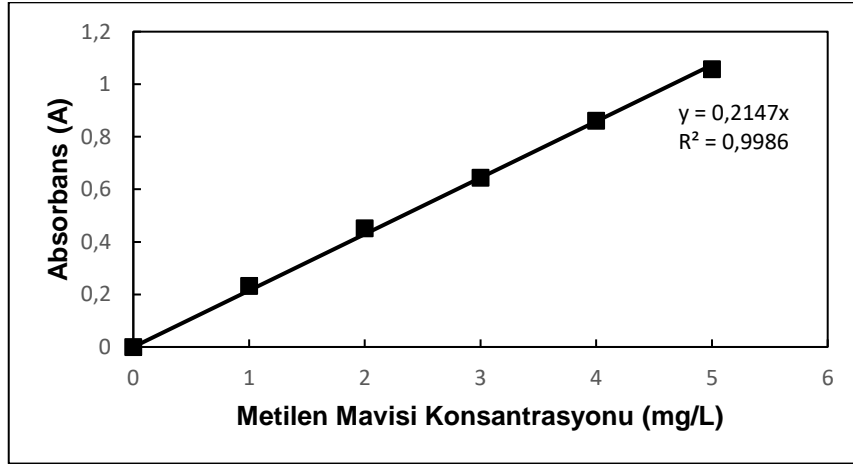
Adsorpsiyon deneyleri sırasında derişimleri bilinmeyen numunelerin derişimlerinin hesaplanması için Şekil 4.3 ve 4.4' de görülen kalibrasyon doğruları çizildikten sonra bu doğrulardan elde edilen eğim değerleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 25°C' de, 20 rpm karıştırma hızında ve 50 ml'lik tüplerde, 24 saat nihai süre ile gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla adsorpsiyon ortamından alınan belirli hacimde örneklere dışarıdan harici bir manyetik kuvvet uygulanarak numunelerde kalan MHLT-KTS nanokompozitleri giderildikten sonra seyreltme işlemi yapılması gerekiyorsa istenilen konsantrasyona seyreltilip ağır metal iyonu ve boyar madde örnekleri için, Spectronic 20 Genesys UV spektrofotometre cihazında analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Adsorpsiyon çalışmaları için deney düzeneği



Şekil 4.3. Krom kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.4. Metilen mavisi kalibrasyon doğrusu

4.5. Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

Ağır metal adsorpsiyonu sabit sıcaklık ve karıştırma hızında dairesel rotatör düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) iyonu içeren çözelti potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) kullanılarak hazırlanmış olup, yüksek derişimdeki stok çözeltilerden

istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH' larını ayarlamak için 0.1 M H₂SO₄+H₃PO₄, 1M H₂SO₄+H₃PO₄, 0.1 M NaOH ve 1M'lık NaOH çözeltileri hazırlanıp kullanılmıştır. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler içerisinde adsorplanmadan kalan Cr (VI) konsantrasyonları, Spectronic 20 Genesys UV spektrofotometre cihazı ile 540 nm' de Cr (VI) iyonunun 1,5-difenilkarbazitle yaptığı viyole renkli kompleks aracılığıyla spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [51, 52]. Cr (VI) analizinde kullanılan 1,5-difenil karbazit çözeltisi, 250 mg 1,5-difenil karbazitin 100 mL etil alkolde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon ortamından alınan örnekler üzerine önce 1 ml H₂SO₄ eklenerek ortamın asidik olması sağlanmış, daha sonra 1 ml 1,5-difenilkarbazit çözeltisinden eklenip seyreltme işlemi yapılmıştır. Reaksiyonun tamamlanması için örnekler en az 10 dk bekletildikten sonra reaksiyona girmeden kalan Cr (VI) miktarının belirlenebilmesi için analiz edilmiştir.

Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında optimum pH değerinin belirlenmesi için farklı pH değerlerinde (pH=2,3,4,5,6) 25 ml çalışma hacminde, 0,1 g MHLT-KTS nanokompoziti kullanılarak pH taraması yapılmıştır ve optimum pH miktarı 5 olarak bulunmuştur. Optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan deneylerde MHLT-KTS oranı (2:1) olan partiküller kullanılmıştır.

Optimum pH değeri belirlendikten sonra, optimum adsorbent miktarının tespit edilmesi için farklı partikül miktarlarında (m=12,5-25-50-100-150-250 mg) deneyler gerçekleştirilmiş ve optimum partikül miktarı 150 mg olarak belirlenmiştir. Nanokompozit malzemeyi oluşturan MHLT ve KTS oranının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi için farklı oranlarda partiküller hazırlanmış ve optimum partikül oranı 1:2 (MHLT:KTS) olarak belirlenmiştir.

Çalışmaların son aşamasında belirlenen optimum pH değeri, adsorbent miktarı ve oranında farklı başlangıç konsantrasyon değerleri (10,30,50,70,100,150,200 ppm) seçilmiş olup konsantrasyon taraması yapılmıştır.

4.6. Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları

Metilen mavisi adsorpsiyonunda sabit sıcaklık ve karıştırma hızında dairesel rotatör düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu için çözeltiler Sigma-Aldrich firmasından temin edilen metilen mavisi kullanılarak hazırlanmış olup 250 ppm' lik stok çözeltiden istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH' larını ayarlamak için 0.1 M HCl, 1M HCl, 0.1 M NaOH ve 1M' lik NaOH çözeltileri hazırlanıp kullanılmıştır. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında alınan örnekler içerisinde adsorplanmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonlarını bulmak için örnekler uygun miktarda seyreltikten sonra, Spectronic 20 Genesys UV spektrofotometre cihazı ile 668 nm' de tayin edilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında optimum pH değerinin belirlenmesi için farklı pH değerlerinde (pH=5,6,7,8,10,11), 25 ml çalışma hacminde, 25 mg MHLT-KTS nanokompoziti kullanılarak pH taraması yapılmıştır ve optimum pH miktarı 8 olarak belirlenmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan deneylerde MHLT-KTS oranı (2:1) olan partiküller kullanılmıştır.

Optimum pH değeri belirlendikten sonra, optimum adsorbent miktarının tespit edilmesi için farklı partikül miktarlarında (m=6.25-12.5-25-50-100-150 mg) deneyler gerçekleştirilmiş ve optimum partikül miktarı 25 mg olarak belirlenmiştir. Nanokompozit malzemeyi oluşturan MHLT ve KTS oranının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi için farklı kütle oranlarında partiküller hazırlanmış ve optimum partikül oranı MHLT:KTS (2:1) olarak belirlenmiştir.

Çalışmaların son aşamasında belirlenen optimum pH değeri, adsorbent miktarı ve oranında farklı başlangıç konsantrasyon değerleri ($C_i=20,30,50,80,100,150,200$ ppm) seçilmiş olup konsantrasyon taraması yapılmıştır.

4.7. İkili Sistem Adsorpsiyonu Çalışmaları

Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi içeren ikili karışımların MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonu deneylerinde Cr (VI) tekli sistemi için en yüksek verimin elde edildiği

koşullarda ikili sistem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) başlangıç derişimi 30-50-100 mg/L olarak değiştirilirken, boyar madde derişimi 30 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L olacak şekilde sabit tutulmuştur. İkili sistem deneyleri 25°C sıcaklıkta, 25 ml çözelti hacminde, 24 saat temas süresince, pH 5' de, MHLT/KTS konsantrasyonu 6 g/L (150 mg MHLT-KTS nanokompoziti) ve MHLT-KTS kütle oranı 1:2 (MH1C2) olan partikül kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TARTIŞILMASI

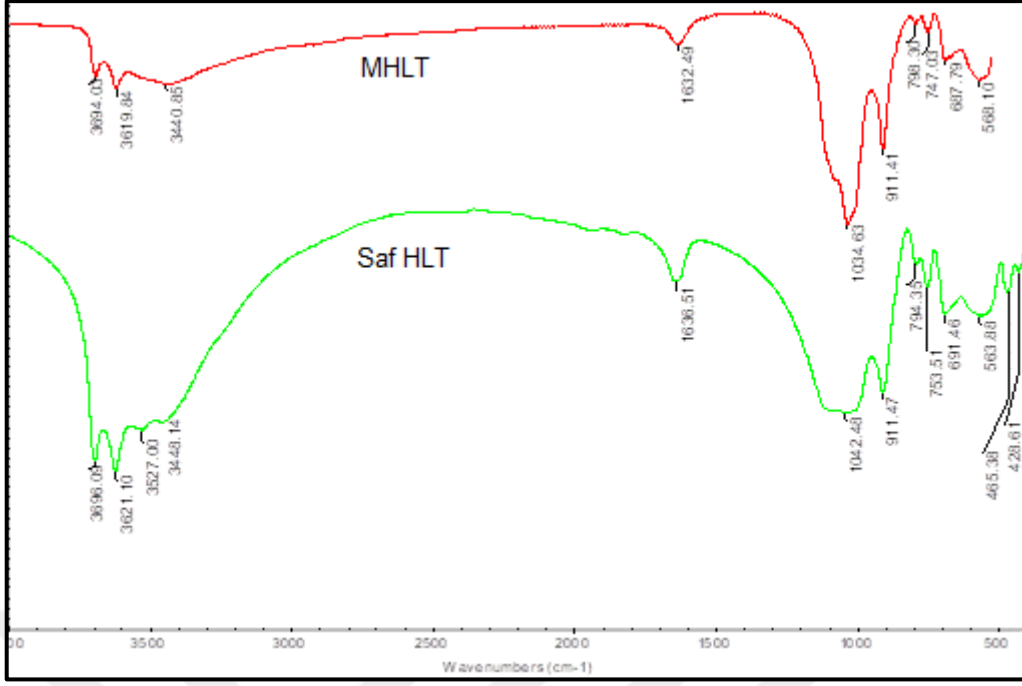
5.1. MHLT-KTS Nanokompoziti Karakterizasyon Çalışmaları

MHLT nanotüplerin, KTS' nin ve MHLT-KTS nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmaları partiküllerin yapılarının, morfolojilerinin ve boyutlarının belirlenmesi için yapılmıştır.

5.1.1. FT-IR Analizi

FT-IR spektrumları malzeme yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenebilmesi ve malzemeler arasındaki etkileşimin aydınlatılabilmesi için moleküllerde gerilme ve titreşim hareketlerinin meydana geldiği dalga boylarının ölçülmesi yoluyla analizine olanak sağlamaktadır.

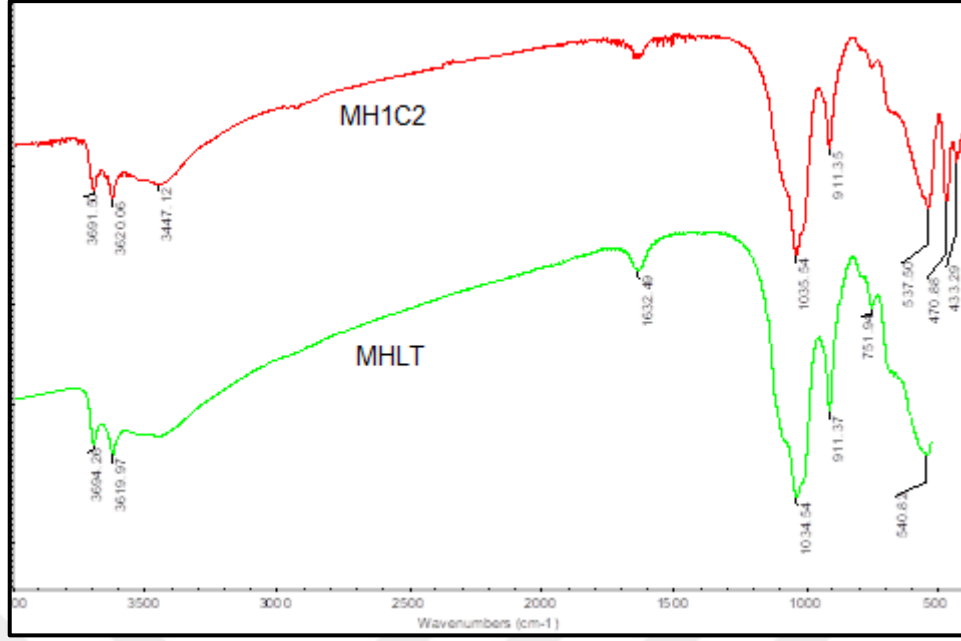
Şekil 5.1' de saf HLT ve MHLT' ye ait FT-IR spektrumları görülmektedir. HLT iç yüzeyindeki Al-OH bağından kaynaklanan hidroksil (-OH) gruplarının gerilmesi 3696,09 ve 3621,10 cm^{-1} de görülmektedir. Bu pikler MHLT' ye ait spektrumda 3694,03 ve 3619,84 cm^{-1} de ve saf haloysite oranla daha az şiddetli olarak görülmüştür. Saf HLT' ye ait spektumda 3448,14 cm^{-1} ve yaklaşık olarak 1636,51 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla O-H gerilme titreşimini ve suyun deformasyonunu göstermektedir. Saf HLT' de 3527 cm^{-1} de gözlenen pik haloysitin nem çekici özelliğinden dolayı, tabakalararası ve yüzeydeki su moleküllerindeki hidroksil gruplarının gerilmesi olarak açıklanmaktadır. Saf HLT' de 1042,48; 794,35; 753,51 ve 691,46 cm^{-1} de görülen pikler Si-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Saf HLT de 1042,48 cm^{-1} ve 753,51 cm^{-1} de görülen pikler MHLT için sırasıyla 1034,63 cm^{-1} ve 747,03 cm^{-1} ye kaymıştır. Saf HLT' nin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki 911,47 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 5.1. MHLT ve saf HLT' ye ait FT-IR spektrumları

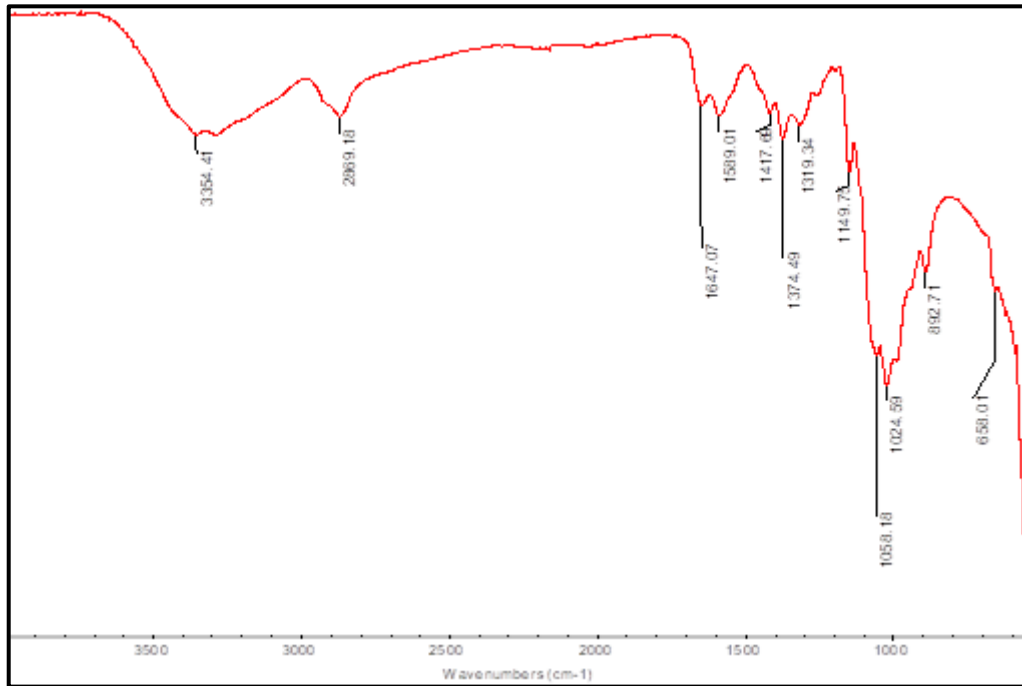
Tek başına Fe_3O_4 nanopartikülü için karakteristik pikler 3412; 1615 ve 575 cm^{-1} civarındaki değerlerde literatürde mevcuttur [53]. MHLT spektrumunda 3440,85 cm^{-1} lik geniş ve yoğun bant, demir oksitten kaynaklı hidroksil gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.2' de MHLT ve MHLT-KTS nanokompozitine (MHLT-KTS nanokompoziti içerisindeki kitosan miktarı MHLT' nin 2 katı olduğunda) ait FT-IR spektrumları görülmektedir. MHLT' ye ait spektrumunda 3694 ve 3619,97 cm^{-1} civarında yüzeydeki $-\text{OH}$ gruplarının gerilme titreşimlerini gösteren pik MHLT-KTS spektrumunda 3691 cm^{-1} e indirgenmiştir. Bu durum KTS' nin pozitif yüklü amino grupları ile MHLT' nin yüzeyindeki $-\text{OH}$ gruplarının elektrostatik olarak etkileşimlerini göstermektedir. MHLT yapısındaki Si-O ve Al-O segmentlerine hidrojen bağı yoluyla KTS protonları bağlandığında, Si-O ve Al-O bağları zayıflamış ve tetrahedral simetrisi bozulmuştur ve buna bağlı olarak MHLT' de 540,82 cm^{-1} de görülen pik 537 cm^{-1} e kaymıştır.



Şekil 5.2. MHLT ve MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitine ait FT-IR spektrumları

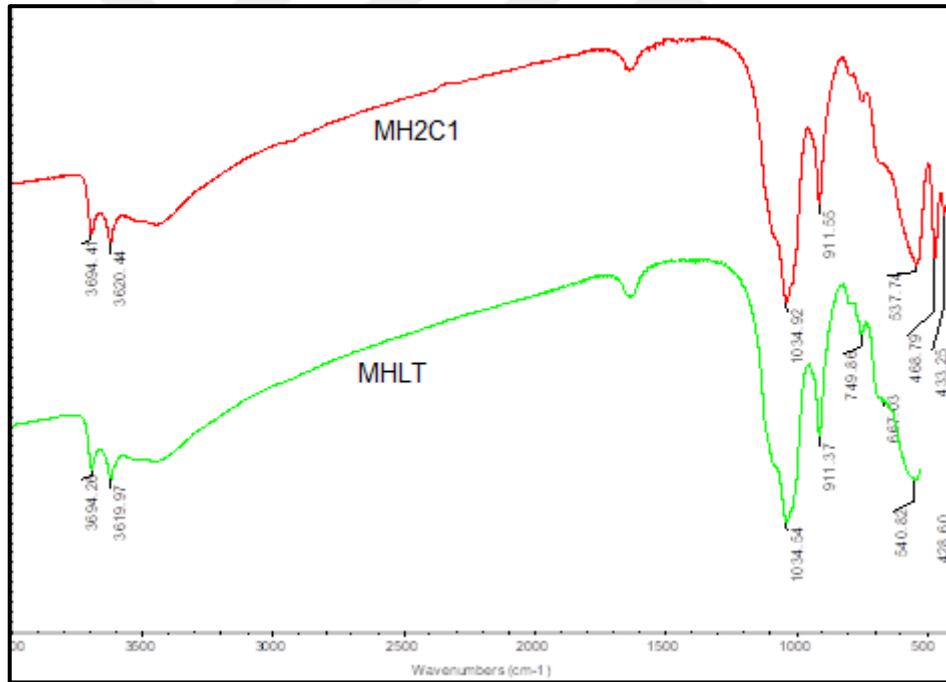
Saf KTS spektrumu (Şekil 5.3) incelendiğinde 3354 cm^{-1} aralığında görülen geniş pik O-H ve N-H (birincil amin) gruplarına aittir. 2869 cm^{-1} civarındaki pik alifatik C-H gruplarını göstermektedir. KTS spektrumunda 1374 cm^{-1} civarında görülen pik asetil ($-\text{CH}_3$) gruplarına aittir. 1149 ve 892 cm^{-1} civarında ise C-O-C simetrik gerilimine ait pik yer almaktadır. Ayrıca saf KTS spektrumunda 1647 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} civarında görülen pikler sırasıyla amid I ($-\text{C}=\text{O}$) ve amid II gruplarına aittir.



Şekil 5.3. Saf KTS' ye ait FT-IR spektrumu

Şekil 5.2' de MH1C2 nanokompozitine ait spektruma bakıldığında MHLT' ye KTS ilavesi ile MHLT' de 3440 cm^{-1} civarında görülen pik MHLT-KTS kompozitine ait spektrumda daha belirgin bir hal almıştır. Bu değişiklik MHLT yapısında bulunan hidroksil grupları ile KTS' nin organik grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumunu gösterebilmektedir. MHLT-KTS spektrumunda 1654 cm^{-1} civarında gözlemlenen küçük çatalı yapı KTS' de bulunan amid I gruplarına aittir ve bu yapı MHLT-KTS nanokompozit yapısında da gözlemlenmiştir.

Şekil 5.4' de MHLT ve MHLT-KTS (MH2C1) partiküllerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. Nanokompozit malzeme içerisindeki MHLT miktarının artırılması (MH2C1), kompozite ait spektrumun hemen hemen MHLT' ye benzer çıkmasına sebep olmuştur. Ancak 540 cm^{-1} civarındaki Si-O yapısındaki bozulma burada da gözlemlenmiştir.



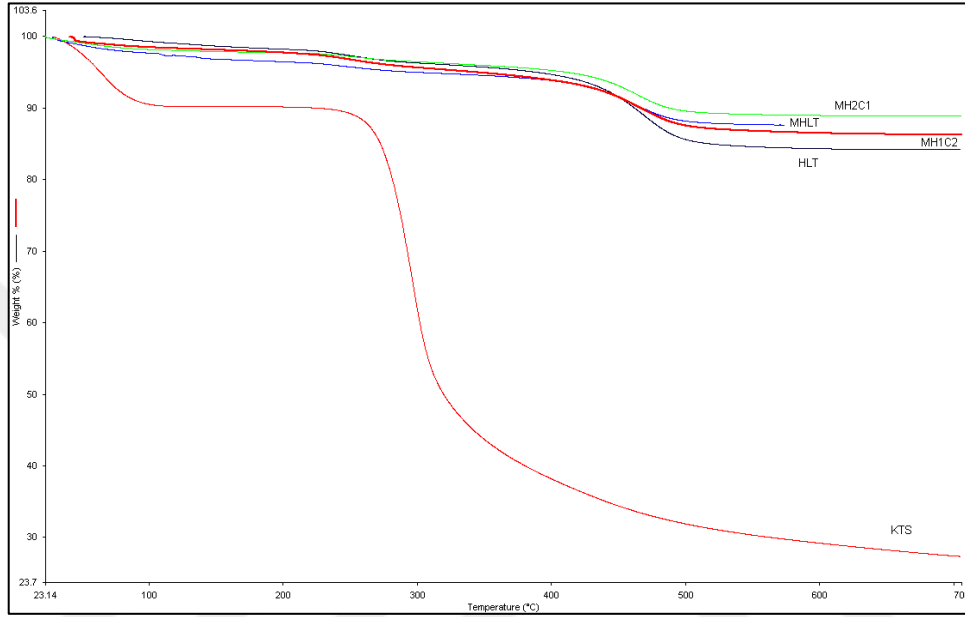
Şekil 5.4. MHLT ve MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitinin FT-IR Spektrumları

5.1.2. TGA Analizi

Termogravimetrik analiz malzemede sıcaklığa ya da zamana bağlı olarak oluşan kütle kaybının/kazanımının ölçülmesinde kullanılan bir yöntemdir. Malzemede kütle

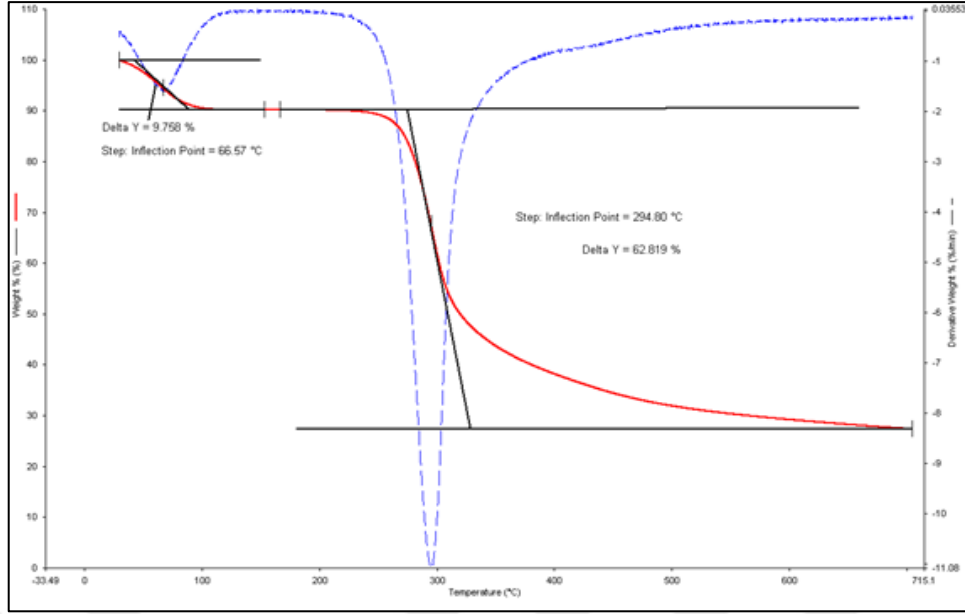
değişimine bozunma reaksiyonları, yükseltgenme reaksiyonları ya da herhangi bir bileşenin buharlaşması sebep olabilmektedir.

Şekil 5.5' de saf HLT, saf KTS, MHLT ve MHLT-KTS nanokompozitlerine (MH1C2 ve MH2C1) ait TGA eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Saf HLT, MHLT ve MHLT-KTS nanokompozitine ait TGA analiz sonuçları

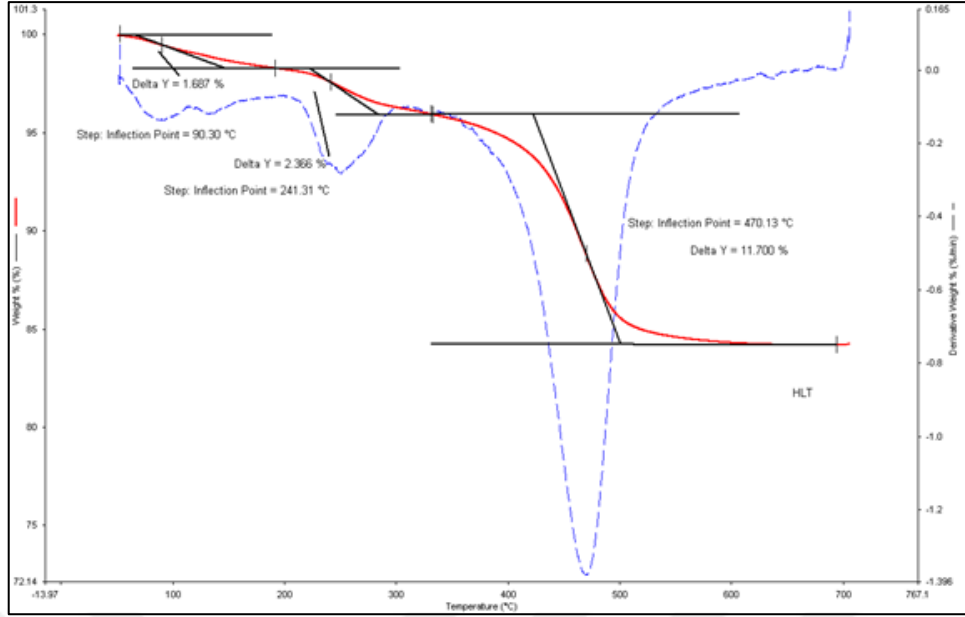
KTS' nin termal bozunma eğrisi 2 bölüme ayrılmaktadır. İlk kısım KTS' nin su kaybına atfedilebilir (30-150 C°). Maksimum kütle kaybı yaklaşık olarak 250 C° civarında başlamıştır ve %50'lik kütle kaybına ise 310 C° civarında ulaşılmıştır. Burada meydana gelen önemli kütle kaybı kitosan polimerinin organik zincirinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Kitosanın, 30-715 C° sıcaklık aralığında kütlece %72,5' i bozulmuştur (Şekil 5.6).



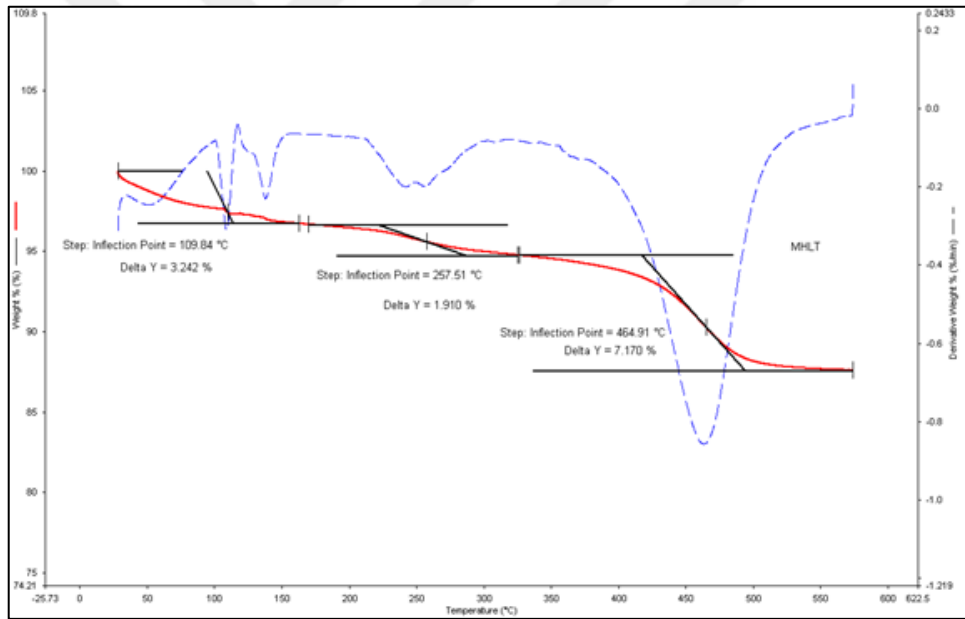
Şekil 5.6. Saf KTS' ye ait TGA eğrisi

Kitosanın termal bozunma eğrisinin aksine HLT daha düşük bir kütle kaybı ile birlikte geniş bir geçiş göstermektedir. Saf HLT ile MHLT' ye ait TGA termogramları Şekil 5.7 ve Şekil 5.8' de verilmektedir. Birinci bozunma basamağı saf HLT için TGA termogramında 90,30 C° de gözlemlenmektedir. Birinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı yüzeye adsorbe sudan kaynaklanmaktadır. Saf HLT için ikinci basamakta gerçekleşen kütle kaybı (241,31 C°) tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu elde edilmiştir. Dehidroksilasyon sonucu kil tabakalarında bulunan -OH iyonlarının uzaklaşması ile gözlenen endotermik pik ise 470 C° civarındadır.

TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre toplam kütle kaybı saf HLT ve manyetik HLT için sırasıyla % 15,73 ve %12,32 olarak gözlemlenmiştir. Saf HLT ve MHLT yapısından uzaklaşan suyun yüzde kütle kaybı hemen hemen aynı miktarda gözlemlenmesine rağmen MHLT yapısında olan su çıkışı 90,30 C° den 109,84 C° ye kaymıştır. Bu farklılık ise hidroksil gruplarının (-OH) Fe₃O₄ ile reaksiyon vererek mevcut hidroksil gruplarının azalması ve buna bağlı olarak adsorbe olan su moleküllerinin azalması olarak açıklanabilir. Saf HLT' nin 470,13 C° de %11,7 si bozulurken, MHLT için 465 C° civarında %7,17' lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu sonuçlara göre Fe₃O₄ katkısı yani MHLT sentezi ile saf HLT' nin termal kararlılığı artırılmıştır.



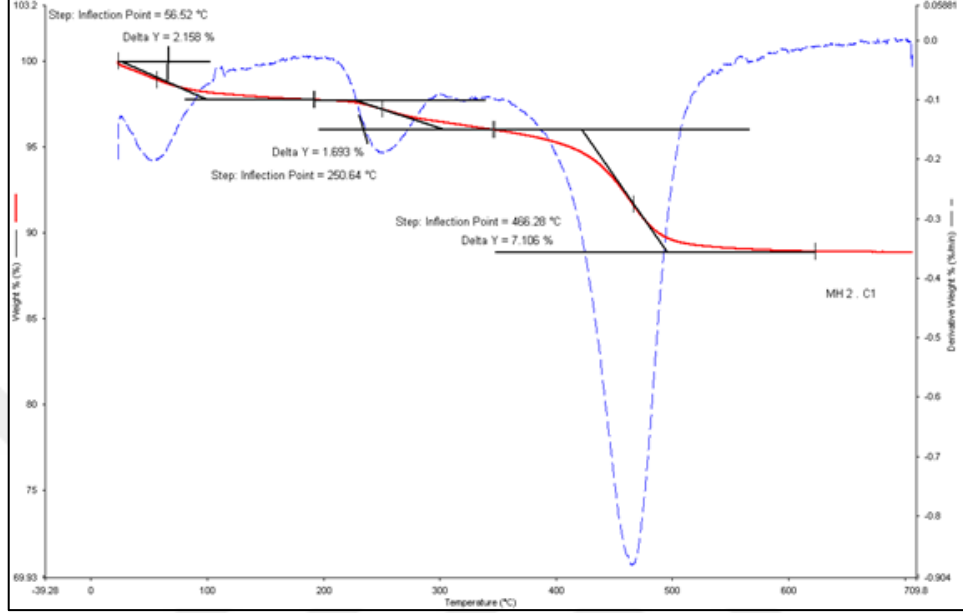
Şekil 5.7. Saf HLT' ye ait TGA eğrisi



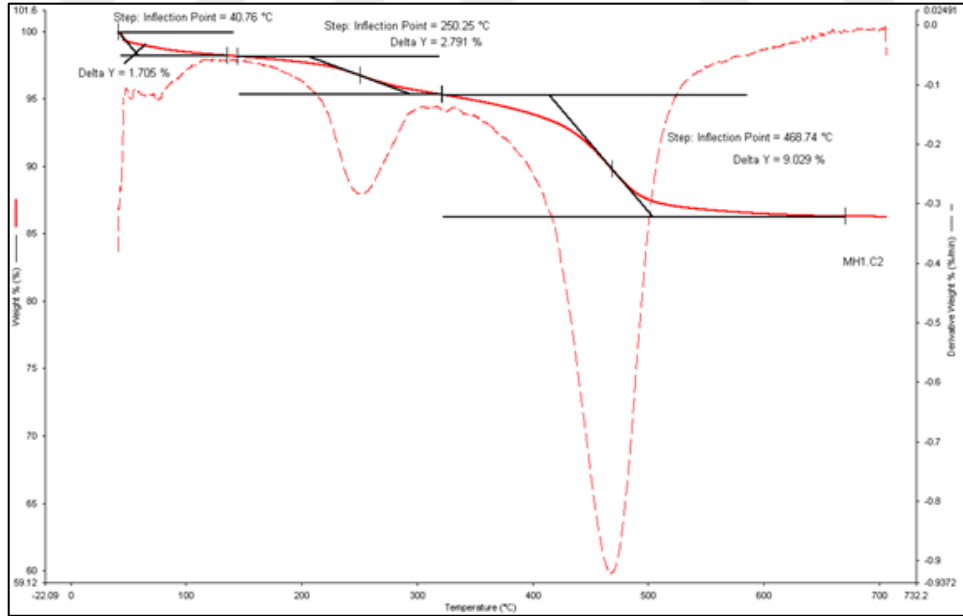
Şekil 5.8. MHLT' ye ait TGA eğrisi

MHLT ve MHLT-KTS kompozitlerin TGA eğrileri karşılaştırıldığında MHLT' ye biyopolimerik kitosan ilavesi ile MHLT' nin ilk basamakta gerçekleşen bozunma sıcaklığı (109,84 C°) MHLT-KTS nanokompoziti için daha düşük değerlerde görülmektedir (Sırasıyla MH2C1 için 56,52 C° ve MH1C2 için 40.76 C°). MH2C1 kompoziti için yani kompozit içerisinde var olan MHLT miktarı KTS' nin 2 katı olduğunda kompozitin bozunma sıcaklığı (466,28 °C) ve yüzdesi MHLT' ye yakın çıkmıştır (Şekil 5.9). Ancak tam tersi durumda MHLT' nin 464,91 C°' de ve kütlece

%7,170' i bozunmasına karşılık, MH1C2 için kütlece %9,029 olarak görülmektedir (Şekil 5.10). Yapıya eklenen biyopolimerik kitosanın kompozitin (MH1C2) termal kararlılığını azalttığı söylenebilir.



Şekil 5.9. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitine ait TGA eğrisi

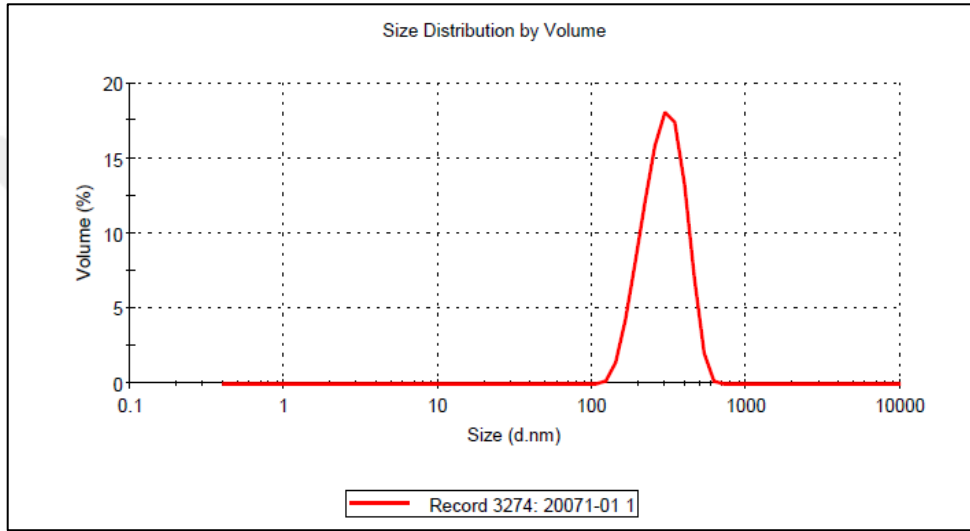


Şekil 5.10. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitine ait TGA eğrisi

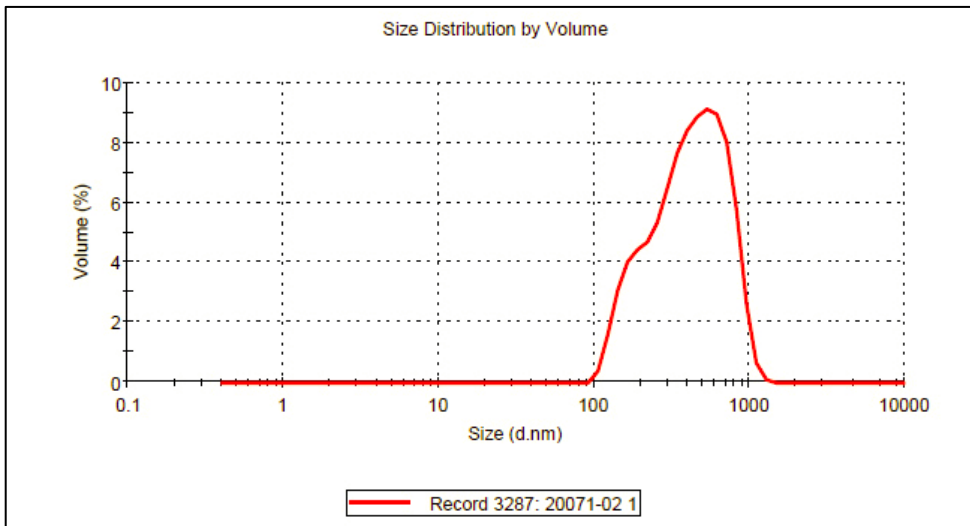
5.1.3. Parçacık Boyut Analizi

Bu tez çalışması kapsamında nanopartiküllerin boyut dağılımlarının ve ortalama partikül büyüklüğünün belirlenebilmesi amacıyla parçacık boyut analizleri yapılmıştır.

Şekil 5.11 ve 5.12' de sırasıyla saf HLT' ye ve MHLT' ye ait parçacık büyüklük dağılım grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.11. Saf HLT nanotüplerine ait parçacık büyüklük dağılımı

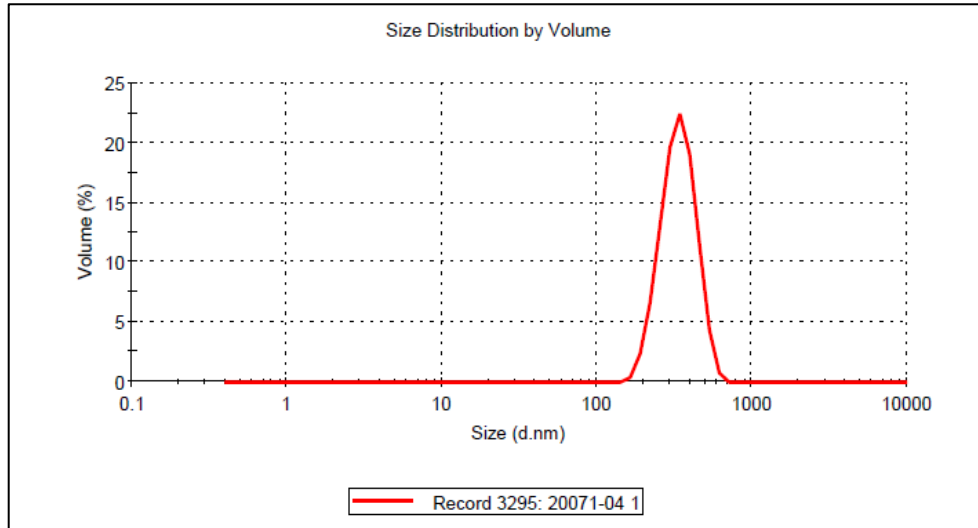


Şekil 5.12. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen MHLT nanotüplerine ait parçacık büyüklük dağılımı

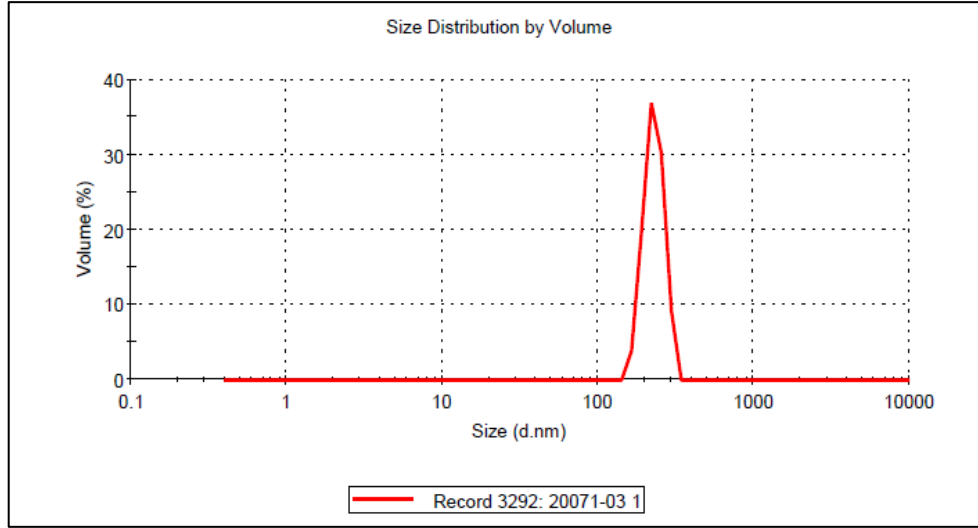
Saf HLT' ye ait grafik incelendiğinde partiküllerin yaklaşık olarak 100-1000 nm aralığında dağılım gösterdiği görülmektedir. Saf HLT için ortalama partikül büyüklüğü 348 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 5.12' de birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MHLT nanotüplerine ait parçacık büyüklük dağılım grafiği görülmektedir. MHLT nanotüpleri de 100-1000 nm arasında dağılım göstermektedir ve ortalama partikül büyüklüğü 377,4 nm olarak bulunmuştur. Bu değer saf HLT' nin ortalama partikül büyüklüğünden daha fazladır. MHLT nanotüplerinin zamanla birleşme özelliği gösterip bir araya gelerek aglomere olabilmesinin ortalama partikül büyüklüğü değerinin büyümesine sebep olabileceği tespit edilmiştir. Parçacıkların bir araya gelip kümeler oluşturması sonuçları etkileyebilmektedir.

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14' de farklı oranlarda sentezlenmiş olan MHLT-KTS nanokompozitlerine ait parçacık büyüklük grafikleri verilmiştir. MH2C1 nanokompozitleri için ortalama partikül büyüklüğü 419 nm ve MH1C2 nanokompozitleri için 648 nm olarak bulunmuştur. MHLT' ye artan miktarlarda KTS ilavesi ortalama partikül büyüklüğünün artmasına sebep olmuştur.



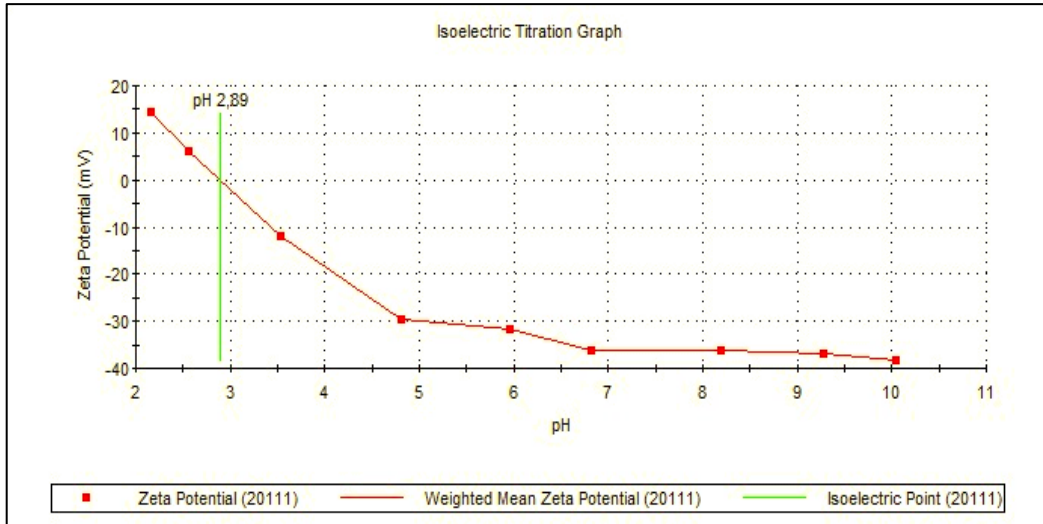
Şekil 5.13. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait parçacık büyüklük dağılımı



Şekil 5.14. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait parçacık büyüklük dağılımı

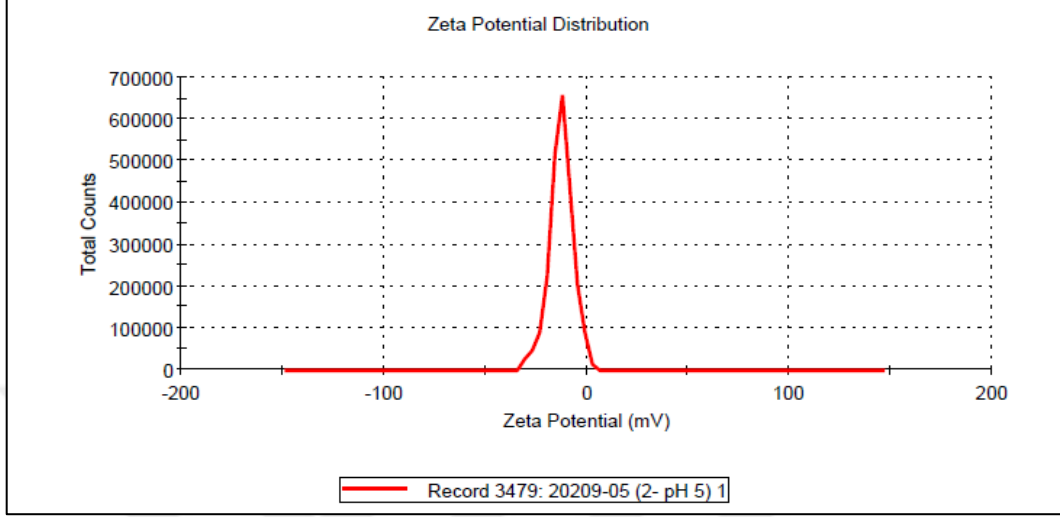
5.1.4. İzoelektrik Nokta Belirlenmesi ve Zeta potansiyel Analizi

MHLT nanotüpler için izoelektrik nokta (pH_{pzc}) pH 2,89 olarak bulunmuştur. MHLT nanotüplerin pH 3,0 ve pH 10,0 aralığında negatif yüklü oldukları tespit edilmiştir (Şekil 5.15). Adsorbentin dış yüzeyi pH_{pzc} ' nin altında net bir pozitif yüke sahip olurken, $pH > pH_{pzc}$ olduğunda negatif yüzey yüküne sahip olmaktadır.

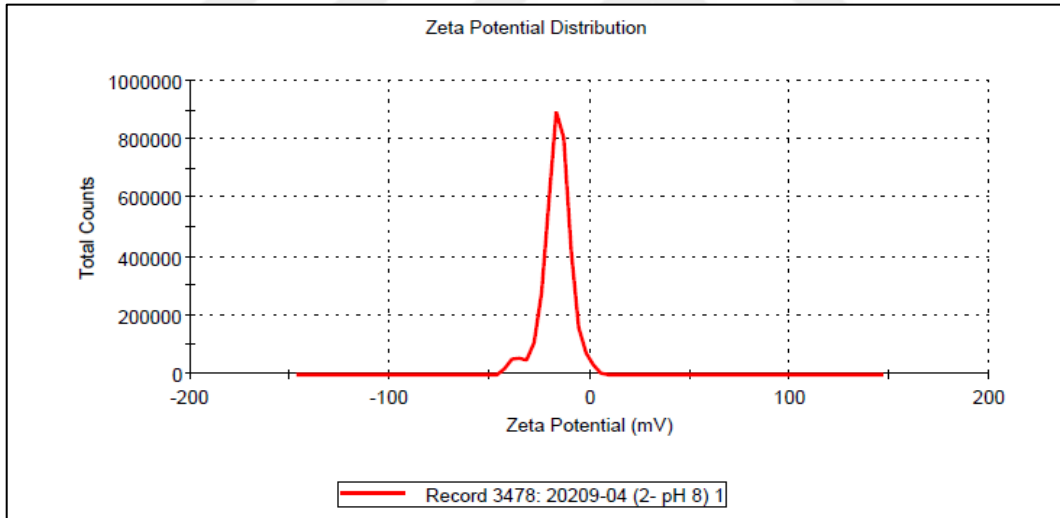


Şekil 5.15. MHLT nanotüpleri için izoelektrik nokta belirlenmesi

Şekil 5.16 ve 5.17’ de MHLT-KTS nanokompozitleri (MH1C2) için zeta potansiyel grafikleri görülmektedir. MH1C2 nanokompozitlerinin pH 5,0 ve pH 8,0 için zeta potansiyel değerleri sırasıyla -12,7 mV ve -16,5 mV olarak bulunmuştur.

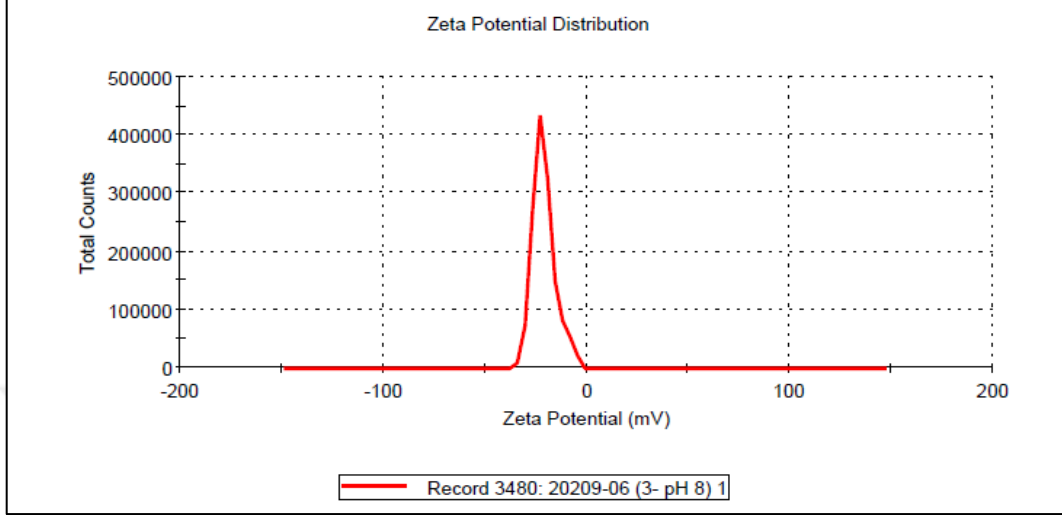


Şekil 5.16. MH1C2 nanokompoziti için pH=5,0’ de zeta potansiyeli belirlenmesi

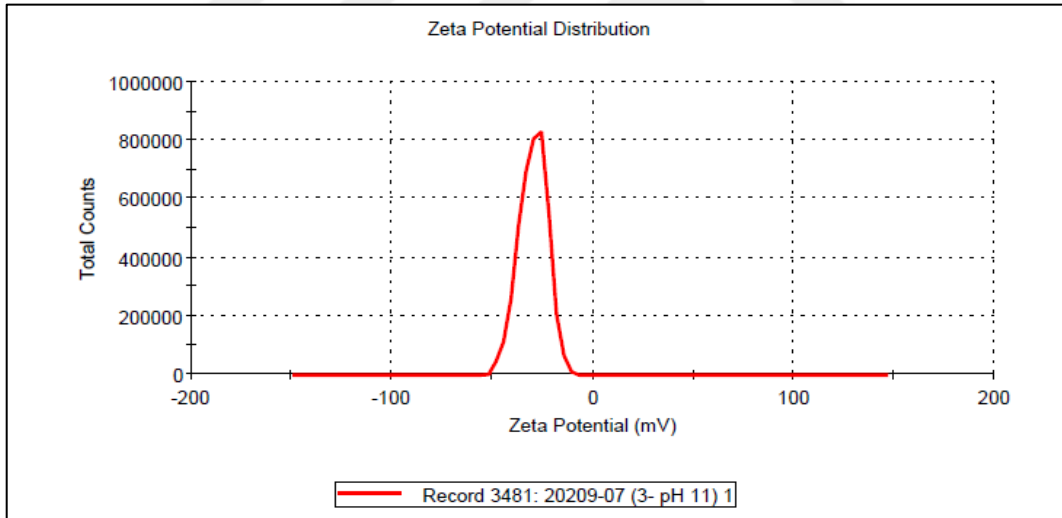


Şekil 5.17. MH1C2 nanokompoziti için pH=8,0’ de zeta potansiyeli belirlenmesi

Şekil 5.18 ve 5.19’ da MHLT-KTS nanokompozitleri (MH2C1) için zeta potansiyel grafikleri görülmektedir. MH2C1 nanokompozitlerinin pH 8,0 ve pH 11,0 için zeta potansiyel değerleri sırasıyla -21,1 mV ve -29,7 mV olarak bulunmuştur.

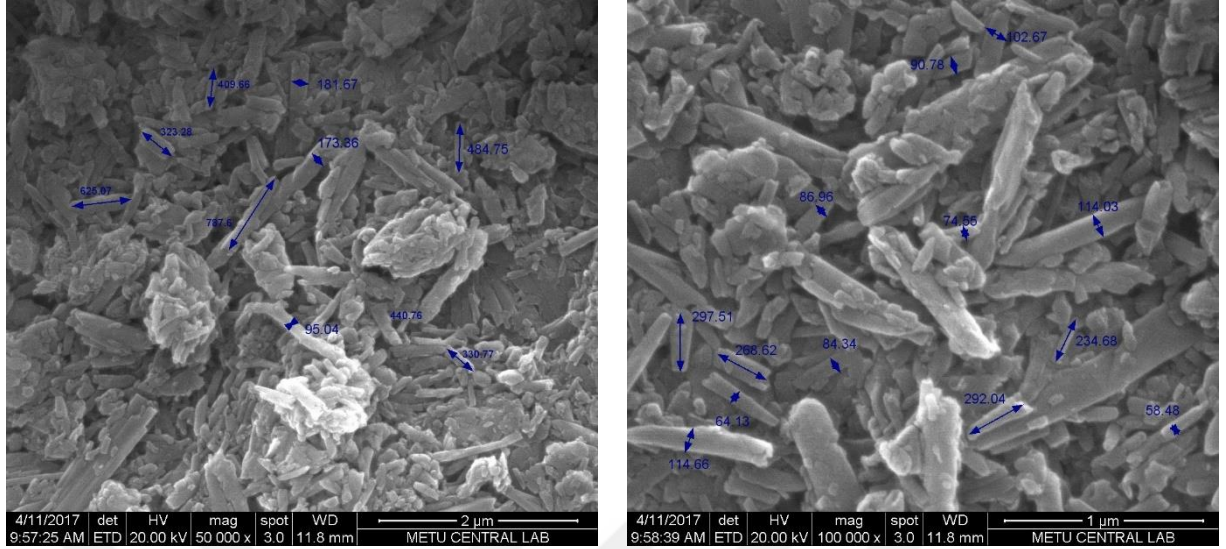


Şekil 5.18. MH2C1 nanokompoziti için pH=8,0’ de zeta potansiyeli belirlenmesi



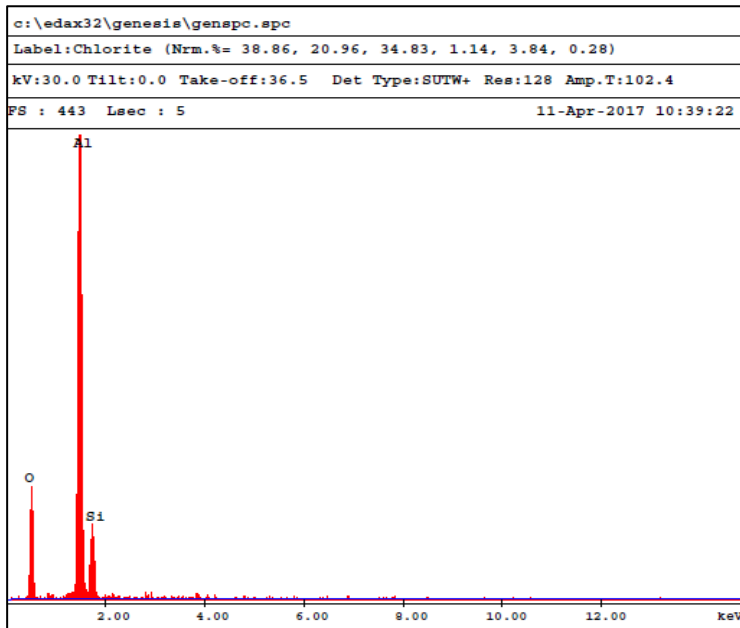
Şekil 5.19. MH2C1 nanokompoziti için pH=11,0’ de zeta potansiyeli belirlenmesi

5.1.5. SEM Analizi



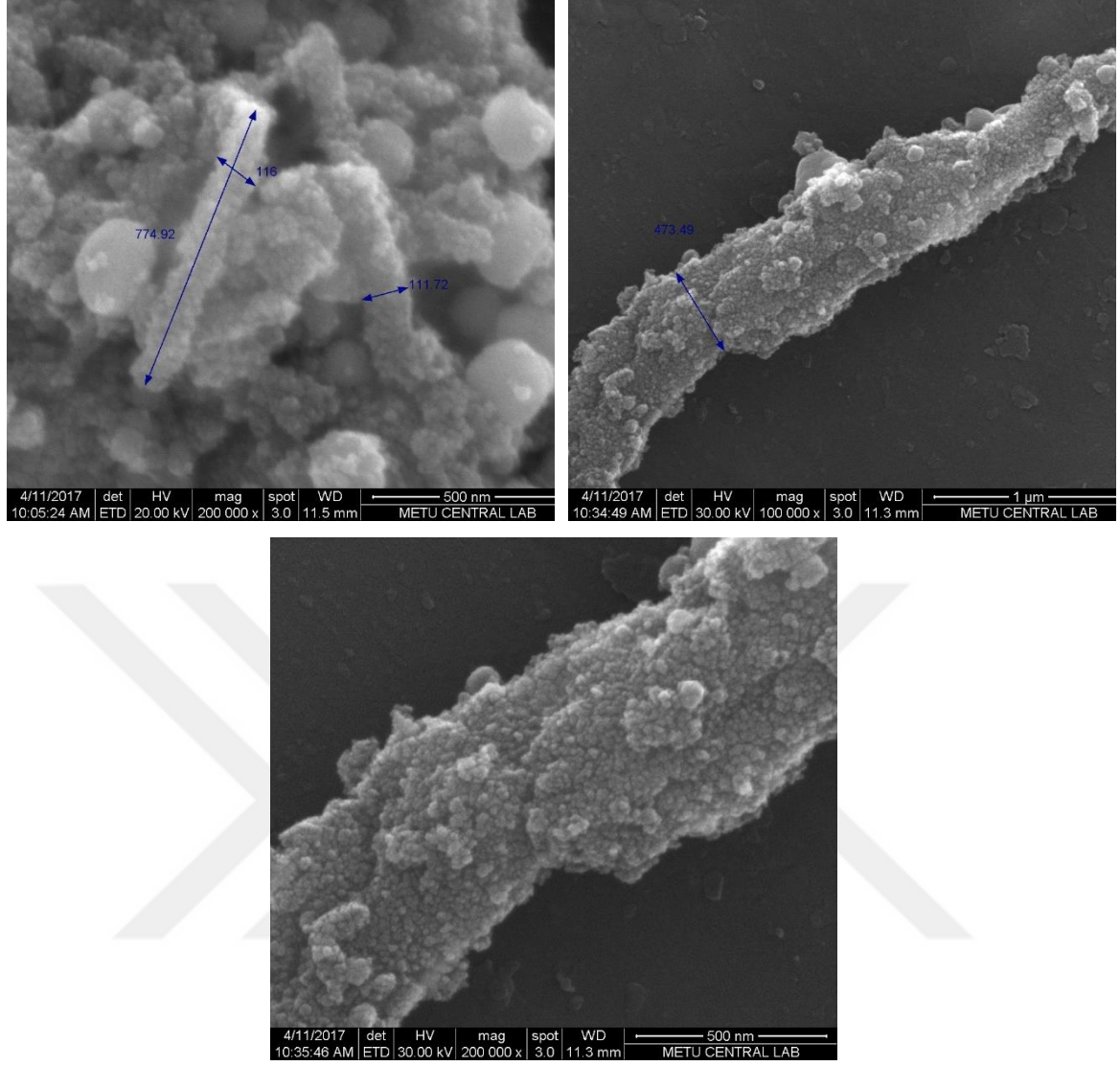
Şekil 5.20. Saf HLT' ye ait SEM görüntüleri

Şekil 5.20' de verilen SEM görüntülerine göre, HLT nanotüpler borusal tüp yapısında görülmektedir. Saf HLT SEM görüntülerinde, doğal nanotüplerin çapı ve uzunluğu sırasıyla 59-182 nm ve 298-788 nm aralığında (ImageJ programı aracılığıyla) hesaplanmıştır. Şekil 5.21' de saf HLT' ye ait EDX spektrumu ve ölçüm yapılan alandaki element oranları verilmiştir.



Element	Ağırlık (%)
O	36,93
Al	47,08
Si	15,99

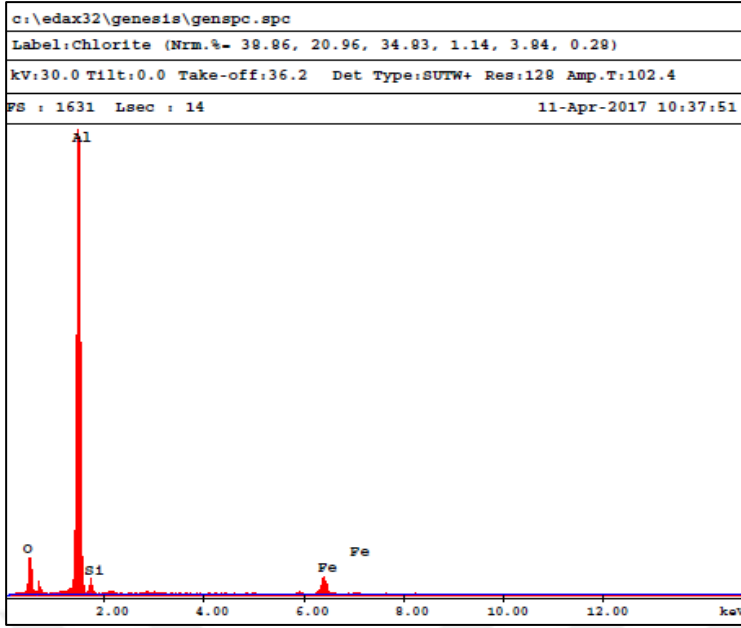
Şekil 5.21. Saf HLT' ye ait EDX spektrumu ve ölçüm alanındaki element oranları



Şekil 5.22. MHLT' ye ait SEM görüntüleri

Şekil 5.22' de MHLT' ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Saf HLT nanotüpler ile karşılaştırıldığında, MHLT' lerin tüp duvarlarının daha kalın olduğu görülmektedir. MHLT' ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde demir oksit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarının HLT üzerinde desteklendiği görülmektedir.

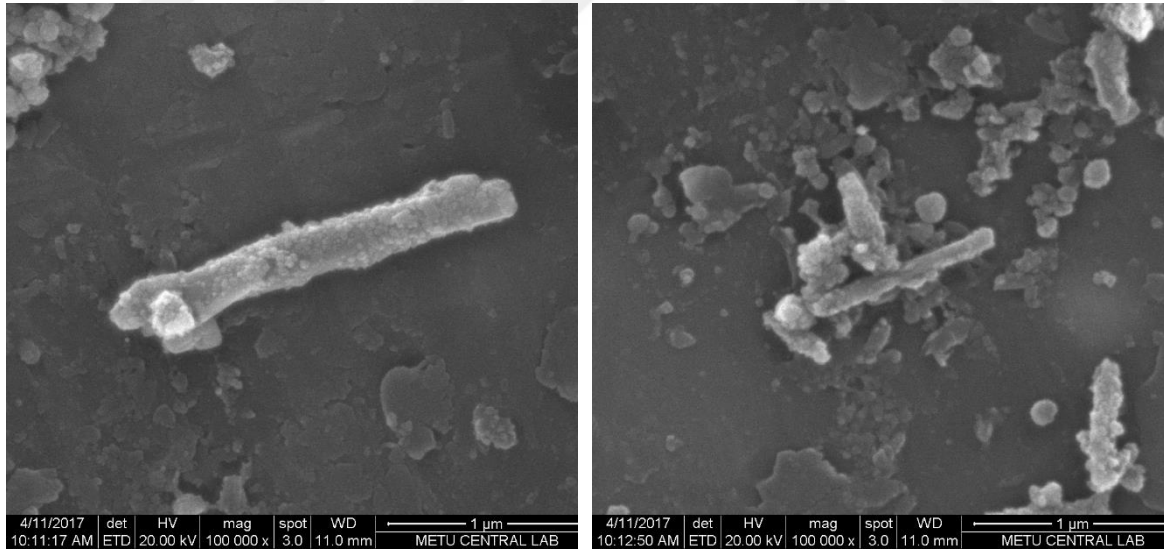
Şekil 5.23' de MHLT için EDX spektrumu ve ölçüm alanındaki element oranları verilmiştir. EDX sonuç tablosundan element oranları incelendiğinde ağırlıkça % 6.65 oranında Fe bulunmuştur ve bunun kaynağı demir oksit nanoparçacıklarıdır. Bu sonuçlar MHLT ve saf HLT için FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçları kanıtlar niteliktedir. Saf HLT yüzeyindeki $-OH$ ' ların azalması ve HLT yapısındaki Si-O bağının bozulması sonucu %O ve %Si kütlece yüzdeleri azalmıştır.



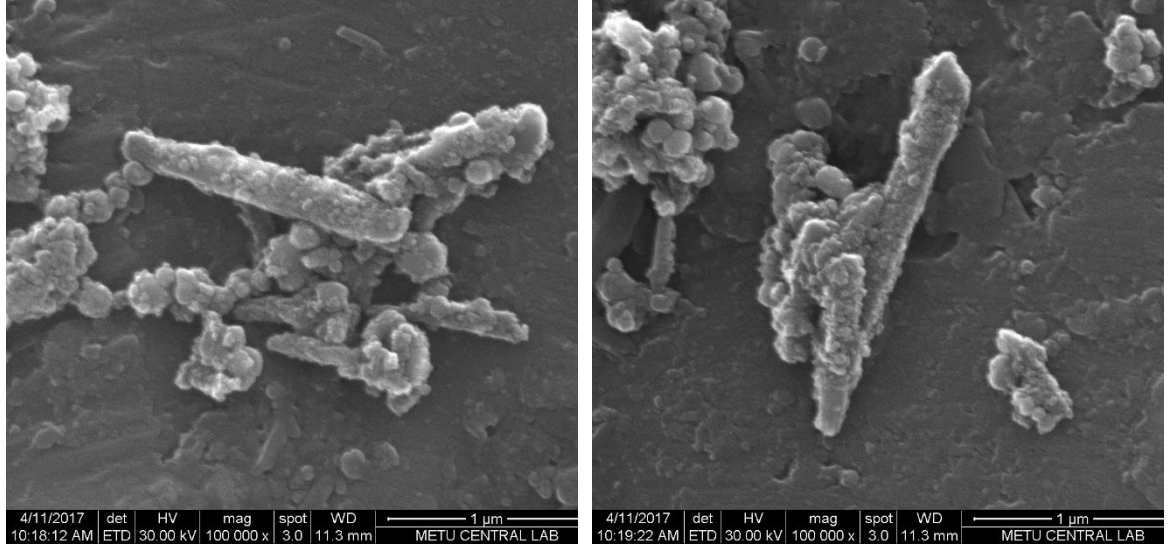
Element	Ağırlık (%)
O	20,56
Al	68,04
Si	4,76
Fe	6,65

Şekil 5.23. MHLT' ye ait EDX spektrumu ve ölçüm alanındaki element oranları

Şekil 5.24 ve 5.25' de MHLT-KTS nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.24 MH2C1 ve Şekil 5.25 MH1C2 kütle oranlarındaki nanokompozitlere aittir.

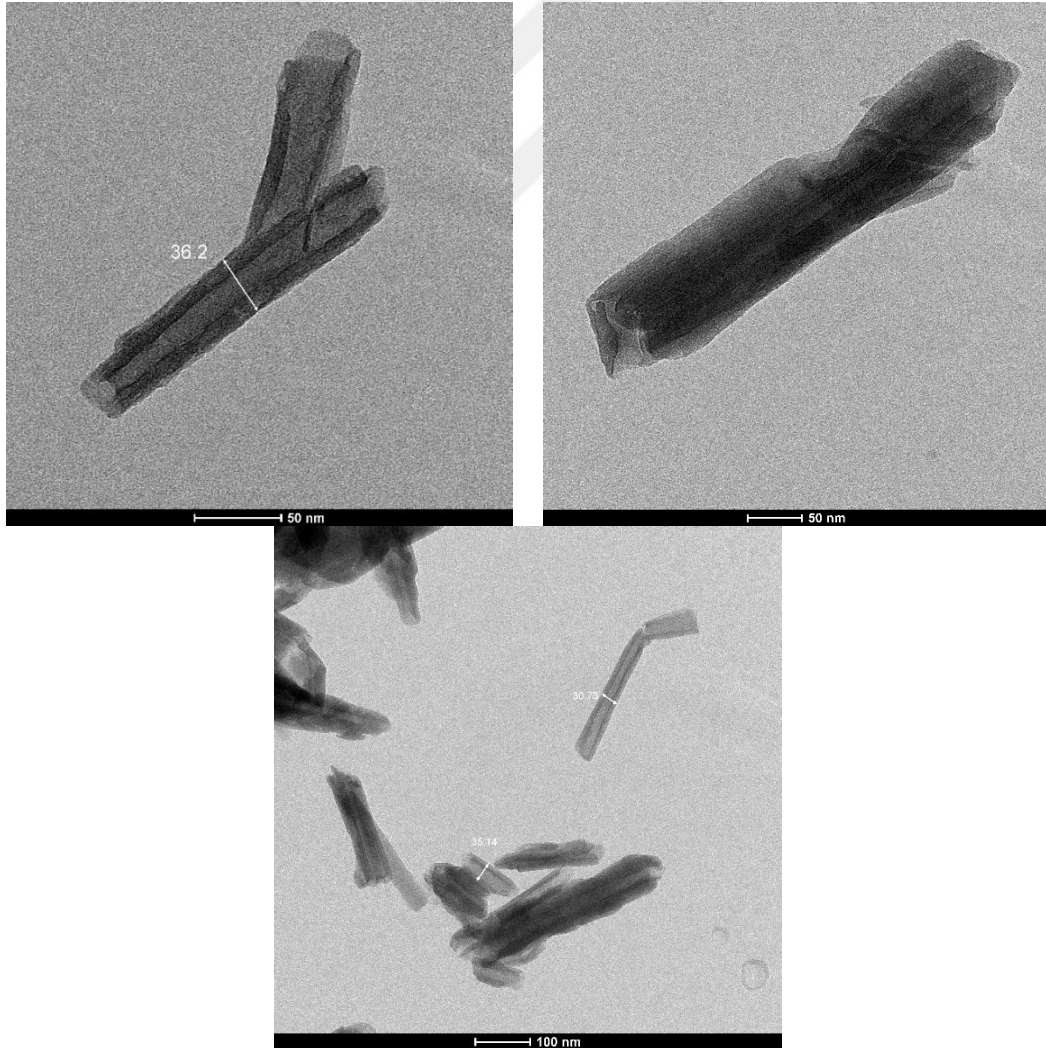


Şekil 5.24. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri



Şekil 5.25. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri

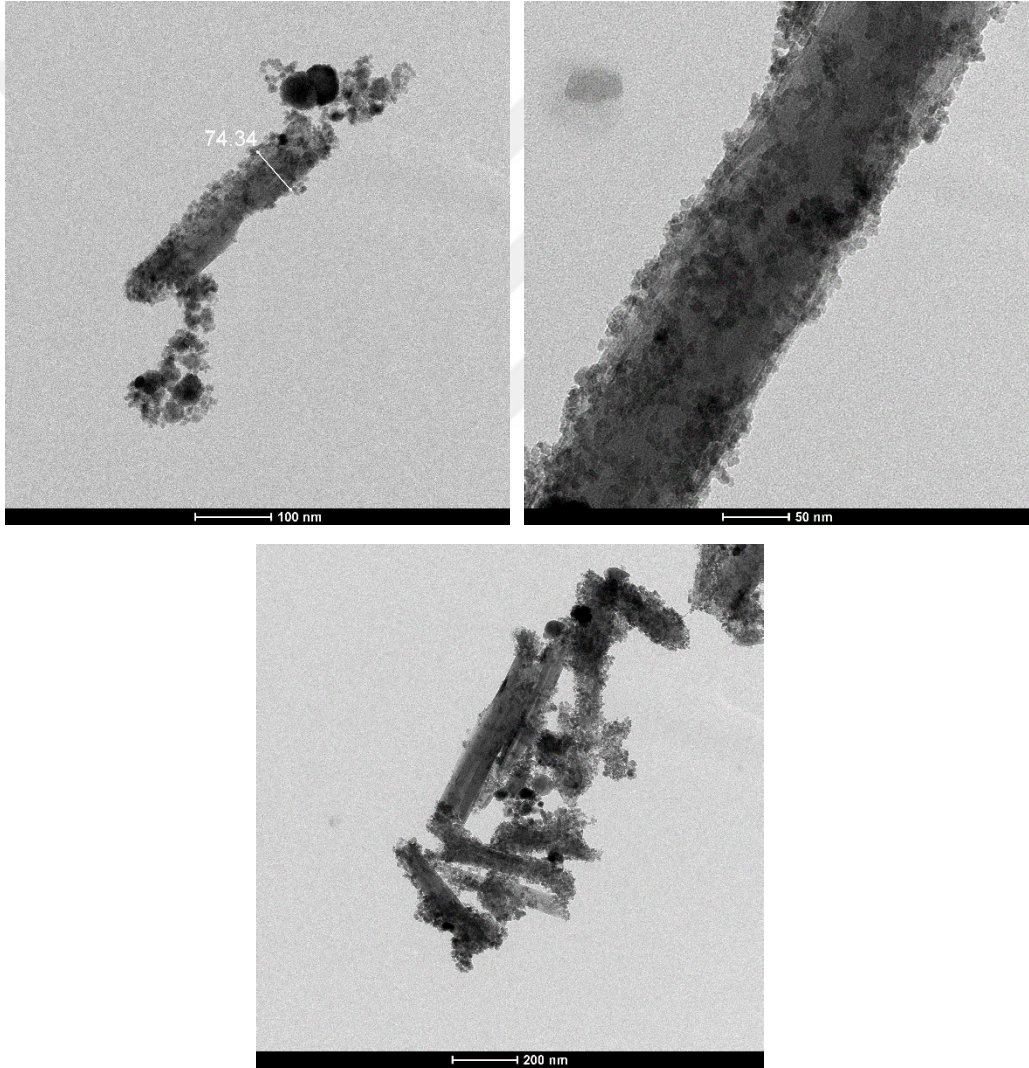
5.1.6. TEM Analizi



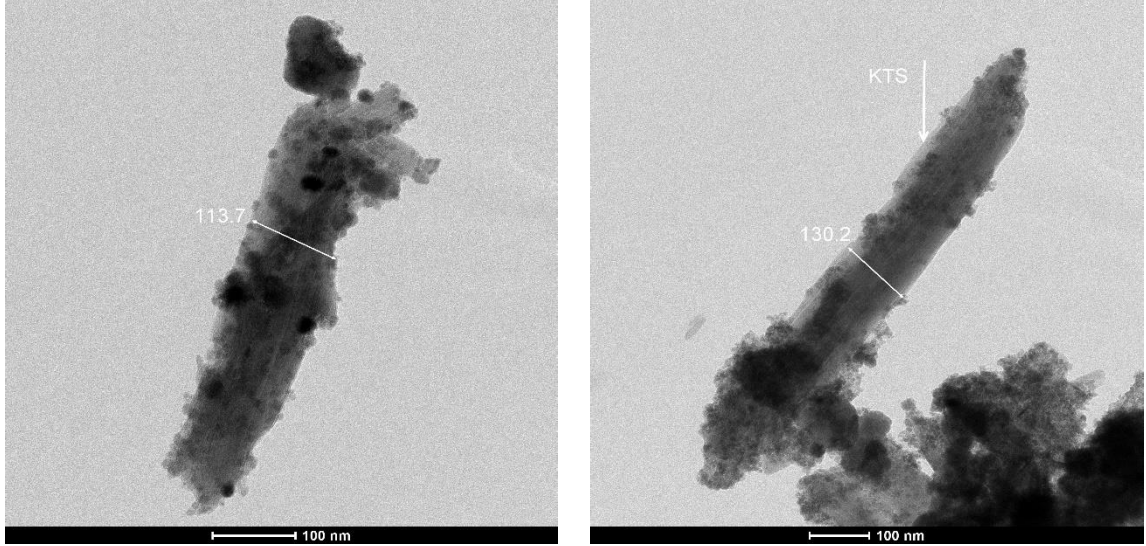
Şekil 5.26. Saf HLT' ye ait TEM görüntüleri

Saf HLT morfolojilerinin belirlenebilmesi için TEM analizi de yapılmıştır. Şekil 5.26' da saf HLT' ye ait TEM görüntüleri verilmiştir. HLT' lerin iki ucu açık ve içi boş boru şeklindeki yapısı TEM görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca HLT nanotüpleri pürüzsüz yüzeye sahiptir.

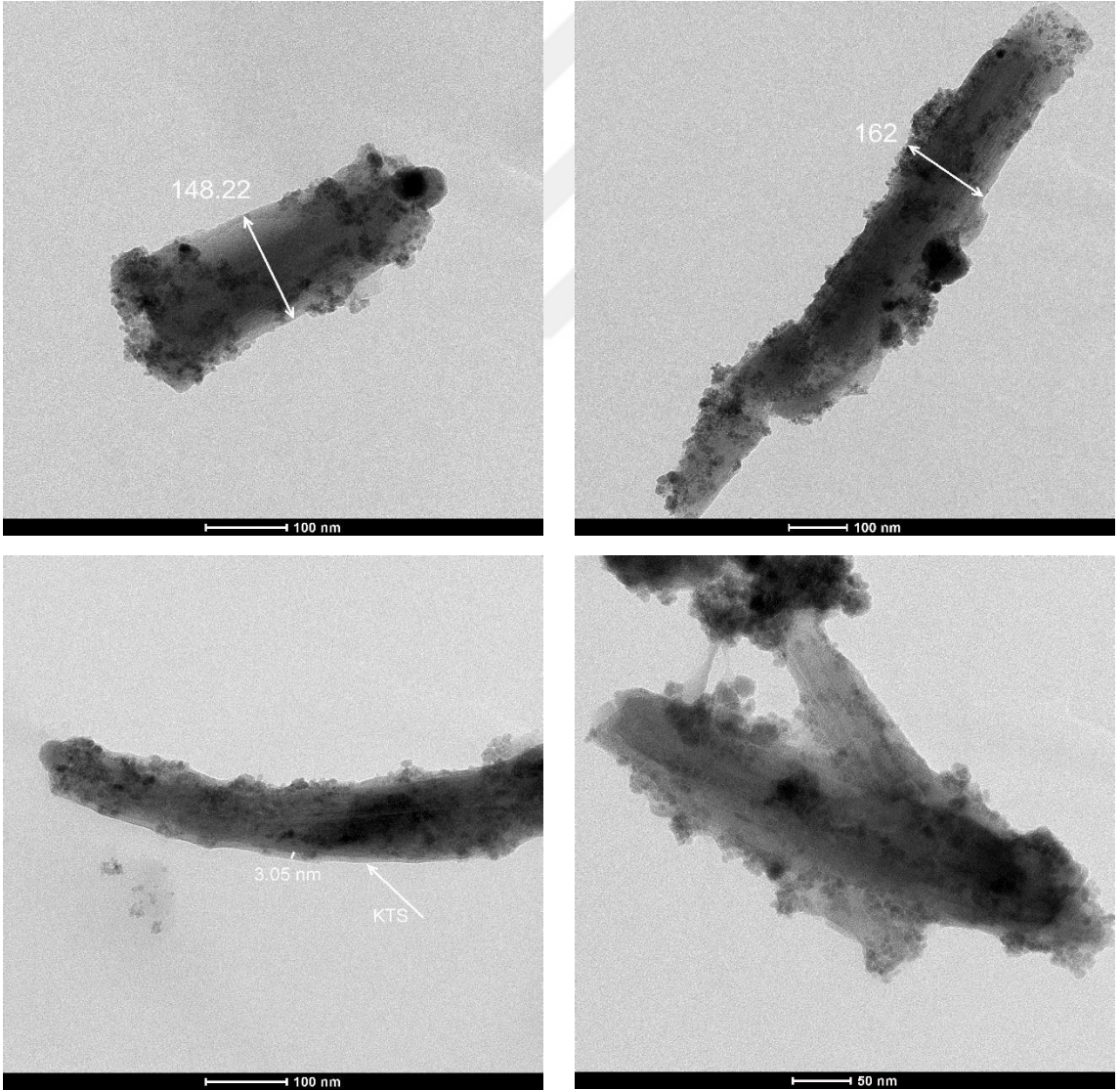
Şekil 5.27' de MHLT için TEM görüntüleri incelendiğinde HLT üzerindeki Fe_3O_4 nanoparçacıkları görülmektedir. Fe_3O_4 nanopartikül kümeleri, daha küçük nanoparçacıkların önce oluştuğu ve daha sonra HLT yüzeyinde toplandığı, yaklaşık 10 nm ve çok daha küçük alt birimlerden oluşmuştur.



Şekil 5.27. MHLT' ye ait TEM görüntüleri



Şekil 5.28. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri

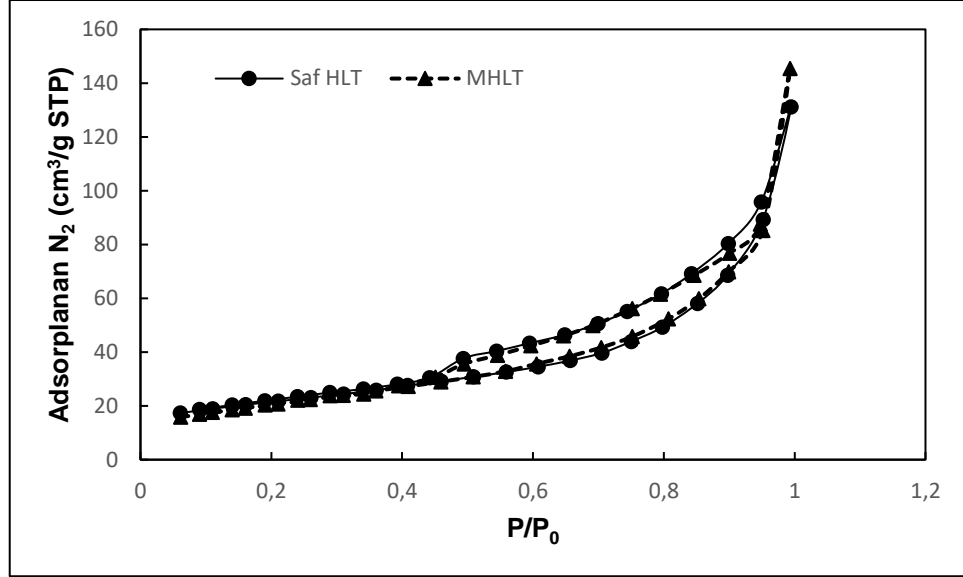


Şekil 5.29. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri

Şekil 5.28 ve 5.29' da MHLT-KTS nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.28 MH2C1 ve Şekil 5.29 MH1C2 kütle oranlarındaki nanokompozitlere aittir. Partikül çaplarına bakıldığında kompozit içerisindeki KTS oranı MHLT' nin 2 katı olduğunda (MH1C2 nanokompozitinin) partikül çapının MH2C1' e göre daha büyük olduğu görülmektedir. Öte yandan Şekil 5.29 incelendiğinde MHLT üzerinde yaklaşık olarak 3 nm kalınlığındaki KTS katmanı belirgin olarak görülmektedir. SEM görüntülerinin aksine MHLT üzerindeki KTS katmanı TEM görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir.

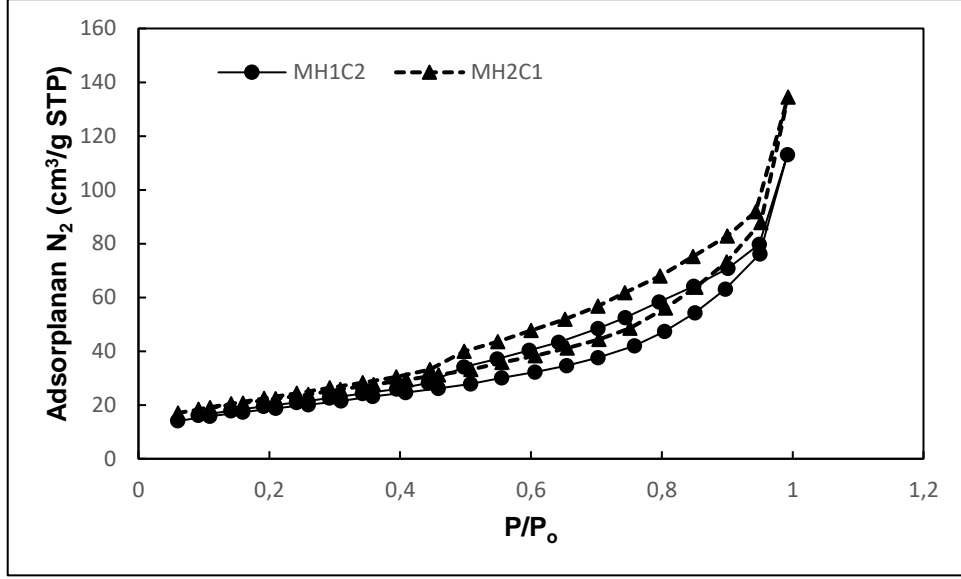
5.1.7. BET Analizi

Tez çalışması kapsamında saf HLT, MHLT, MH2C1 ve MH1C2 partikülleri için yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımları BET analizi yapılarak belirlenmiştir. BET analizi için sıvı azot (N₂) sıcaklığında, azot gazı kullanılmıştır ve malzemelerin değişen basınçlarda tuttuğu azot miktarını gösteren adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir (Şekil 5.30 ve Şekil 5.31).



Şekil 5.30. Saf HLT ve MHLT için adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri

Bütün partikül tipleri için histeresis eğrileri Tip IV modeline benzerlik göstermektedir. Tip IV modeli mezogözenekliliğinin bir göstergesidir.



Şekil 5.31. MHLT-KTS nanokompozitleri (MH1C2-MH2C1) için adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri

Çizelge 5.1’ de tez çalışması kapsamında kullanılan partiküllerin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri görülmektedir. Saf HLT’ ye göre MHLT’ nin yüzey alanı ve gözenek hacmi artmış, gözenek çapı ise azalmıştır. MHLT yapısında bulunan Fe₃O₄ nanopartiküllerinin çok küçük nano boyutlarda olması ve bu partiküllerin tüm HLT yüzeyine kaplanması sonucu saf HLT’ ye göre MHLT yapısında bulunan gözenek çapı daha düşük çıkmıştır.

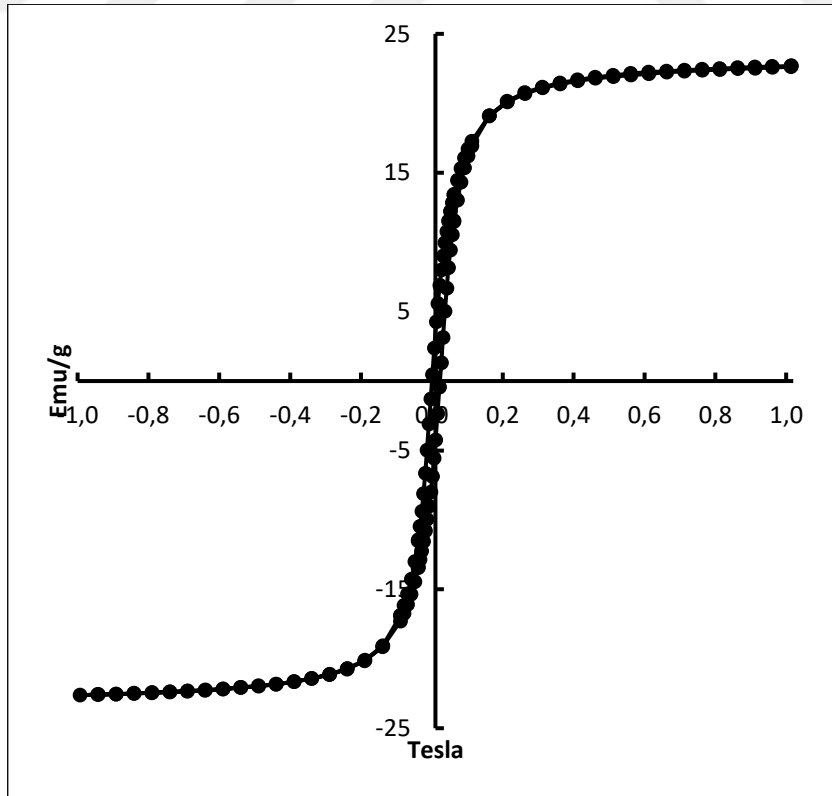
MHLT’ ye göre MH2C1 nanokompozitinin yüzey alanı ve gözenek çapı artmış, gözenek hacmi ise azalmıştır. Aynı zamanda MHLT’ ye göre MH1C2 nanokompozitinde ise yüzey alanı ve gözenek hacmi azalmış, gözenek çapı ise artmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması

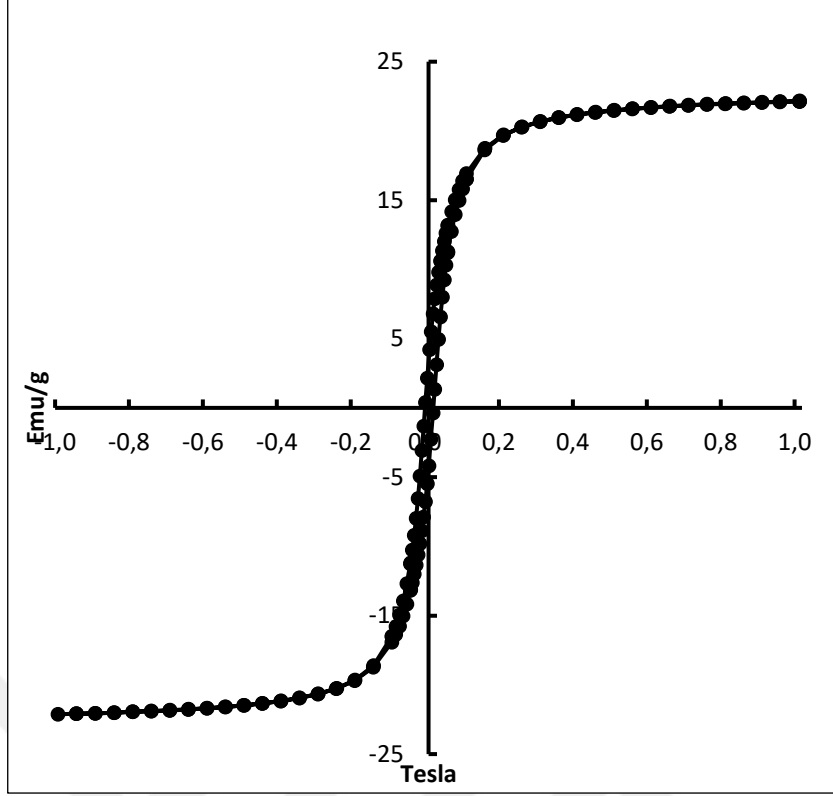
Partikül	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
Saf HLT	65,80	0,1967	3,120
MHLT	74,41	0,2238	2,24
MH2C1	79,95	0,2064	2,504
MH1C2	69,32	0,1745	2,792

5.1.8. VSM Analizi

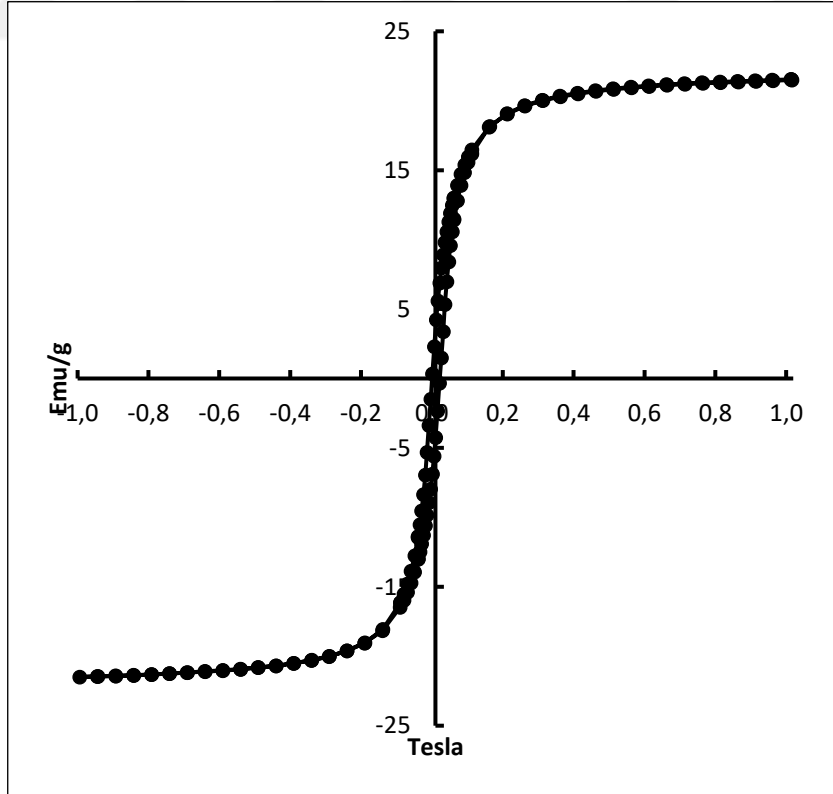
MHLT ve MHLT-KTS (MH2C1 ve MH1C2) nanokompozitlerinin manyetizma özelliklerinin belirlenebilmesi için VSM analizi yapılmıştır. Şekil 5.32, Şekil 5.33 ve Şekil 5.34' de partiküllere ait manyetizasyon eğrileri görülmektedir. Şekil 5.32' de oda sıcaklığında uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak MHLT' nin manyetizasyonu gösterilmiştir. Manyetik alanın artması ile birlikte manyetizasyon artış göstermiştir. MHLT nanopartikülü iyi manyetik özelliklere sahip olmakla birlikte partiküllerinin doyum manyetizasyon değeri 22,7 emu/g olarak bulunmuştur. Süperparamanyetik partiküllerin tipik bir karakteristiği olarak küçük bir histerisis döngüsü ve yok denecek kadar az koersivite göstermiştir. MHLT için histerisis eğrisi incelendiğinde partikülün süperparamanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı durum MHLT-KTS nanokompozitleri içinde geçerli olmakla birlikte kompozitlere ait histerisis eğrileri Şekil 5.33 ve Şekil 5.34' de gösterilmiştir. MH2C1 nanokompoziti için doyum manyetizasyon değeri 22,1 emu/g iken, MH1C2 nanokompoziti için bu değer 21,5 emu/g' a düşmüştür. Değerler birbirine yakın olmakla beraber bu azalma manyetik olmayan KTS ile kaplamanın bir göstergesidir.



Şekil 5.32. MHLT için manyetizasyon eğrisi



Şekil 5.33. MH2C1 nanokompoziti için manyetizasyon eğrisi



Şekil 5.34. MH1C2 nanokompoziti için manyetizasyon eğrisi

5.2. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi

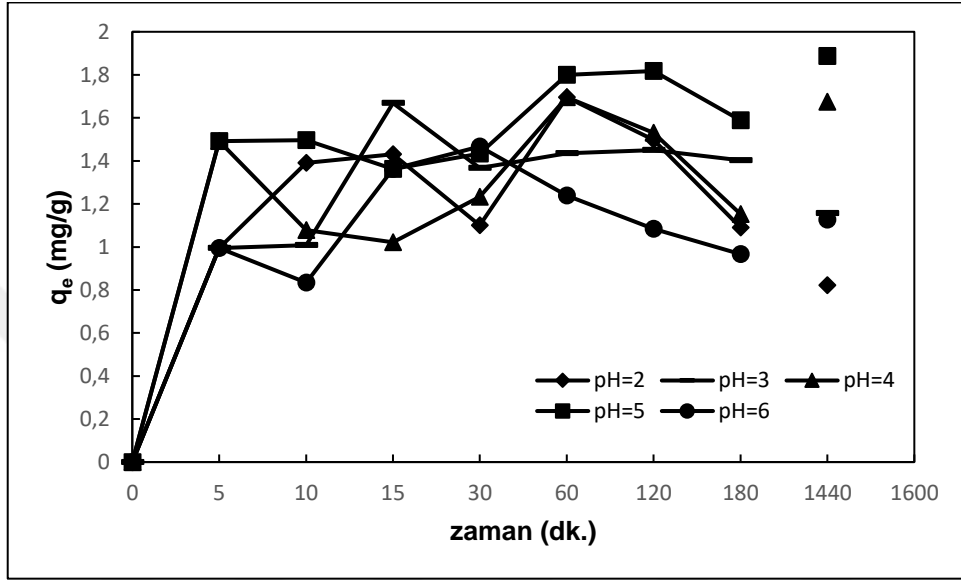
Bu tez çalışması kapsamında MHLT-KTS nanokompoziti üzerine kesikli karıştırmalı kaplarda Cr (VI) adsorpsiyonu incelenmiş ve ortam pH' ının, adsorbent miktarı, nanokompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerin birbirine oranının ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Söz konusu metalin MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonu için denge parametrelerinin değerleri, Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modelleri kullanılarak saptanmıştır.

5.2.1. pH Etkisi

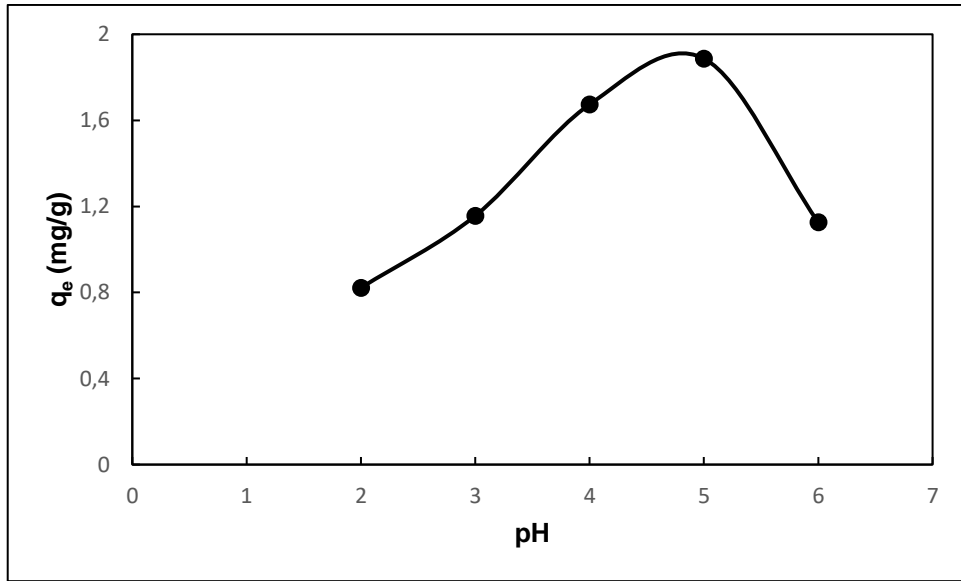
Cr (VI) adsorpsiyonuna pH etkisinin belirlenebilmesi için deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, 30 mg/L Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS' nin kütle oranı 2:1, MHLT-KTS konsantrasyonu 4 g/L (0,1 g MHLT-KTS nanokompoziti) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Halloysit nanotüpler iç yüzeyde Al-OH grupları ve dış yüzeyinde Si-O grupları içermektedir. Bu nedenle HLT' lerin dış yüzeyi negatif yüklüdür ve iç lümenleri 2-8 pH aralığında pozitif yüklüdür. Öte yandan, KTS' nin pKa' sı 6,20 civarındadır ve pH 5' in altında aktif merkezlerin yaklaşık olarak %90' ı protonlanmaktadır. Bu nedenle, pozitif yüklü KTS ile yerel olarak kaplanan MHLT' nin dış yüzeyi, KTS ile kaplamanın başarısına bağlı olarak pozitif ve negatif yüklü merkezlere sahip olabilir. Sulu çözeltilerdeki Cr (VI) anyonu çözeltinin pH' ına bağlı olarak H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^- , CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ gibi bir dizi kromat anyonu formunda bulunabilir. $HCrO_4^-$, pH 2 ve 6 arasındaki baskın form olmasına rağmen, $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ denge halindedir. pH arttıkça, CrO_4^{2-} formu $Cr_2O_7^{2-}$ 'ye kayar. Daha düşük pH değerlerinde, hem MHLT' nin iç lümenindeki yüzey yükü hem de KTS' nin kuvvetli protonasyonu nedeniyle, KTS kaplamanın başarısına bağlı olarak kompozit pozitif yüklü hale gelebilmektedir. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi protonlanmadan dolayı pozitif hale gelir ve pozitif yüklü yüzey ile negatif yüklü $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ arasındaki elektrostatik etkileşimin yanı sıra, manyetik halloysitin iç lümenindeki pozitif yüklerde Cr (VI) adsorpsiyonuna etki etmektedir. Düşük pH' larda (pH<2) $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2Cr_2O_7$ formuna dönüşür ve MHLT-KTS yüzeyiyle elektrostatik etkileşim oldukça azalır. pH değerleri yükselmeye başladıkça (pH>6), MHLT' nin dış yüzeyindeki KTS' nin

protonlanma derecesi azalır ve Cr (VI)' nin adsorpsiyon kapasitesi azalır. MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen maksimum Cr (VI) miktarı ve başlangıç adsorpsiyon hızı, 30 mg/L başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunda, pH=5,0' da, MHLT:KTS oranı 2:1 de sırasıyla 1,88 mg/g ve 0,29 mg/g.dk olarak bulunmuştur (Şekil 5.36 ve Şekil 5.37).



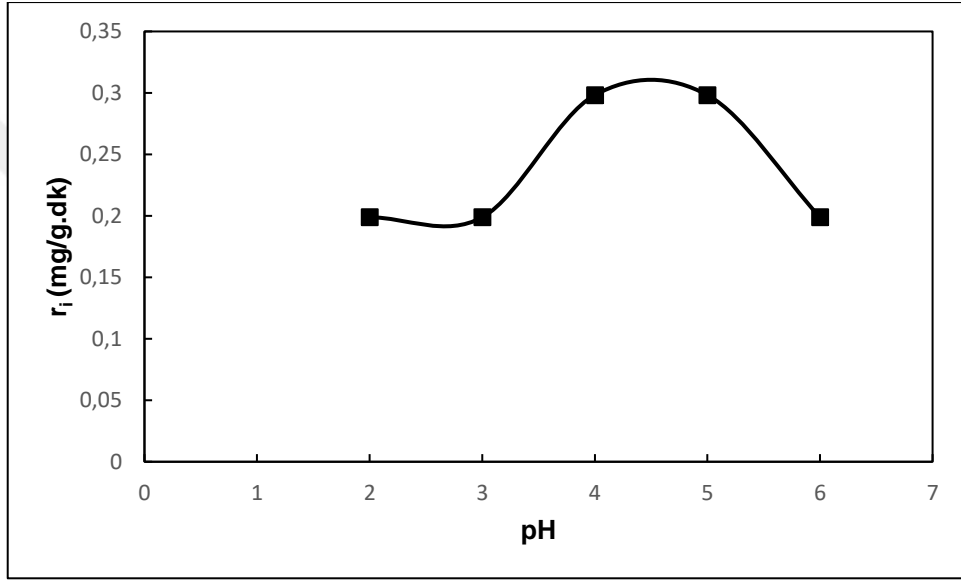
Şekil 5.35. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,1 \text{ g}$)



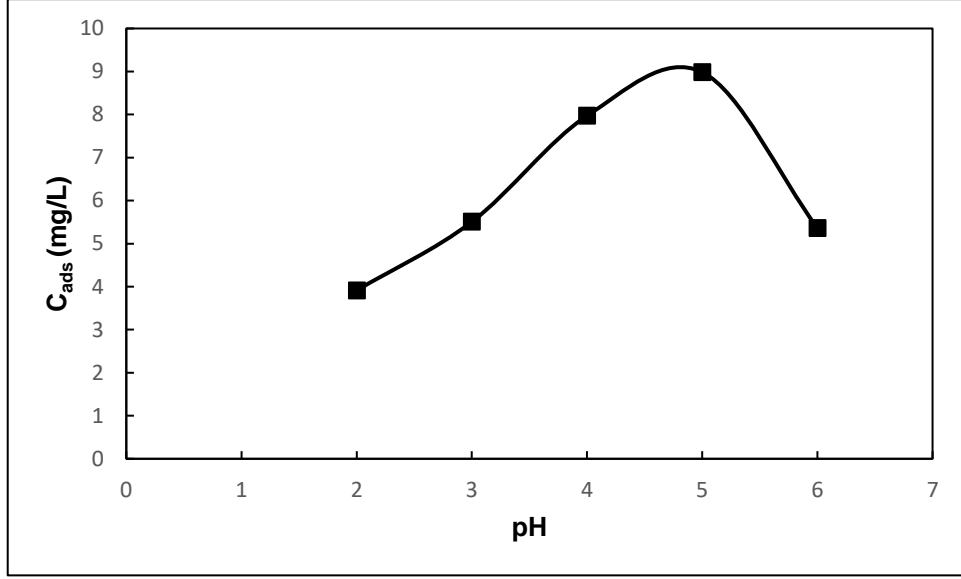
Şekil 5.36. Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,1 \text{ g}$)

Şekil 5.37' de Cr (VI)' nin MHLT-KTS üzerine adsorpsiyon ilk hızları incelenmiştir. Buna göre pH 3,0' den itibaren adsorpsiyon ilk hızında artış başlamış pH 4,0 ve pH 5,0' de adsorpsiyon ilk hızının maksimum değerlerde olduğu bulunmuştur. Cr (VI)' nin MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonunun pH 5,0' den sonra düştüğü gözlenmiştir.

Şekil 5.38' de MHLT-KTS nanokompozitinin adsorpladığı maksimum derişim değeri pH 5.0' de, 24 saat temas süresinin sonunda 8,98 mg/L Cr (VI) derişimi olarak bulunmuştur.

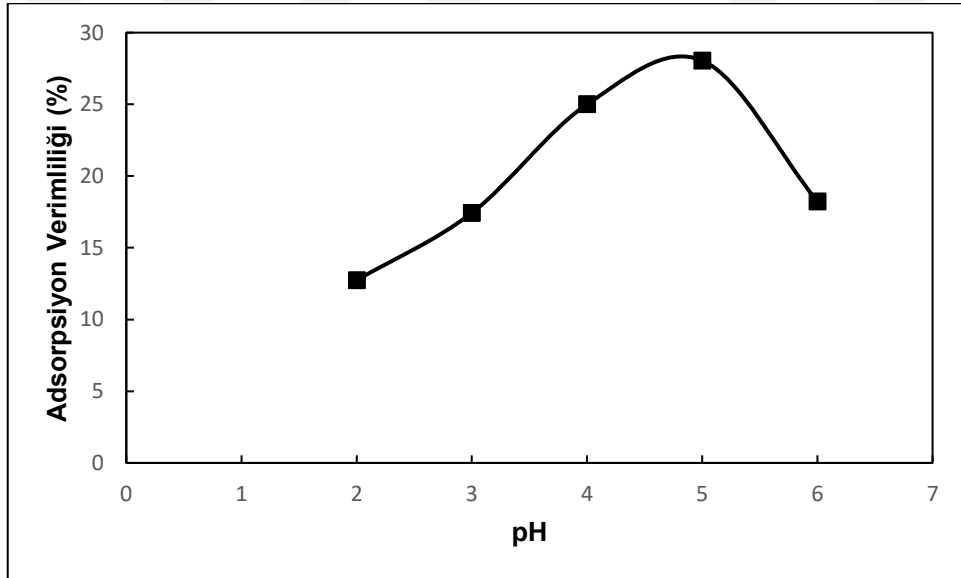


Şekil 5.37. MHLT-KTS nanokompozitlerine Cr (VI) adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 0,1$ g)



Şekil 5.38. Farklı pH değerlerinde MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan Cr (VI) derişimlerinin değışimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}=0,1 g)

Şekil 5.39 incelendiğinde maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi (%), 24 saat sonunda pH 5' de %28,05 olarak elde edilmiştir. Artan pH değerlerinde (pH>5) verim değerinin düştüğü gözlenmiştir.

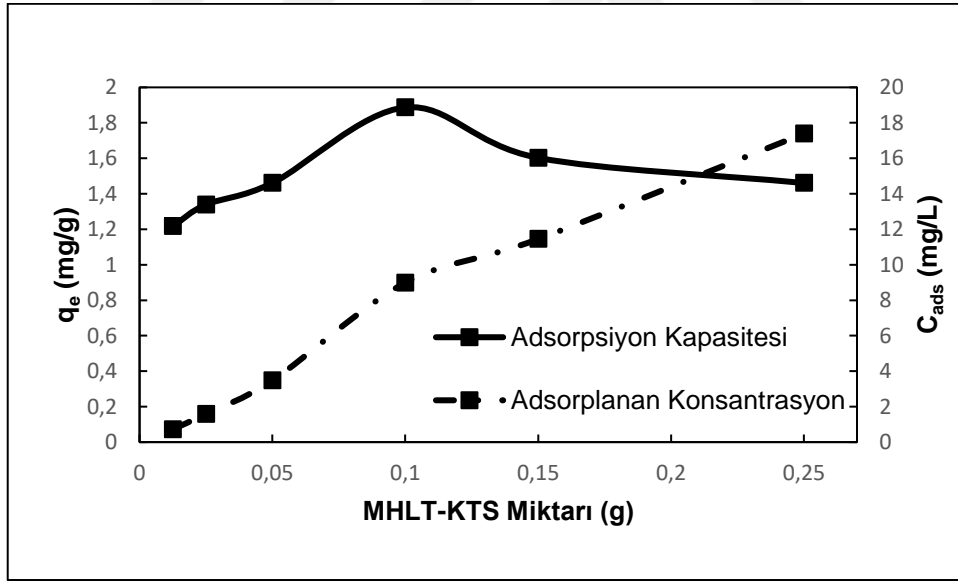


Şekil 5.39. MHLT-KTS nanokompozitlerine farklı pH değerlerinde adsorplanan Cr (VI) verimlerinin değışimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 0,1 g)

5.2.2. MHLT-KTS Miktarının Etkisi

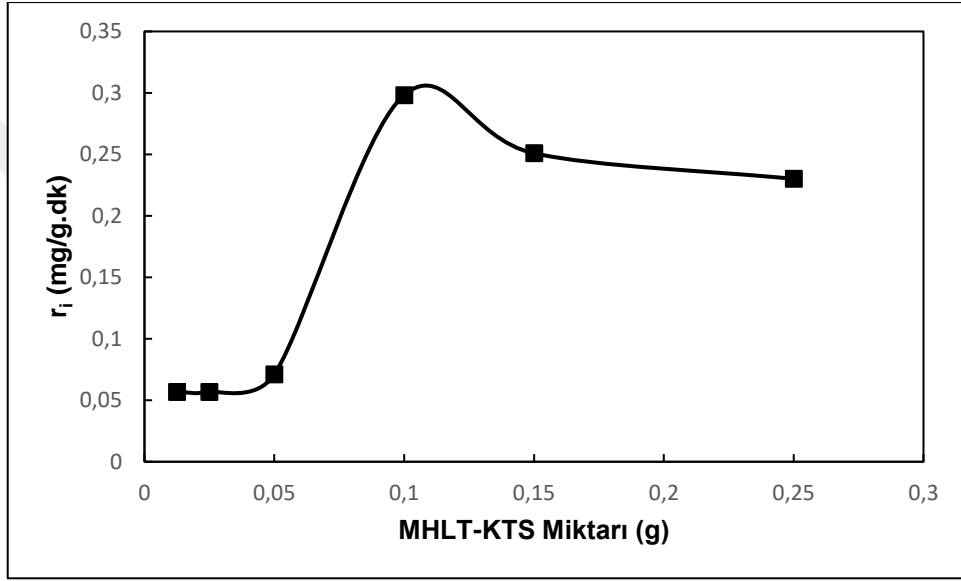
Cr (VI) adsorpsiyonuna MHLT-KTS nanokompozit miktarının etkisinin belirlenebilmesi için deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, pH 5' de, 30 mg/L Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS' nin kütle oranı 2:1 olacak şekilde MHLT-KTS nanokompozit miktarları değiştirilerek (m=12,5-25-50-100-150-250 mg) gerçekleştirilmiştir.

Cr (VI)' nın MHLT-KTS nanokompoziti üzerine adsorpsiyonunda, farklı MHLT-KTS miktarlarının etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucu optimum MHLT-KTS nanokompozit miktarı 150 mg (6 g/L MHLT-KTS) olarak belirlenmiştir. Şekil 5.40' da MHLT-KTS konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorplanan konsantrasyon üzerine etkisi verilmiştir. MHLT-KTS miktarı 12,5 mg (0,5 g/L MHLT-KTS)' dan 250 mg (10 g/L MHLT-KTS)' a artırılmasıyla adsorbe edilen Cr (VI) konsantrasyonu artmıştır.



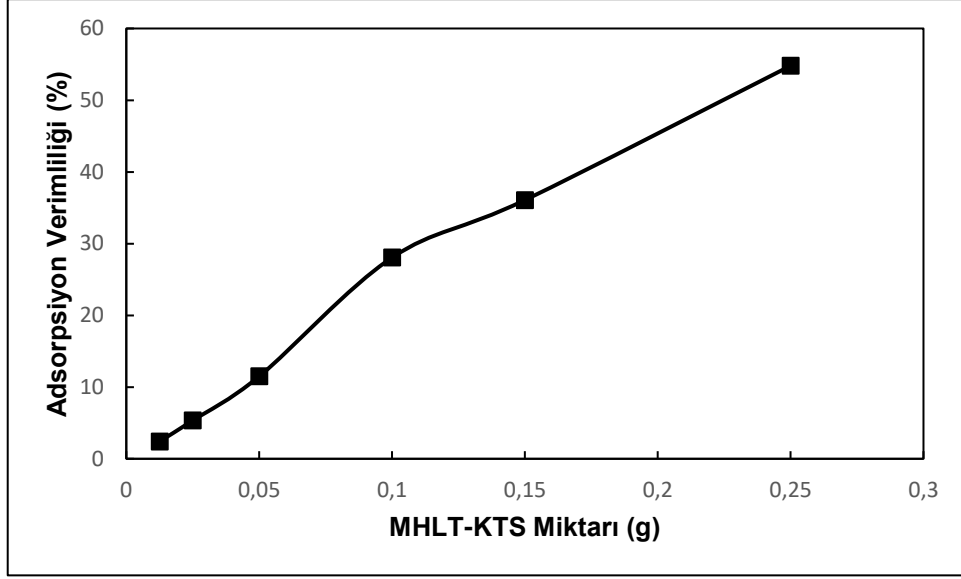
Şekil 5.40. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorplanan konsantrasyon üzerine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1)

MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı ve başlangıç adsorpsiyon hızı, MHLT-KTS konsantrasyonunun 4 g/L (100 mg MHLT-KTS)' ye kadar yükselmesiyle artmış, daha sonra aktif yüzey alanının azalması nedeniyle azalmaya başlamıştır. MHLT-KTS nanokompozitleri daha yüksek partikül konsantrasyonlarında birleşme özelliği gösterebilmekte ve bu durum aktif adsorpsiyon alanlarının azalmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon ilk hızı, 4 g/L MHLT-KTS nanokompozit konsantrasyonunda 0,29 mg/g.dk' dan, 10 g/L MHLT-KTS nanokompozit konsantrasyonunda 0,23 mg/g.dk' ya düşmüştür (Şekil 5.41).



Şekil 5.41. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1)

MHLT-KTS birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı ve adsorpsiyon verimi, 6 g/L MHLT-KTS nanokompozit konsantrasyonunda, sırasıyla 1,60 mg/g ve %36,07 (Şekil 5.42) olarak elde edilmiştir ve bu konsantrasyon en uygulanabilir nanokompozit konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerine bu nanokompozit miktarında devam edilmiştir.



Şekil 5.42. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının Cr (VI) adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=2:1)

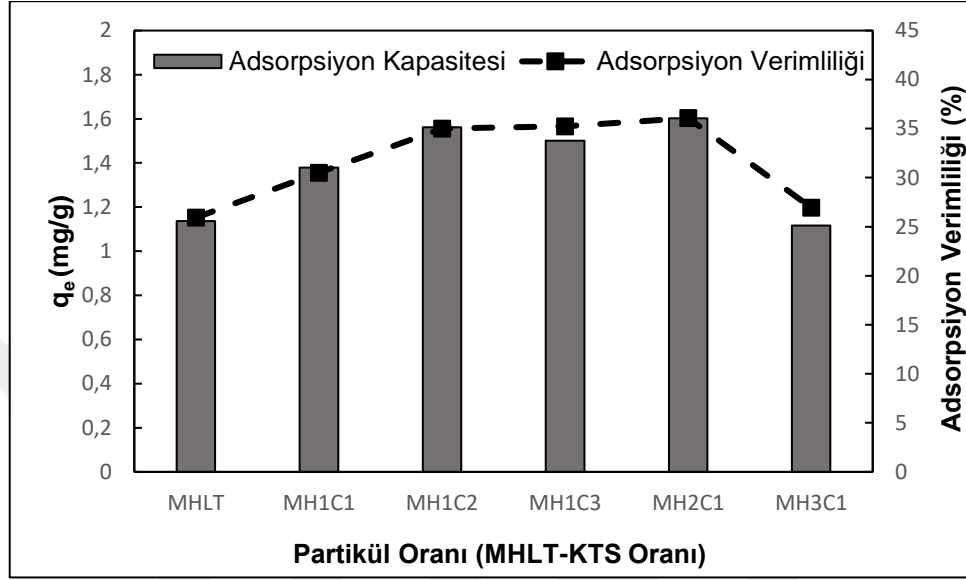
5.2.3. MHLT' nin KTS' ye Kütle Oranının Etkisi

Cr (VI) adsorpsiyonuna MHLT-KTS nanokompozitini oluşturan bileşenlerin (MHLT ve KTS) birbirlerine kütle oranının etkisinin belirlenebilmesi için, deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, pH 5' de, 30 mg/L Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS konsantrasyonu 6 g/L (0,15 g MHLT-KTS nanokompoziti) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine MHLT ve KTS kütle oranının etkisini araştırmak için MHLT-KTS oranları 1:0, 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 ve 3:1 olarak seçilmiştir. KTS, MHLT' ye eklenip nanokompozit sentezlendiğinde, MHLT-KTS nanokompozitin Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği, tek başına MHLT' ninkinden anlamlı derecede artmaktadır (Şekil 5.43). Cr (VI) adsorpsiyonunun, nanokompozitteki katyonik kitosan kütle oranı arttıkça arttığı tespit edilmiştir.

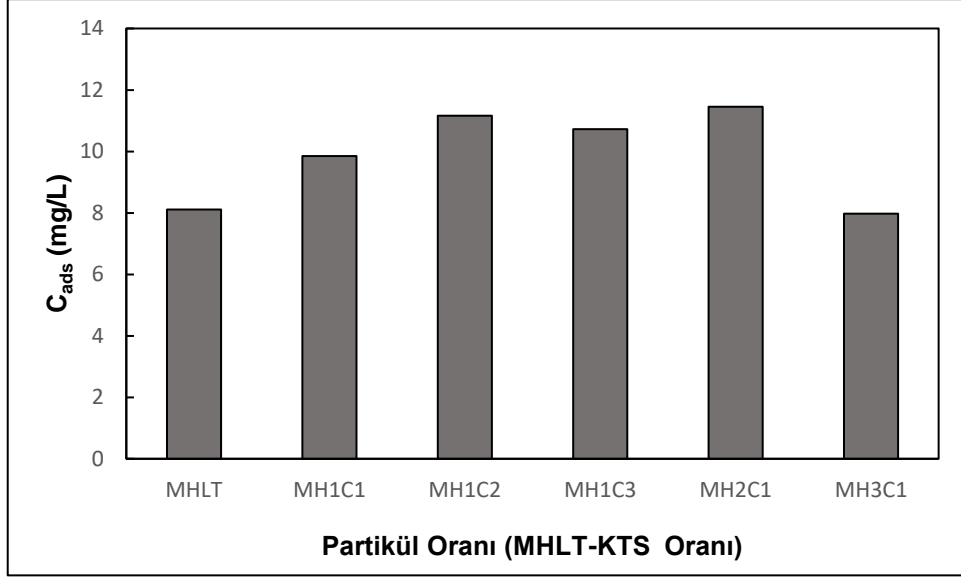
MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 1:1' den 1:2' ye yükseldiğinde yani kompozit malzeme içerisindeki kitosan miktarı 2 katına çıkarıldığında, MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı ve adsorpsiyon verimi sırasıyla 1,38 mg/g' dan 1,56 mg/g' a ve %30,49' dan %35'e artmaktadır (Şekil 5.43). MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 2:1 ve 1:2 olarak seçildiğinde, adsorbe edilen Cr (VI) ve MHLT-KTS' nin

birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı önemli ölçüde değişmemiştir. Bu durum pozitif yüklü (Al-OH) gruplarına sahip HLT'lerin iç lümenlerinin, Cr (VI) adsorpsiyonunda KTS ile kaplanmış pozitif yüzey kadar etkili olduğu şeklinde açıklanabilir.



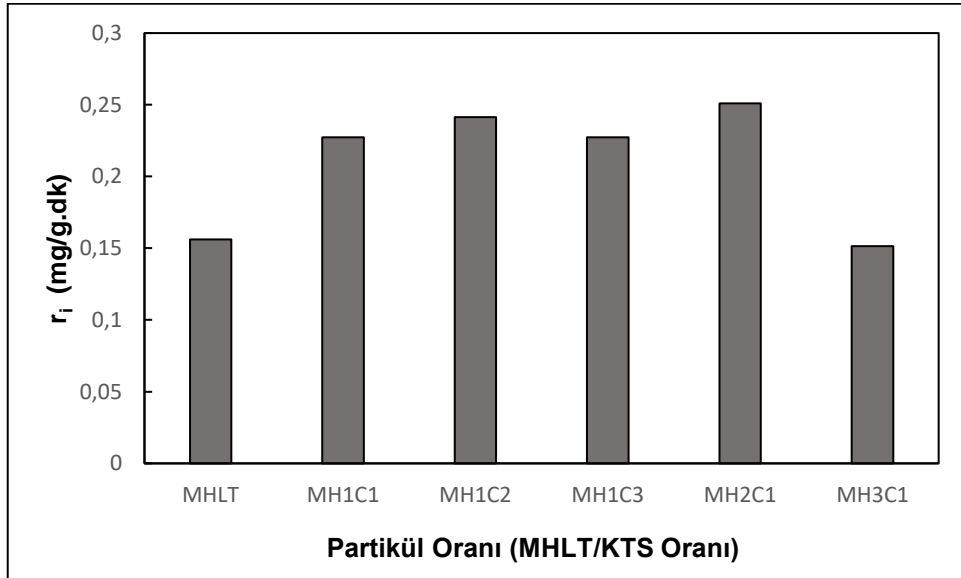
Şekil 5.43. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

Şekil 5.44 incelendiğinde MHLT' ye KTS eklenmesi ve KTS kütle oranının artırılması ile adsorplanan Cr (VI) derişimindeki artış görülmektedir.



Şekil 5.44. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının adsorplanan Cr (VI) derişimine etkisi
($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

Şekil 5.45 de MHLT' nin KTS' ye kütle oranının Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına etkisi görülmektedir. MHLT' ye 1:1 ve 1:2 oranında KTS ilavesi ile adsorpsiyon ilk hızı düzenli olarak artmıştır. Tek başına MHLT' nin Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızı 0,156 mg/g.dk iken bu değer MH1C1' de 0,227 mg/g.dk' ya, MH1C2' de 0,241 mg/g.dk' ya çıkmıştır.



Şekil 5.45. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına etkisi
($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

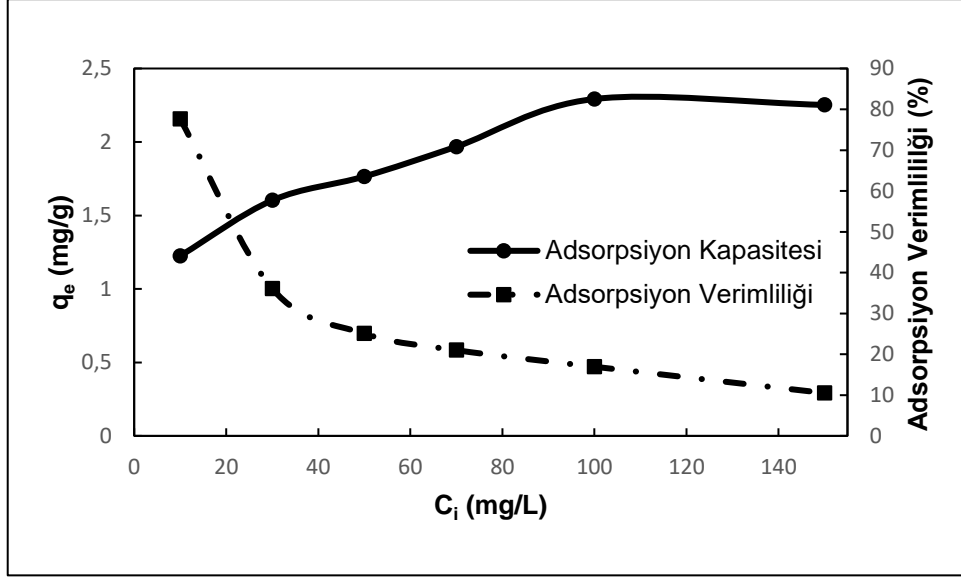
KTS miktarı MHLT' den üç kat fazla olduğunda (MH1C3), MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı, adsorplanan Cr (VI) derişimi ve adsorpsiyon ilk hızı azalmaya başlamıştır. Bu kütle oranında sentezlenen MHLT-KTS nanokompozit yapısında bozulma meydana geldiği ve adsorpsiyonu etkilediği düşünülmektedir.

MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 3:1' e ulaştığında (MH3C1), MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı ve adsorpsiyon verimliliği sırasıyla 1,12 mg/g' ye ve %26,96' ya düşmüştür. Bu durum MHLT' nin dış yüzeyindeki negatif itme kuvvetlerinin varlığı ile açıklanabilir.

5.2.4. Başlangıç Cr (VI) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

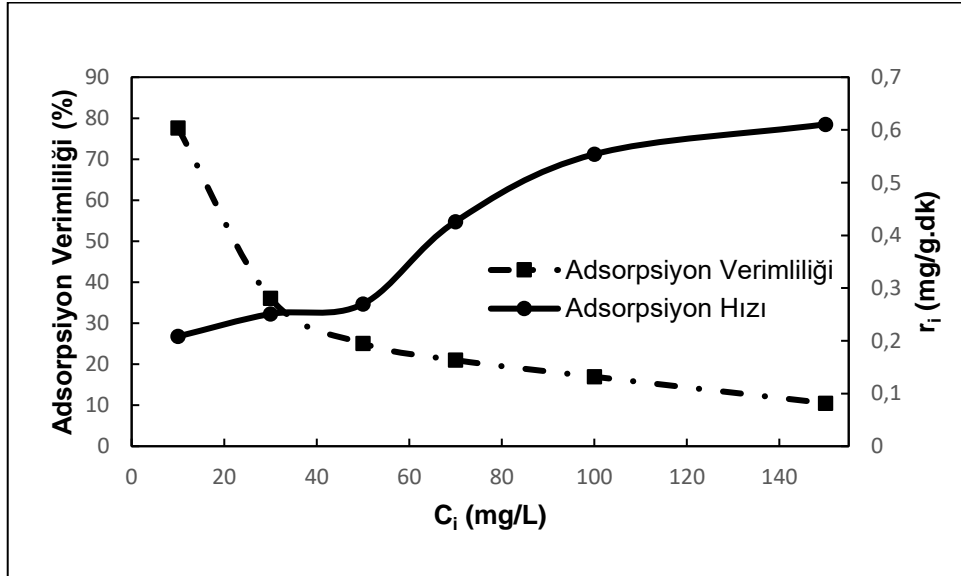
Cr (VI) adsorpsiyonuna başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun etkisinin belirlenebilmesi için, deneyler 25°C sıcaklıkta, 25 ml çözelti hacminde, 24 saat temas süresince, pH 5' de, MHLT/KTS konsantrasyonu 6 g/L (0,15 g MHLT-KTS nanokompoziti) ve MHLT-KTS kütle oranı 1:2 olacak şekilde başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu değiştirilerek ($C_i=10,30,50,70,100,150$ mg/L) gerçekleştirilmiştir.

MHLT-KTS birim ağırlığı başına adsorbe edilen Cr (VI) miktarı, Cr (VI) konsantrasyonunun 100-150 mg/L' ye kadar artmasıyla, 2,29 mg/g maksimum bir değere ulaşmıştır ve daha sonra sabit kalmıştır. Bu konsantrasyon aralığında doyumluk kinetiği gözlenmiştir (Şekil 5.46). MHLT-KTS nanokompozitlerinin sınırlı sayıda yüzey bağlanma merkezlerine sahip olması nedeniyle, denge alımının yüksek Cr (VI) konsantrasyonlarında doyumluk kinetiği göstermesi beklenen bir durumdur. Cr (VI) iyonlarının 150 mg/L' ye kadar konsantrasyonunun artmasıyla, Cr (VI)' nin başlangıç adsorpsiyon hızları artmış ve maksimum başlangıç adsorpsiyon hızı 0,61 mg/g.dk olarak elde edilmiştir (Şekil 5.47).



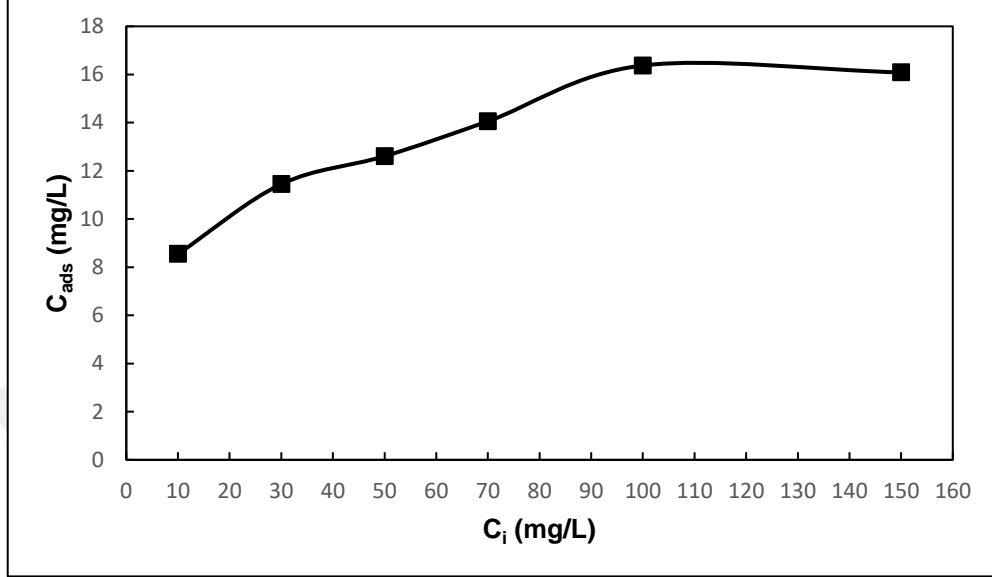
Şekil 5.46. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine (%) ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

Öte yandan, adsorpsiyon verimi artan Cr (VI) konsantrasyonları ile sürekli olarak azalmıştır (Şekil 5.47). Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimliliği, başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonu 10 mg/L' de %77,63 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.47. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine (%) ve adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

Şekil 5.48 incelendiğinde MHLT-KTS (MH1C2) nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu, artan Cr (VI) iyonu başlangıç konsantrasyonuyla artmakta ancak 100 mg/L' de doygunluk konsantrasyonuna ulaşmaktadır.

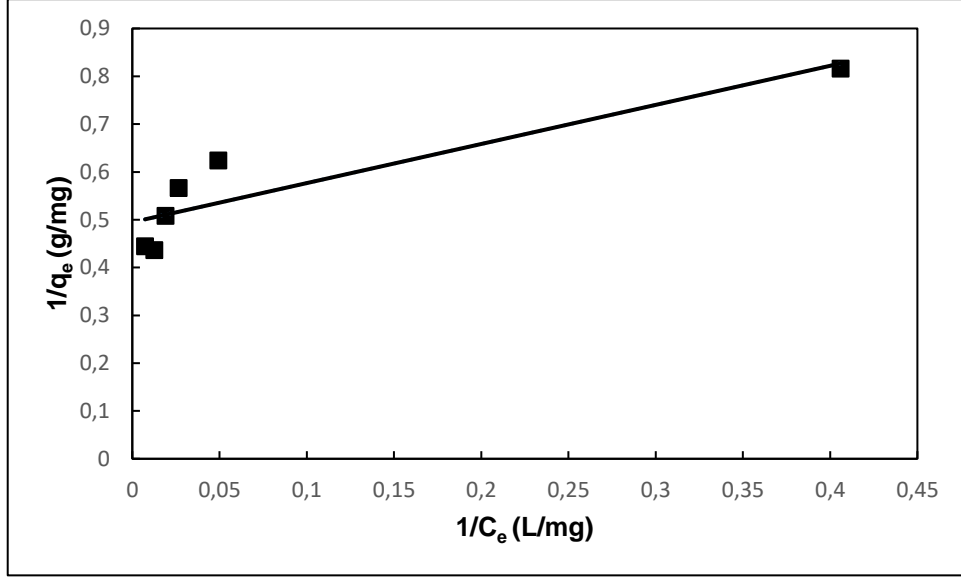


Şekil 5.48. Başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunun adsorplanan Cr (VI) derişimine etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

5.2.5. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uyumun İncelenmesi

MHLT-KTS nanokompoziti kullanılarak Cr (VI) adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge verileri Şekil 5.49' da Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiğin eğimi ve y eksenini kestiği noktadan, Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmış ve değerler Çizelge 5.2' de gösterilmiştir.

Şekil 5.49' da görüldüğü gibi MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için 0,817' lik bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değeri 2,02 mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise 0,61 L/mg olarak bulunmuştur.

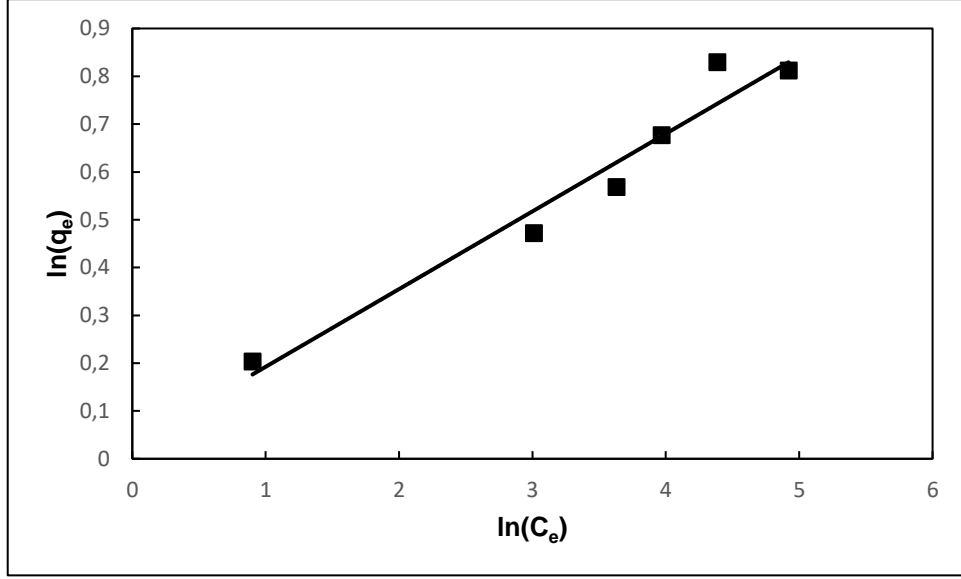


Şekil 5.49. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

Çizelge 5.2. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzoterm sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

q_m (mg/g)	b (L.mg ⁻¹)	a (L.g ⁻¹)	R^2
2,02	0,61	1,23	0,817

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge adsorpsiyon değerleri, Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılarak elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.50' de gösterilmiştir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 5.3' de verilmektedir.



Şekil 5.50. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}=0,15 g)

Çizelge 5.3. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzoterm sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

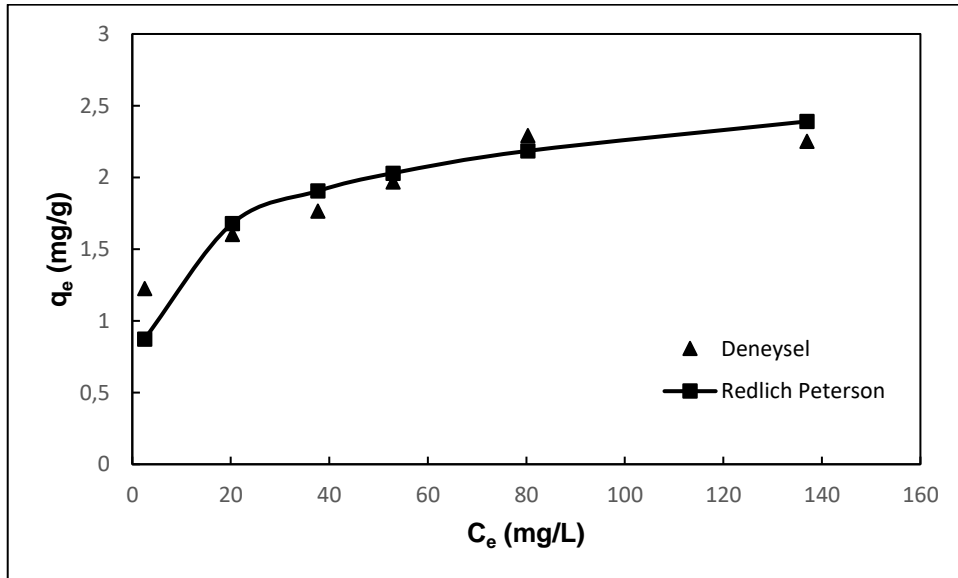
K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{-n}$)	n	R ²
1,03	6,15	0,951

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için 0,951' lik yüksek bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir. Bu korelasyon katsayısı değeri Cr (VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi uyduğunu göstermektedir. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşime bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich izoterm sabiti K_f 1,03 mg/g ve adsorpsiyona elverişliliğinin bir ifadesi olan n değeri ise, 6,15 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.3). MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonun fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder. $1/n$ değeri adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine konsantrasyonun etkisine işaret eder. Freundlich

izoterm modelinden elde edilen sonuçlara göre $1/n$ değeri 0,1625 olarak bulunmuştur.

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge adsorpsiyon değerleri kullanılarak, Redlich-Peterson izoterm modeline uyum ve izoterm sabiti değerleri MS Excel 2016 programındaki çözücü eklentisi aracılığıyla hesaplanmıştır. Cr (VI) adsorpsiyonu için Redlich-Peterson modeli adsorpsiyon izotermi Şekil 5.51' de gösterilmiştir. Redlich-Peterson modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 5.4' de verilmektedir.

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda Redlich-Peterson izotermi için 0,778' lik ($R^2=0,778$) bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir. Bu sebeple Cr (VI) adsorpsiyonu Redlich-Peterson modeline iyi uyum göstermemiştir. Langmuir izoterminin modifiye edilen hali olan Redlich-Peterson izoterminde β sabiti 0 ve 1 arasında bir değer almaktadır. Bu değerın 1 olması durumunda Redlich-Peterson Langmuir izoterminde indirgenir. β sabiti 0,85 olarak bulunmuştur ve diğer izoterm sabitleri Çizelge 5.4' de görülmektedir.



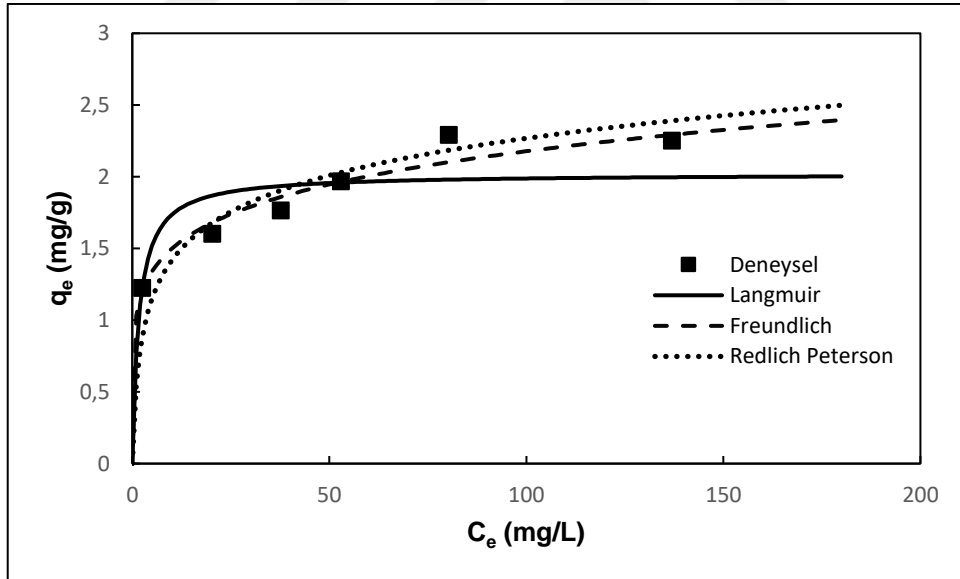
Şekil 5.51. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Redlich-Peterson İzotermi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

Çizelge 5.4. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Redlich-Peterson İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-\beta}$)	K_R ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2
0,887	1,03	0,85	0,778

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun daha iyi anlaşılabilmesi ve uygulanan izoterm modellerinden hangisinin deneysel verilere daha iyi uyum gösterdiğinin belirlenebilmesi için, deneysel C_e 'ye karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_e değerleri grafiğe aktarılmış ve Şekil 5.52' de verilmiştir.

Şekil 5.52 incelendiğinde MHLT-KTS üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda deneysel verilere en çok yaklaşan modelin Freundlich modeli olduğu görülmektedir.

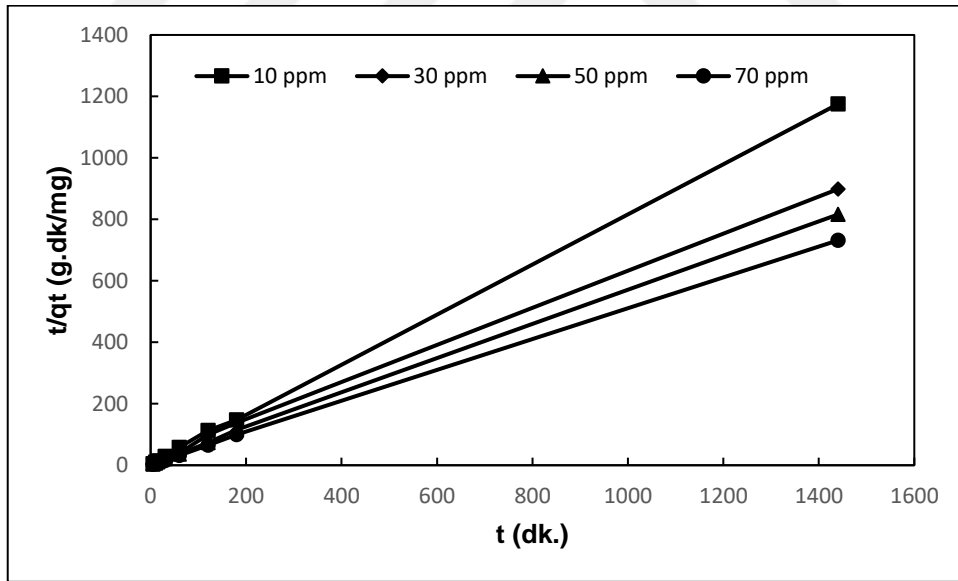


Şekil 5.52. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson İzoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

5.2.6. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonundan Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

Cr (VI) adsorpsiyonunda değişen başlangıç derişimleri için elde edilen veriler grafiğe geçirilerek yalancı birinci dereceden kinetik modele uyum incelenmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumun araştırılabilmesi için t' 'ye karşılık $10q$ ($q_e - q_t$) grafiğe geçirilmiş ve çizilen doğruların eğim değerleri ve y eksenini kestiği noktalar kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik model için hız parametreleri hesaplanmıştır. Ancak bu model için R^2 değerleri oldukça düşük çıkmıştır ve hata oranları yüksek bulunmuştur. MHLT-KTS üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetik modelle açıklanamamaktadır.

Şekil 5.53' de MHLT-KTS üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu gösterilmiştir. Çizelge 5.5' de ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabitler verilmiştir ve çizelgede görüleceği üzere R^2 değerleri bu model için oldukça yüksek çıkmıştır.



Şekil 5.53. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu

($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=5,0$, $\text{MHLT-KTS}=1:2$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=0,15$ g)

Çizelge 5.5. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15 \text{ g}$)

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
11,014	1,226	1,229	0,245	0,1464	0,9998
31,737	1,603	1,613	0,624	0,0442	0,9988
50,286	1,765	1,772	0,396	0,0757	0,9998
66,951	1,968	1,970	0,102	0,1504	0,9999

Çözeltide bulunan Cr (VI) öncelikle MHLT-KTS yüzeyini kaplayan film tabakası sınırına doğru difüze olmaktadır. Bu basamak, Lagergren yalancı birinci mertebeden denklem basamağı olup, adsorpsiyon düzeneği hareketli olduğu için genellikle ihmal edilebilmektedir. Bir sonraki basamakta film tabakasına gelen Cr (VI) burada bulunan durgun bölgeden geçerek adsorbentün gözeneklerine doğru ilerlemeye başlar ve adsorbentün gözenek boşluklarından hareketine devam ederek adsorpsiyon olayının gerçekleşeceği aktif bölgelere ilerler. Bu kısım Ho tarafından verilen [49] yalancı ikinci mertebeden basamağın gerçekleştiği basamaktır. Yani MHLT-KTS üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda hızı belirleyici olan basamaktır. Adsorbentün içerisinde bulunduğu faz hareketsiz olduğunda birinci basamak en yavaş gerçekleşen ve adsorpsiyonun hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu sebeple akışkanın hareket ettirilmesiyle adsorbent yüzeyindeki tabakanın kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen MHLT-KTS nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu deneylerinde uygulanan karıştırma hızından dolayı film tabakasının kalınlığının azaldığı ve adsorpsiyonun bu şekilde kolaylaştığı ve bu sebeple birinci basamağın adsorpsiyonda hız belirleyici basamak olmadığı düşünülmektedir.

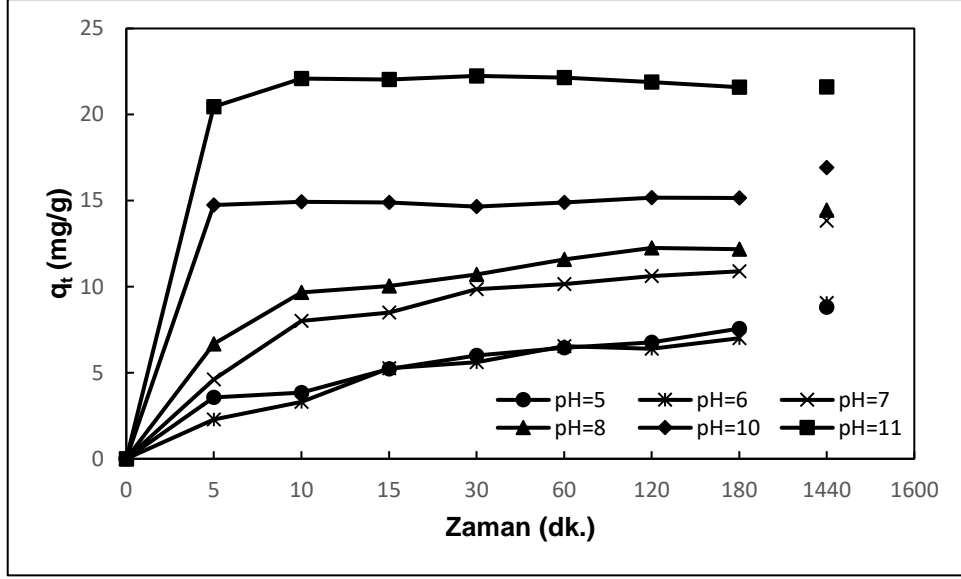
5.3. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Bu tez çalışması kapsamında MHLT-KTS nanokompoziti üzerine kesikli karıştırmalı kaplarda, metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiş ve ortam pH' ının, adsorbent miktarı, nanokompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerin birbirine oranının ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Söz konusu boyar maddenin MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonu için denge parametrelerinin değerleri, Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modelleri kullanılarak saptanmıştır.

5.3.1. pH Etkisi

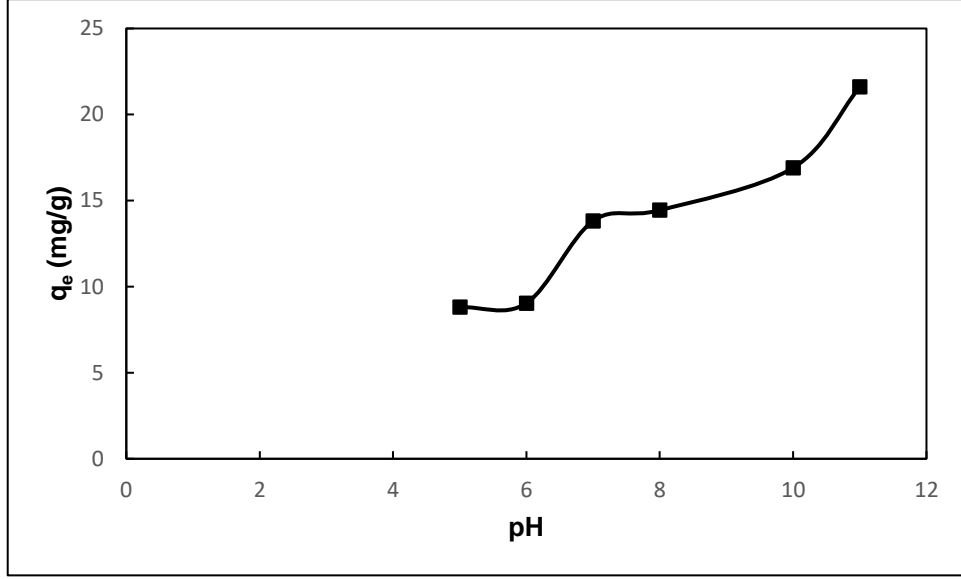
Metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisinin belirlenebilmesi için deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, 30 mg/L metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS' nin kütle oranı 2:1, MHLT-KTS konsantrasyonu 1 g/L (25 mg MHLT-KTS nanokompoziti) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna pH' ın etkisinin belirlenebilmesi için, altı farklı pH değerinde (pH=5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 10,0, 11,0) deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.54' de farklı pH değerleri için birim MHLT-KTS başına adsorplanan metilen mavisi miktarlarının zamanla değişimi görülmektedir. Altı farklı pH değeri için çizilen eğrilere bakıldığında 24 saatin sonunda maksimum değere ulaşıldığı görülmektedir.



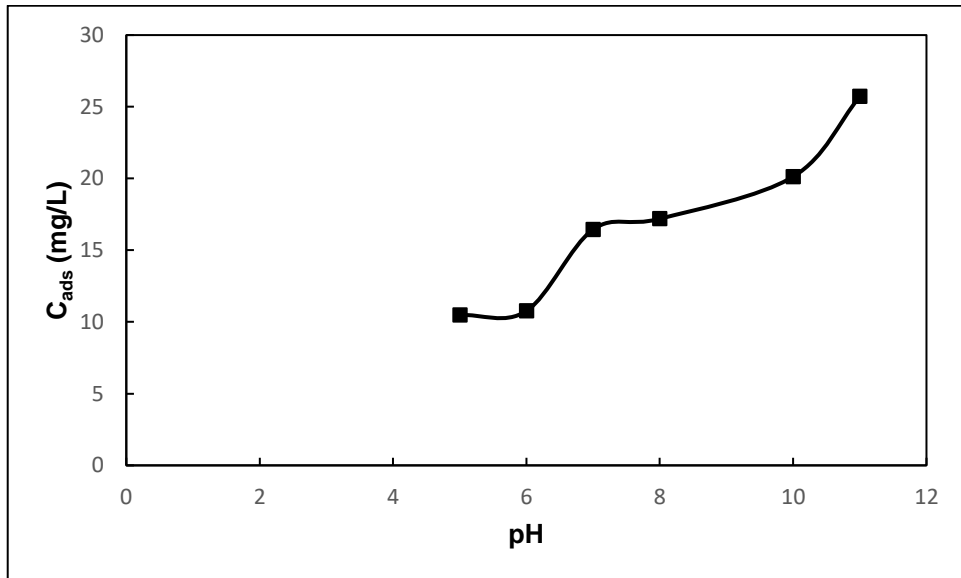
Şekil 5.54. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25$ mg)

Şekil 5.55 incelendiğinde artan pH değeriyle birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının sürekli arttığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde MHLT-KTS nanokompozitinde bulunan kitosanın amin gruplarının protonlanması sonucu adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 11,0' de 21,60 mg/g olarak bulunmuştur.

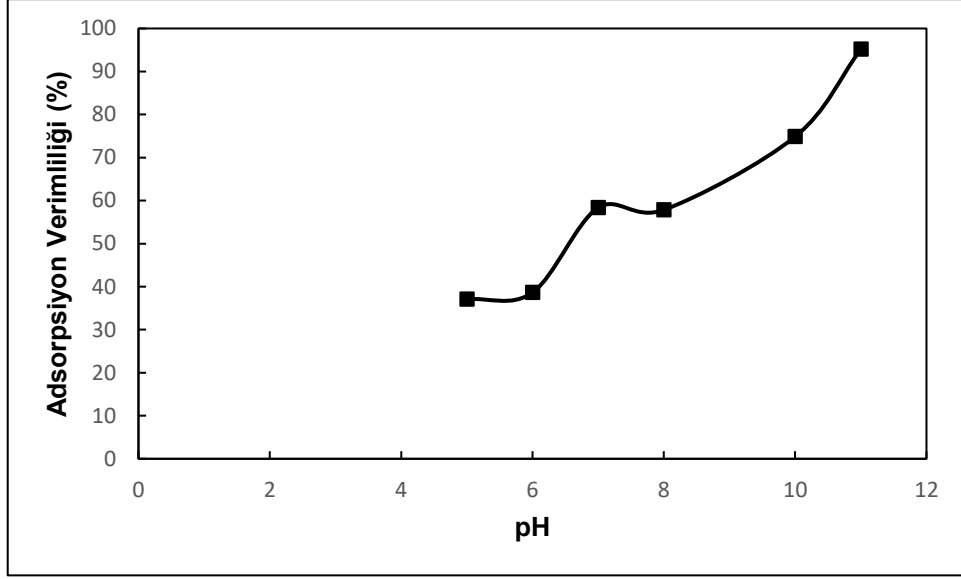


Şekil 5.55. Farklı pH değerlerinde birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

Şekil 5.56' da MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan maksimum metilen mavisi konsantrasyonu 24 saat sonunda, pH 11,0' de 25,72 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca Şekil 5.57' de görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyon verimi pH 11,0' de %95,17 olarak bulunmuştur.

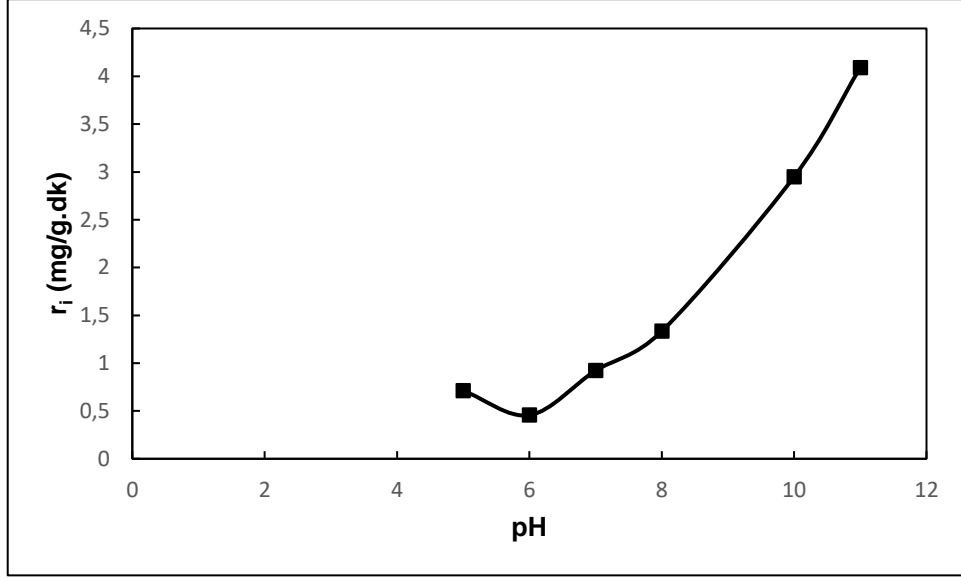


Şekil 5.56. Farklı pH değerlerinde MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisi derişimlerinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)



Şekil 5.57. MHLT-KTS nanokompozitlerine farklı pH değerlerinde adsorplanan metilen mavisinin verimliliğinin değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

Şekil 5.58’ de farklı pH değerlerinin MHLT-KTS üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu ilk hızına etkisi görülmektedir. pH=6,0’ dan sonra pH=11,0’ e kadar adsorpsiyon ilk hızı sürekli bir şekilde artış göstermiştir ve pH=11,0’ de adsorpsiyon ilk hızı maksimum değere ulaşmıştır. Maksimum adsorpsiyon hızı pH=11,0’ de 4,09 mg/g.dk olarak bulunmuştur. Bununla beraber pH=11,0’ in şiddetli bazik bir ortam olması nedeni ile gerçek arıtım sistemlerinde pH ayarlanması için çok ve derişik baz kullanmayı gerektireceği ve bu durumun kendisinin de ek bir kirliliğe yol açacağı düşünülmüştür. Boyar madde içeren atık suların pH değerini daha iyi yansıtan, metilen mavisinin adsorpsiyonu için optimum pH değeri 8,0 olarak seçilmiştir ve diğer parametrelerin etkisinin belirlenebilmesi için daha sonra yapılan deneyler pH=8,0’ de gerçekleştirilmiştir. Bu pH değerinde elde edilen adsorpsiyon ilk hızları, adsorpsiyon kapasite ve verimlilik değerleri de yeterince büyüktür.

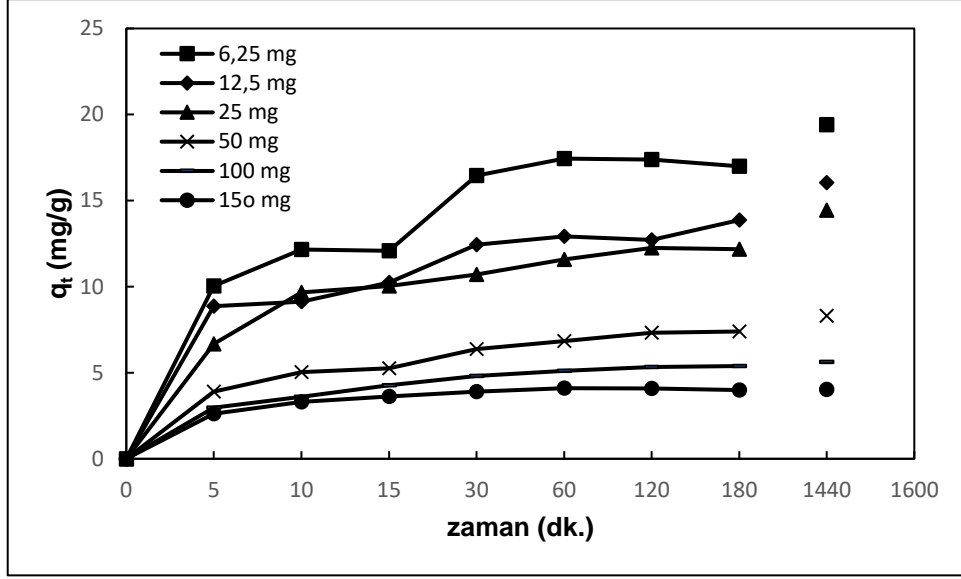


Şekil 5.58. MHLT-KTS nanokompozitlerine metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $M_{\text{MHLT-KTS}}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

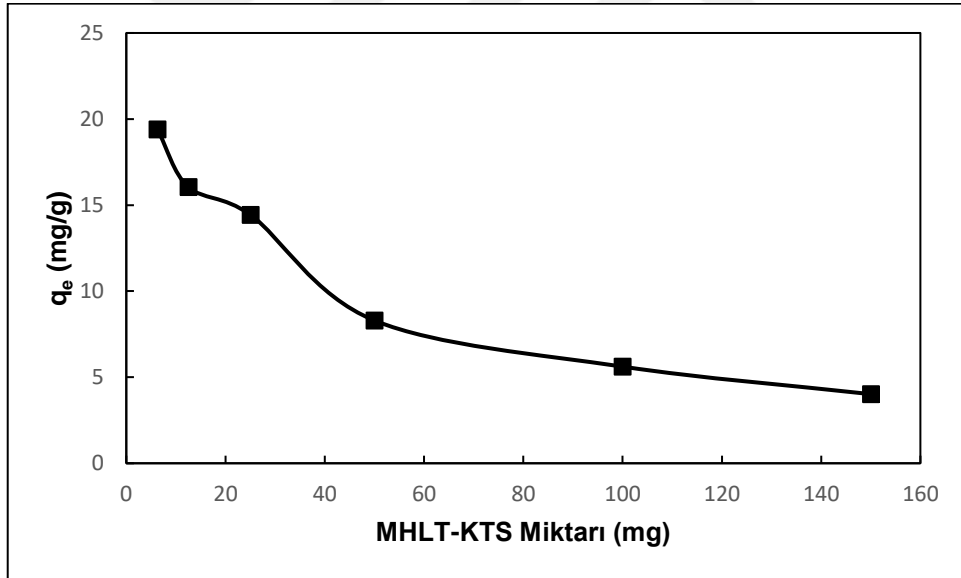
5.3.2. MHLT-KTS Miktarının Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonuna MHLT-KTS nanokompozit miktarının etkisinin belirlenebilmesi için deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, $\text{pH}=8,0$ ' de, 30 mg/L boyar madde başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS' nin kütle oranı 2:1 olacak şekilde, MHLT-KTS nanokompozit miktarları değiştirilerek ($m=6.25-12.5-25-50-100-150$ mg) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.59' da artan MHLT-KTS konsantrasyonlarında, birim MHLT-KTS başına adsorplanan metilen mavisi miktarlarının zamanla değişimi görülmektedir. Altı farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarı için çizilen eğrilere bakıldığında 24 saatin sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.59. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarında birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)

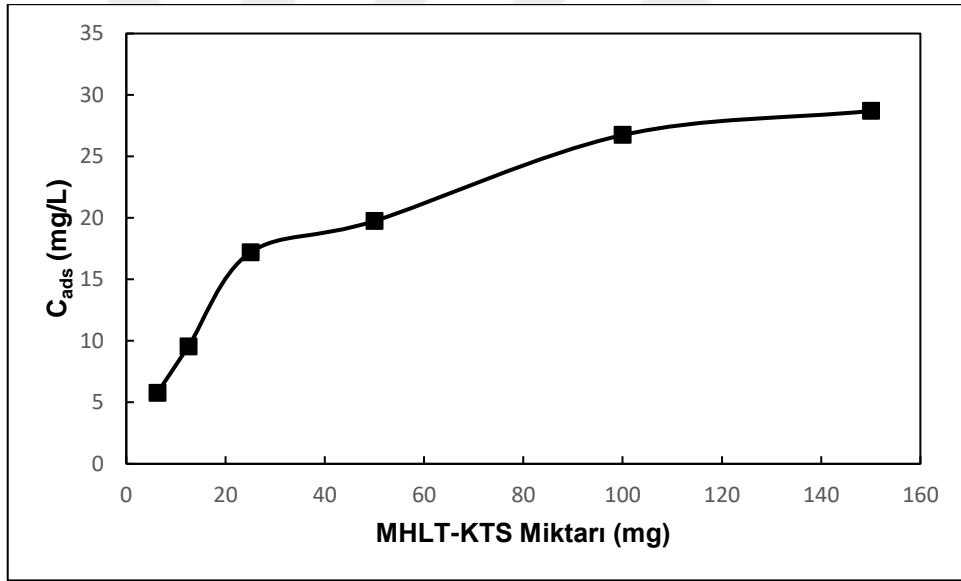


Şekil 5.60. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarında birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)

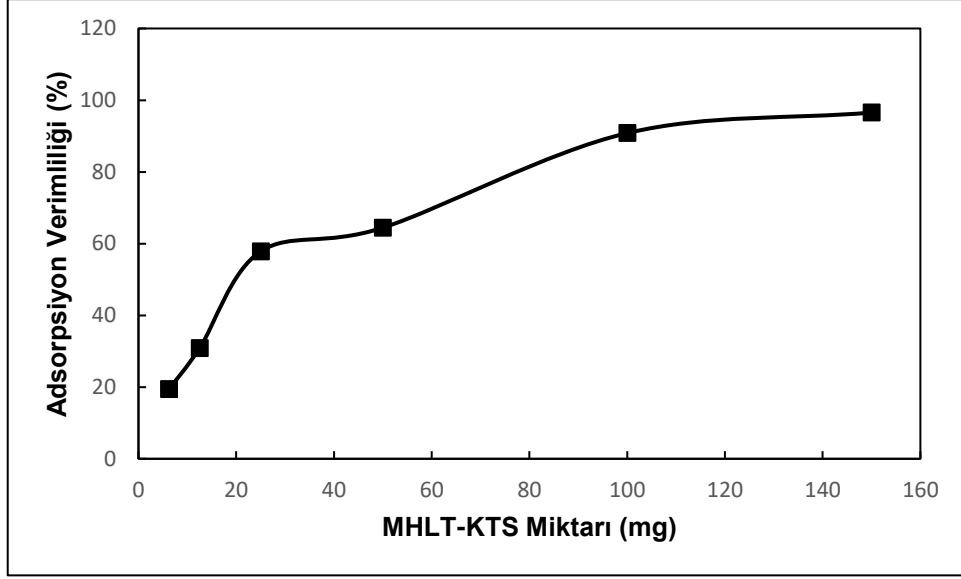
Şekil 5.60 incelendiğinde artan MHLT-KTS miktarıyla, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının kademeli olarak azaldığı görülmektedir. MHLT-KTS miktarı 6,25 mg olduğunda, MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarı 19,14 mg/g olarak maksimum değere ulaşmıştır.

MHLT-KTS nanokompozit miktarı arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine, partiküllerin birleşerek aglomere olması ve bu sebeple yüzey alanının azalması sebep olmaktadır.

Şekil 5.61' de MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan maksimum metilen mavisi konsantrasyonu 24 saat sonunda, pH=8,0' de, MHLT-KTS miktarı 150 mg olduğunda 28,69 mg/L olarak bulunmuştur. Artan MHLT-KTS miktarıyla adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 150 mg' a kadar sürekli bir şekilde artmıştır. MHLT-KTS miktarı 100 mg olduğunda (4 g/L MHLT-KTS) adsorplanan konsantrasyon 26,74 mg/L ve 150 mg olduğunda (6 g/L) 28,69 mg/L olarak bulunmuştur ve bu iki farklı konsantrasyon değeri için sonuçların birbirine yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.62' de görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyon verimi MHLT-KTS miktarı 150 mg de %96,55 olarak bulunmuştur.

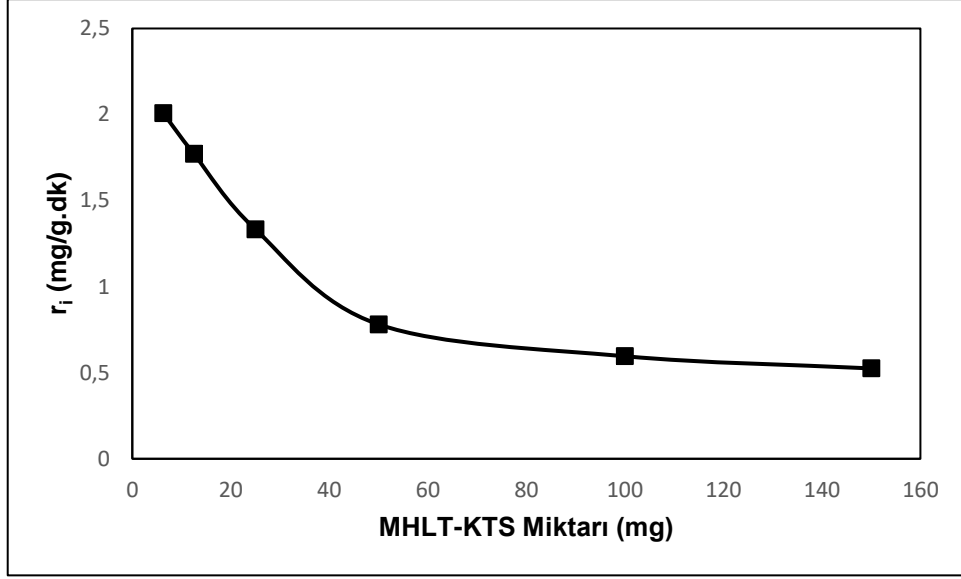


Şekil 5.61. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarları için adsorplanan metilen mavisi derişimlerinin değışimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)



Şekil 5.62. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının metilen mavisi adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)

MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç adsorpsiyon hızı, MHLT-KTS konsantrasyonu 1 g/L (25 mg MHLT-KTS)' den, 6 g/L' ye arttırıldıkça, sürekli bir şekilde azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 5.63). MHLT-KTS nanokompozitleri daha yüksek partikül konsantrasyonlarında aglomere olma özelliği gösterebilmekte ve bu durum aktif adsorpsiyon alanlarının azalmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon ilk hızı 0,25 g/L MHLT-KTS nanokompozit konsantrasyonunda 2,01 mg/g.dk' dan, 6 g/L MHLT-KTS nanokompozit konsantrasyonunda 0,53 mg/g.dk' ya düşmüştür (Şekil 5.63).



Şekil 5.63. Farklı MHLT-KTS nanokompozit miktarlarının metilen mavisi adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1)

MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için pH=8,0' de farklı MHLT-KTS konsantrasyonları için yapılan deney sonuçlarına göre, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi ve adsorpsiyon ilk hızlarının yüksek değerini veren, öte yandan adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu ve adsorpsiyon verimliliğinin yeterince yüksek olduğu, optimum partikül miktarı 25 mg (1 g/L MHLT-KTS) olarak belirlenmiştir.

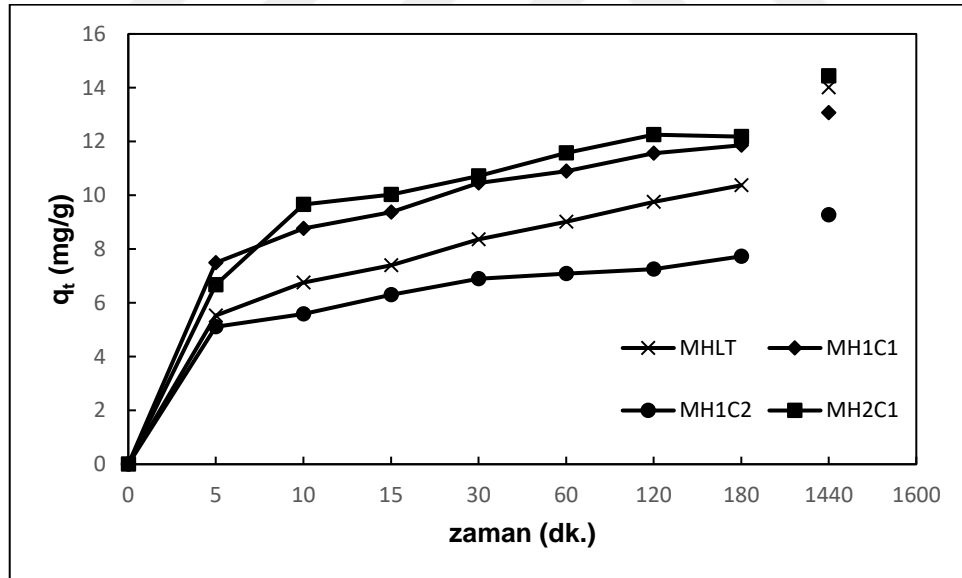
5.3.3. MHLT' nin KTS' ye Kütle Oranının Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonuna MHLT-KTS nanokompozitini oluşturan bileşenlerin (MHLT ve KTS) birbirlerine kütle oranının etkisinin belirlenebilmesi için deneyler 25°C sıcaklıkta, 24 saat temas süresince, 25 ml çözelti hacminde, pH=8,0' de, 30 mg/L metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunda, MHLT-KTS konsantrasyonu 1 g/L (25 mg MHLT-KTS nanokompoziti) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonuna MHLT ve KTS kütle oranının etkisini araştırmak için MHLT-KTS oranları 1:0, 1:1, 1:2, 2:1 olarak seçilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için MHLT' ye 1:1 (MH1C1) ve 1:2 (MH1C2) oranlarında KTS eklenmesiyle, adsorpsiyon kapasitesinin, adsorpsiyon veriminin, adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonunun ve adsorpsiyon ilk hızının azaldığı gözlemlenmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonunda, nanokompozitteki katyonik kitosan kütlesi oranı arttıkça yani KTS' den dolayı katyonik yük yoğunluğunun artmasına bağlı olarak katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin adsorpsiyonunun azaldığı tespit edilmiştir. KTS' nin pKa değeri 6,20 civarındadır ve düşük pH' larda aktif merkezlerin yaklaşık olarak %90' ının protonlandığı bilinmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için optimum pH değeri 8,0 olarak seçilmiş ve KTS nin bu pH değerinde protonlanması engellenmeye çalışılmıştır. Ancak MHLT-KTS nanokompozitleri sentezlendikten sonra birkaç defa yıkama işlemi yapılmasına rağmen partiküllerde bir miktar asidite kalabildiği ve bunun da adsorpsiyonu etkilediği düşünülmektedir.

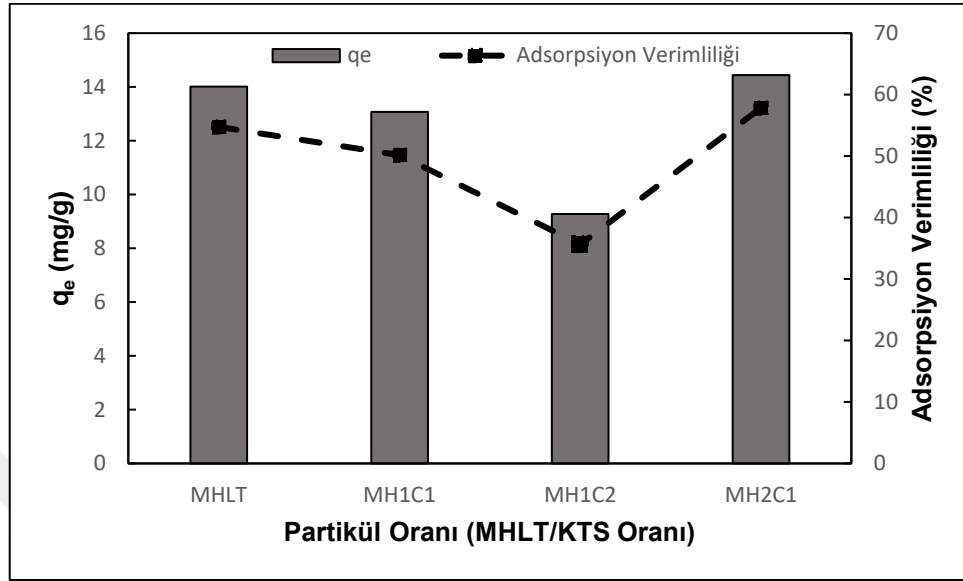
Şekil 5.64' de değişen zaman aralıklarında adsorpsiyon ortamından alınan örneklerdeki, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının zamana bağlı olarak değişimi görülmektedir. 4 farklı kütle oranında sentezlenen tüm partiküller için 24 saat sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir ve bu süre sonunda sistemin dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.64. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarına etkisinin zamana bağlı değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

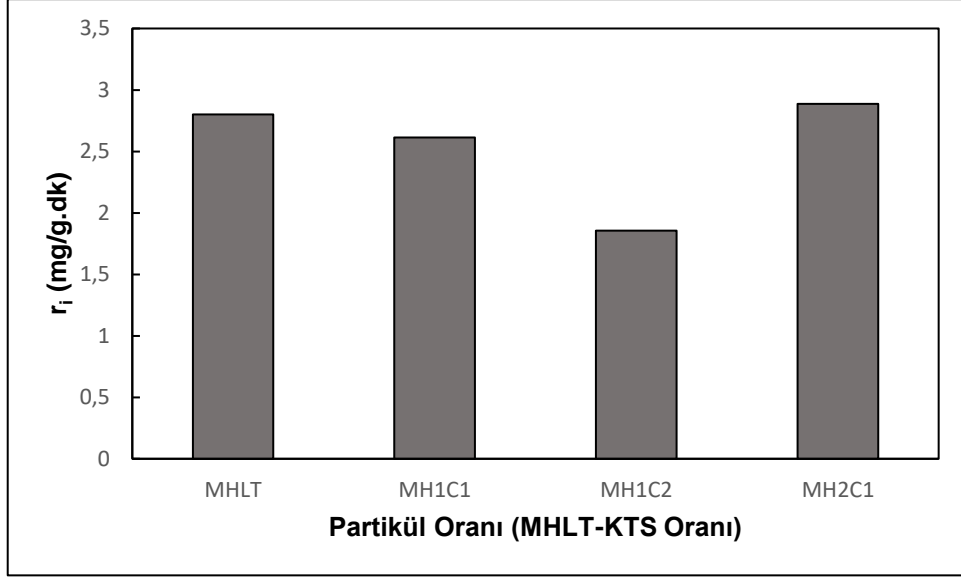
MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 1:1' den 1:2' ye geçtiğinde yani kompozit malzeme içerisindeki kitosan miktarı 2 katına çıkarıldığında, MHLT-KTS' nin birim ağırlığı

başına adsorbe edilen metilen mavisi miktarı ve adsorpsiyon verimi sırasıyla 13,07 mg/g' dan 9,27 mg/g' a ve %50,15' den %35,64'e azalmaktadır (Şekil 5.65).

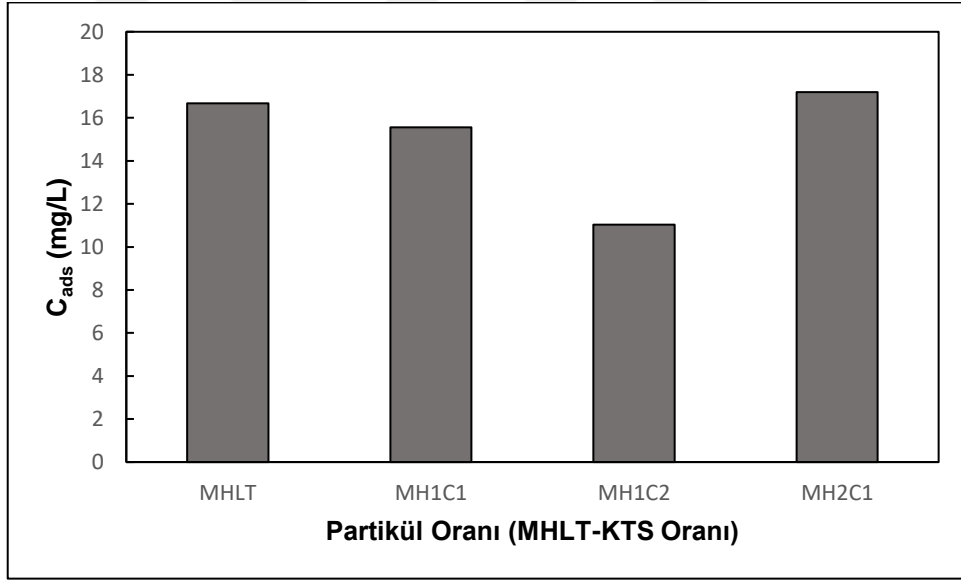


Şekil 5.65. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)

MHLT' nin KTS' ye kütle oranı 2:1 (MH2C1) olarak seçildiğinde MHLT-KTS' nin birim ağırlığı başına adsorbe edilen metilen mavisi miktarı ve adsorpsiyon verimi (Şekil 5.65), adsorpsiyon ilk hızı (Şekil 5.66) ve adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonunun (Şekil 5.67) maksimum değere ulaştığı görülmektedir. MH2C1 oranlarında sentezlenen partikülün metilen mavisi adsorpsiyonu için en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.66. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının metilen mavisi adsorpsiyonu ilk hızına etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25$ mg)



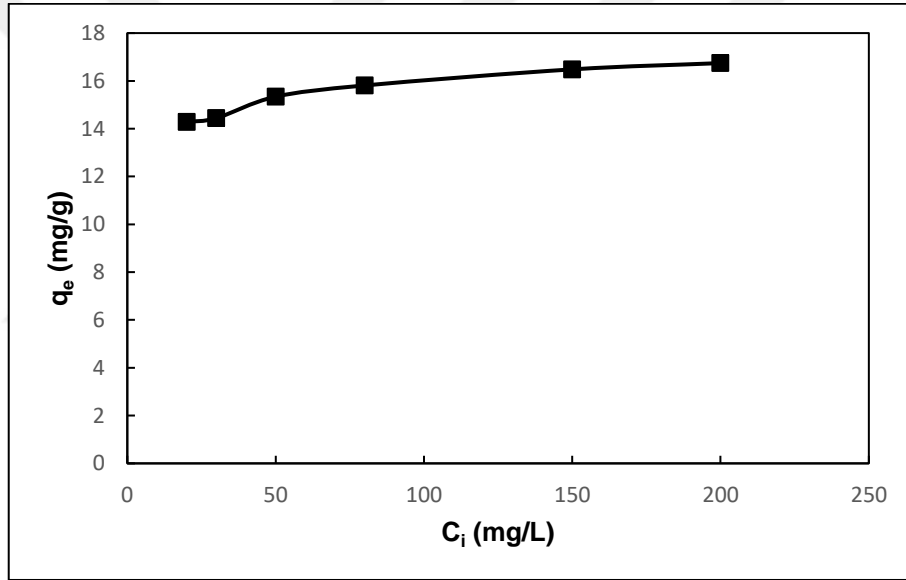
Şekil 5.67. MHLT' nin KTS' ye kütle oranının adsorplanan metilen mavisi derişimine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25$ mg)

5.3.4. Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi

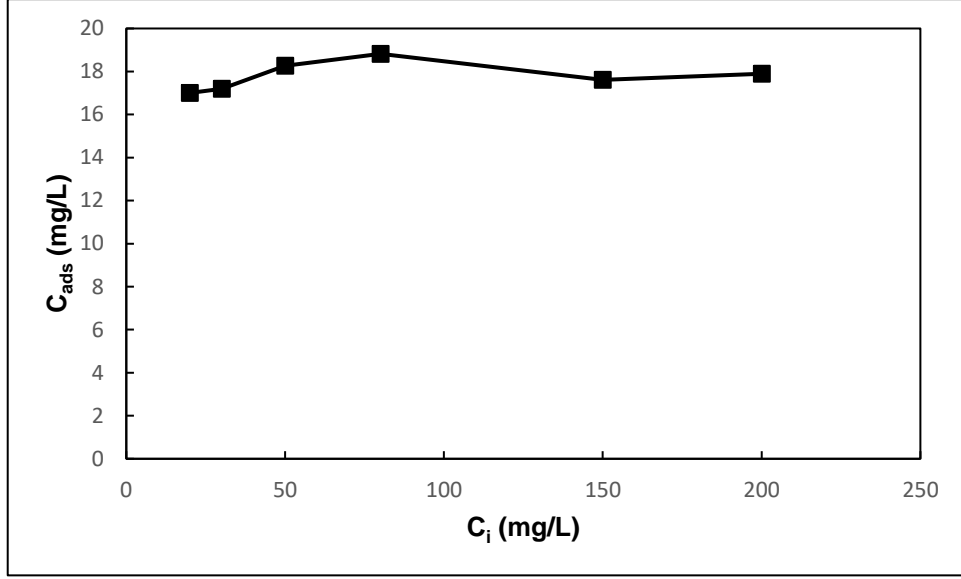
Metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu etkisinin belirlenebilmesi için, deneyler 25°C sıcaklıkta, 25 ml çözelti hacminde, 24 saat temas süresince, pH=8,0' de, MHLT/KTS konsantrasyonu 1 g/L (25 mg MHLT-KTS nanokompoziti) ve MHLT-KTS kütle oranı 2:1 (MH2C1) olacak şekilde başlangıç

metilen mavisi konsantrasyonu değiştirilerek ($C_i=20,30,50,80,100,150,200$ mg/L) gerçekleştirilmiştir.

MHLT-KTS birim ağırlığı başına adsorbe edilen metilen mavisi miktarı, 200 mg/L' de hemen hemen sabit kalmaya başlamış ve 16,74 mg/g olarak bulunmuştur (şekil 5.68). şekil 5.69 incelendiğinde MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu 80 mg/L' ye ulaştığında adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 18,82 mg/L olarak maksimum değere ulaştığı görülmektedir. MHLT-KTS nanokompozitlerinin sınırlı sayıda yüzey bağlanma merkezine sahip olması nedeniyle, denge alımının yüksek konsantrasyonlarında doğunluk kinetiği göstermesi beklenen bir durumdur.

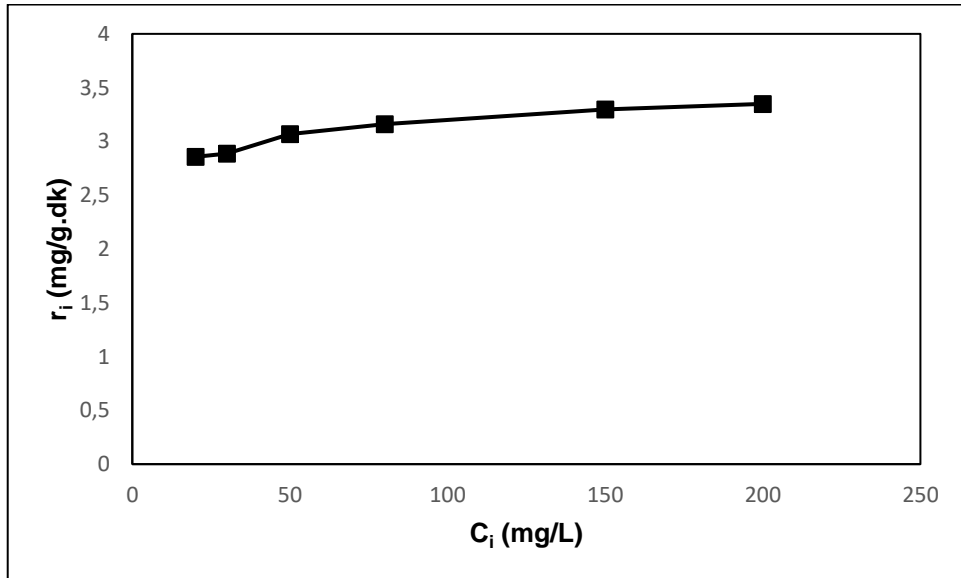


şekil 5.68. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg, $\text{MHLT-KTS}=2:1$)



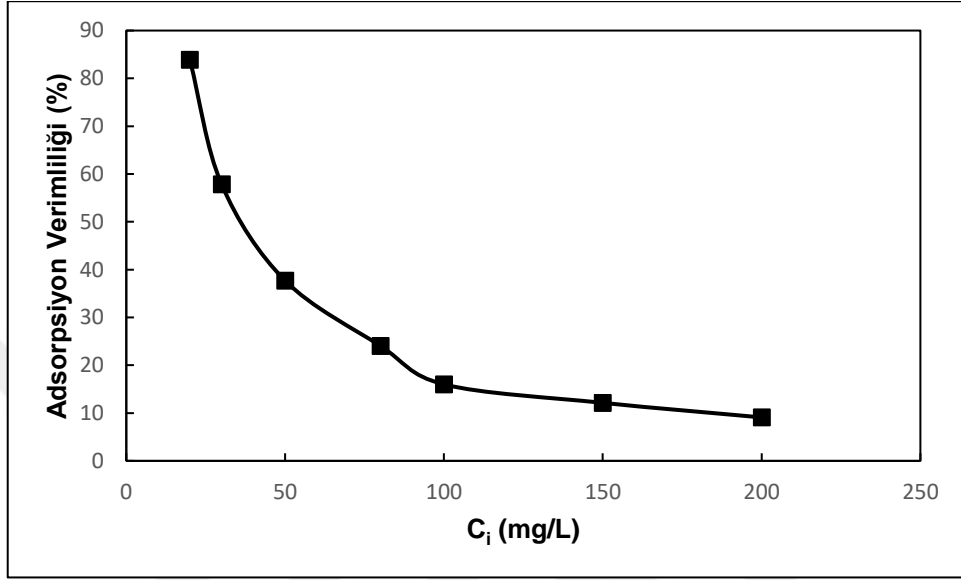
Şekil 5.69. Başlangıç metilen mavisini konsantrasyonunun adsorplanan metilen mavisini derişimine etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg, $\text{MHLT-KTS}=2:1$)

Metilen mavisini adsorpsiyonunda artan başlangıç konsantrasyonuyla (200 mg/L' ye kadar) adsorpsiyon ilk hızları artmış (Şekil 5.70) ve 200 mg/L' de 3,35 mg/g.dk olarak maksimum değere ulaşmıştır.



Şekil 5.70. Başlangıç metilen mavisini konsantrasyonunun adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8,0$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg, $\text{MHLT-KTS}=2:1$)

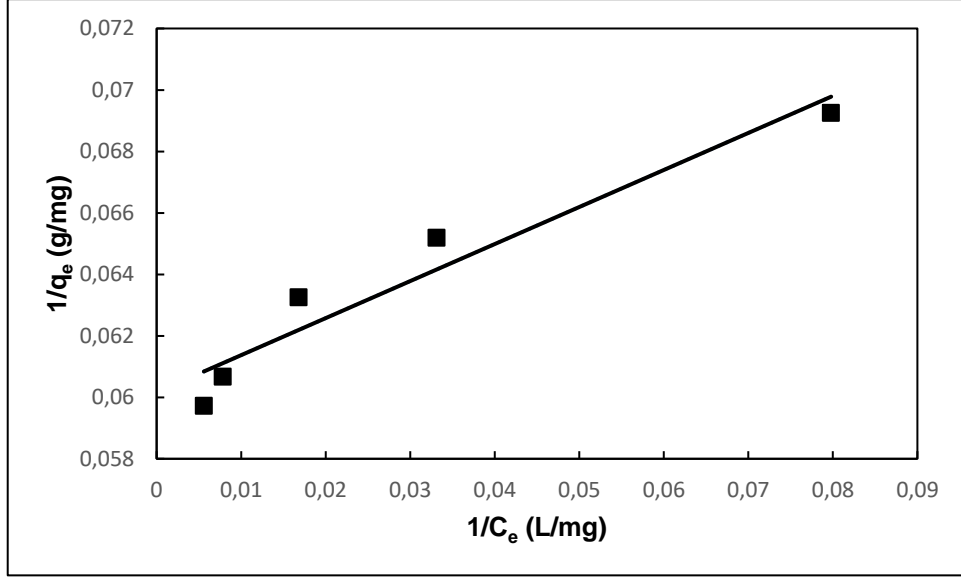
MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon verimine 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ulaşılmıştır (Şekil 5.71). Maksimum adsorpsiyon verimi 20 mg/L' de %83,91 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon veriminin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte sürekli azalma gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.71. Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliğine etkisi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m_{MHLT-KTS}= 25 mg, MHLT-KTS=2:1)

5.3.5. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uyumun İncelenmesi

MHLT-KTS nanokompoziti kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge verileri Şekil 5.72' de Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiğin eğimi ve y eksenini kestiği noktadan, Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmış ve değerler Çizelge 5.6' da gösterilmiştir.



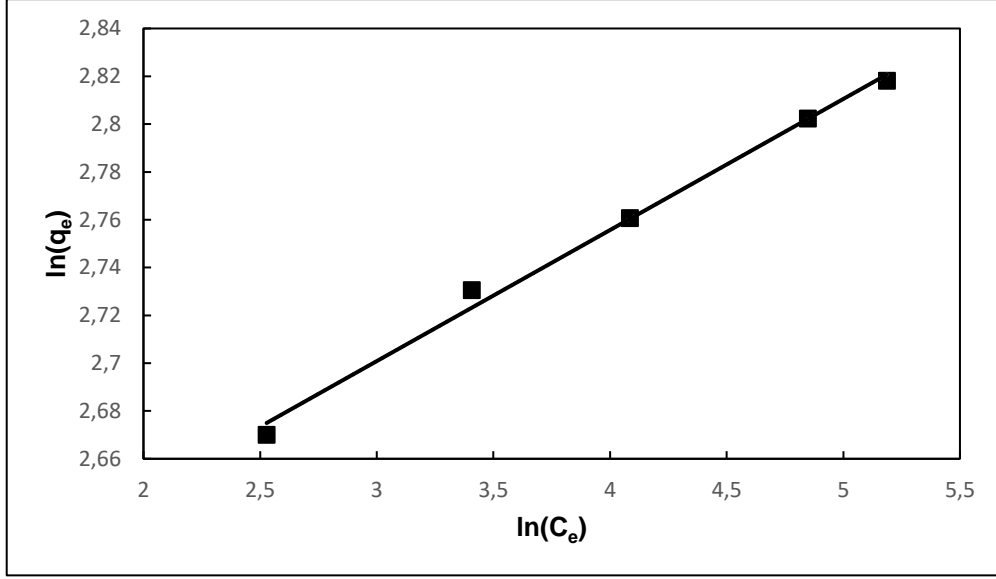
Şekil 5.72. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, m_{MHLT-KTS}= 25 mg, MHLT-KTS=2:1)

Çizelge 5.6' da görüldüğü gibi MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için 0,933' lük bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir. Langmuir sabitlerinden, MHLT-KTS tek tabaka halinde metilen mavisi ile kaplandığındaki maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değeri 16,61 mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise 0,499 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.6. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}=25 mg)

q _m (mg/g)	b (L.mg ⁻¹)	a (L.g ⁻¹)	R ²
16,61	0,499	8,29	0,933

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge adsorpsiyon değerleri, Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılarak elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.73' de gösterilmiştir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 5.7' de verilmektedir.



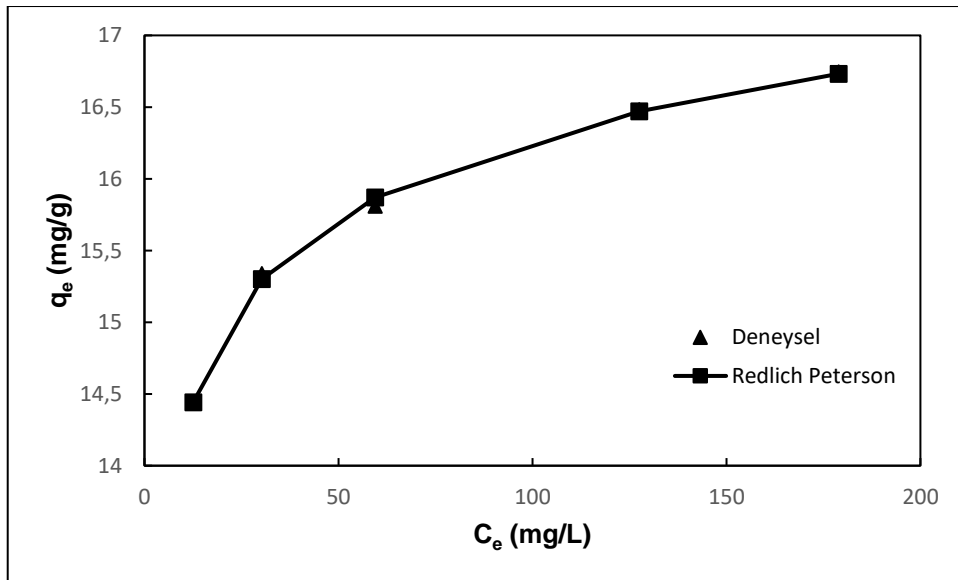
Şekil 5.73. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için 0,994' lük yüksek bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir (Çizelge 5.7). Bu korelasyon katsayısı değeri metilen mavisi adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi uyduğunu göstermektedir. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşime bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich izoterm sabiti K_f 12,63 mg/g ve adsorpsiyonun istenilen düzeyde gerçekleşmesinin bir ifadesi olan n değeri ise, 18,25 olarak bulunmuştur. n değerinin 1' den büyük olması metilen mavisi adsorpsiyonunun istenilen düzeyde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonun fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder.

Çizelge 5.7. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzoterm Sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)

K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{-n}$)	n	R^2
12,63	18,25	0,994

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge adsorpsiyon değerleri kullanılarak, Redlich-Peterson izoterm modeline uyum ve izoterm sabiti değerleri MS Excel 2016 programındaki çözücü eklentisi aracılığıyla hesaplanmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu için Redlich- Peterson modeli adsorpsiyon izotermi Şekil 5.74' de gösterilmiştir. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Redlich Peterson izotermi için 0,998' lik ($R^2=0,998$) yüksek bir korelasyon katsayısı değeri elde edilmiştir. Bu sebeple metilen mavisi adsorpsiyonu Redlich Peterson modeline de iyi uyum göstermiştir. β sabiti 0,957 olarak bulunmuştur ve diğer izoterm sabitleri Çizelge 5.8' de verilmiştir.



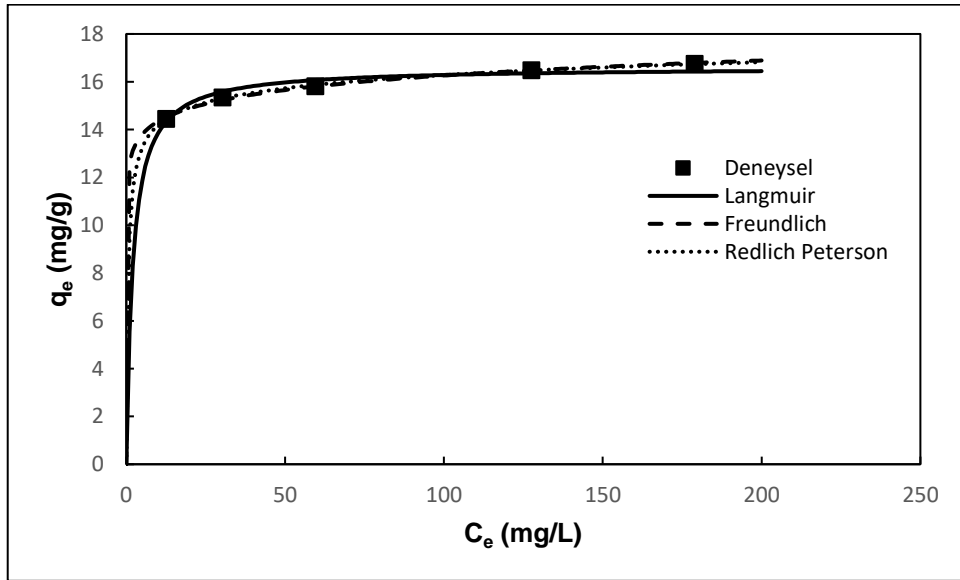
Şekil 5.74. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson İzotermi (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)

Çizelge 5.8. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson İzoterm Sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25\text{ ml}$, $\text{pH}=8,0$, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25\text{ mg}$)

a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-\beta}$)	K_R ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2
2,503	33,56	0,957	0,998

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun daha iyi anlaşılabilmesi ve uygulanan izoterm modellerinden hangisinin deneysel verilere daha iyi uyum gösterdiğinin belirlenebilmesi için deneysel C_e 'ye karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_e değerleri grafiğe aktarılmış ve sonuçlar Şekil 5.75' de verilmiştir.

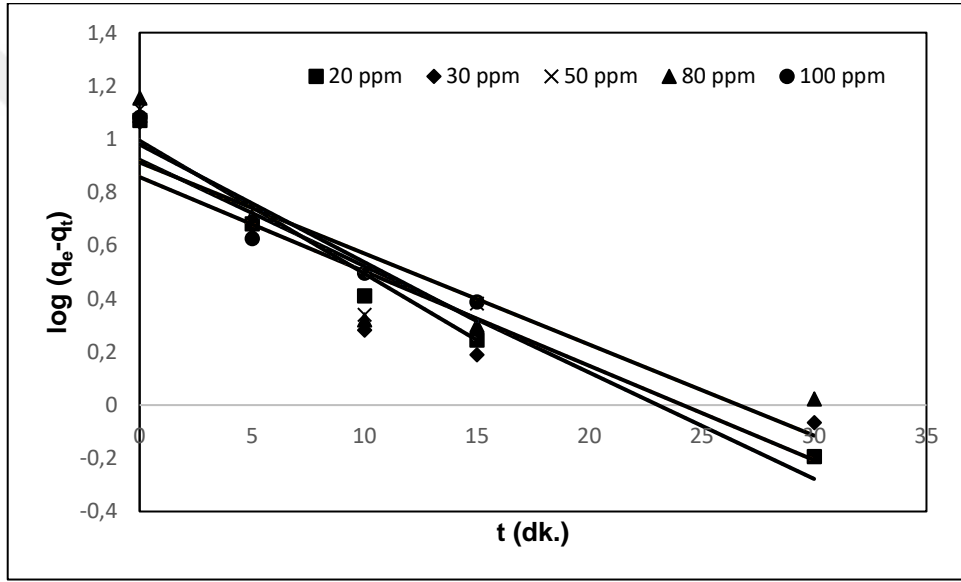
Şekil 5.75 incelendiğinde MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modeli içinde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. İlimli boyar madde konsantrasyon aralıklarında Langmuir ve Freundlich modelleri birbirine uyumlu sonuçlar verirler.



Şekil 5.75. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25\text{ ml}$, $\text{pH}=8,0$, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25\text{ mg}$)

5.3.6. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonundan Elde Edilen Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

Metilen mavisi adsorpsiyonunda değişen başlangıç derişimleri için elde edilen veriler grafiğe geçirilerek yalancı birinci dereceden kinetik modele uyum incelenmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumun araştırılabilmesi için t' ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.76 elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim değerleri ve y eksenini kestiği noktalar kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik model için hız parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 5.9' da gösterilmiştir.



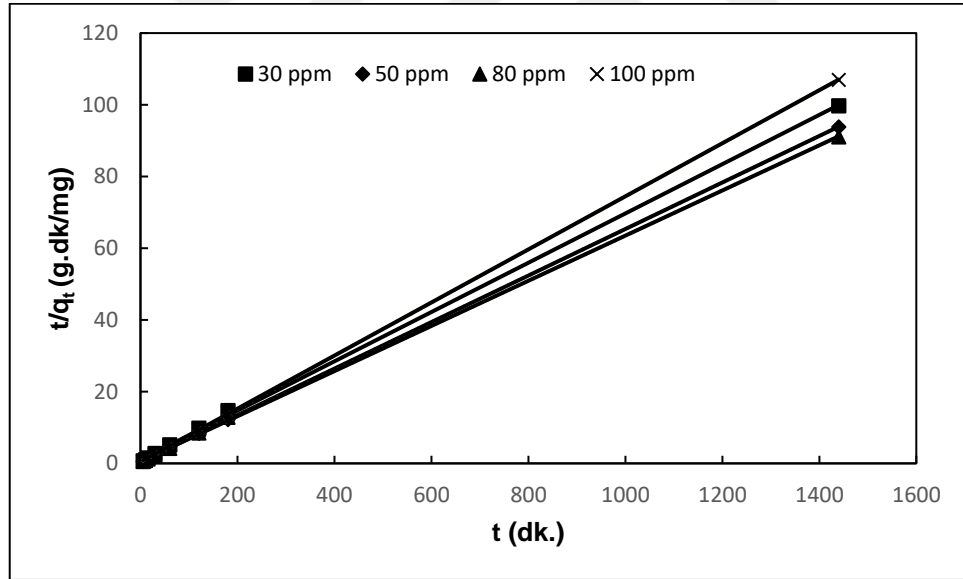
Şekil 5.76. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu

(T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

Çizelge 5.9. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu (T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
20,265	11,739	8,356	28,82	0,092	0,945
29,722	11,572	7,196	37,82	0,082	0,837
48,45	12,914	9,856	23,68	0,115	0,825
78,265	14,255	8,167	42,71	0,078	0,805
100,161	12,075	9,541	20,98	0,102	0,875

Şekil 5.77' de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu görülmektedir.



Şekil 5.77. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu

(T=25°C, V=25 ml, pH=8,0, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}} = 25 \text{ mg}$)

Çizelge 5.10' da yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabitler verilmiştir ve çizelgede görüleceği üzere R^2 değerleri bu model için oldukça yüksek çıkmıştır. Deneysel ve teorik q_e değerleri karşılaştırıldığında MHLT-KTS' ye metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği

tespit edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen R^2 değerleri 0,9996 ve 1 arasında değişmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri ise 0,005 ve 0,012 g/mg.dk arasında değerler almaktadır.

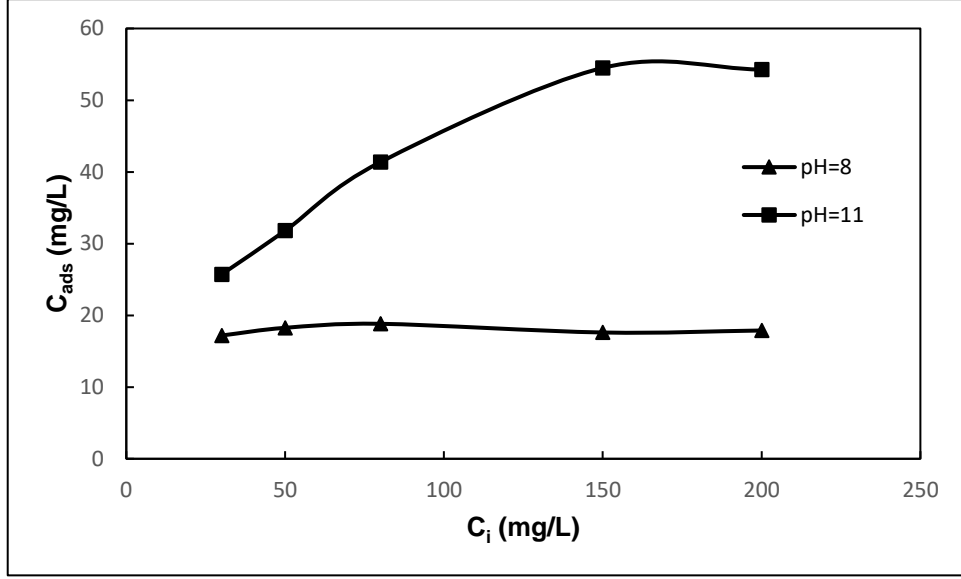
Çizelge 5.10. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8,0$, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
29,72	14,44	14,56	0,83	0,005	0,9996
48,45	15,34	15,41	0,46	0,009	1
78,26	15,81	15,87	0,38	0,007	0,9998
100,16	13,46	13,51	0,37	0,012	1

5.3.7. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonu Etkisinin Farklı pH Değerlerinde Karşılaştırılması

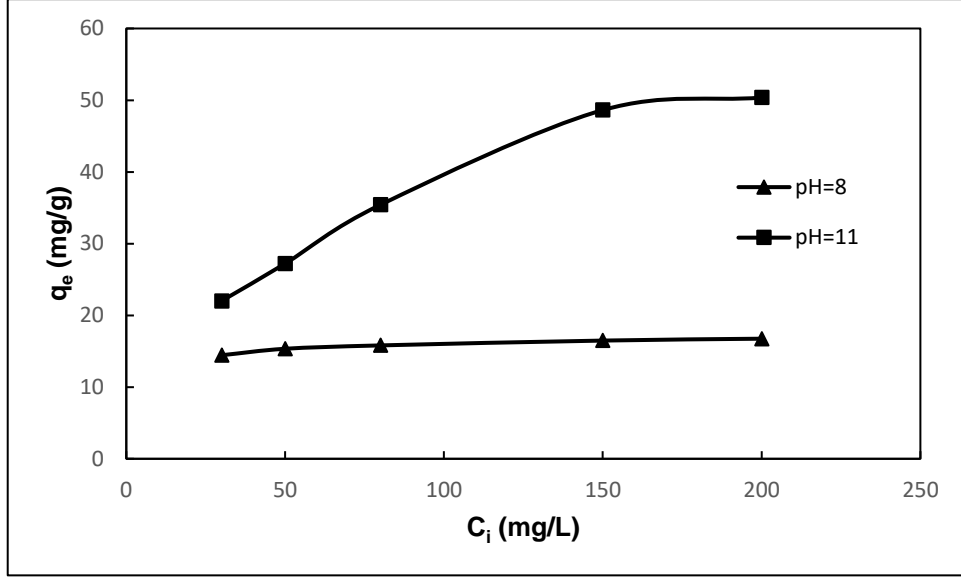
Metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin belirlenebilmesi için 25°C sıcaklıkta, 25 ml çözelti hacminde, 24 saat temas süresince, pH 8,0' de, MHLT/KTS konsantrasyonu 1 g/L (25 mg MHLT-KTS nanokompoziti) ve MHLT-KTS kütle oranı 2:1 (MH2C1) olacak şekilde başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu değiştirilerek yapılan deneyler pH 11,0 değerinde de denenmiş ve sonuçlar pH 8,0 ile karşılaştırılarak verilmiştir.

Şekil 5.78 incelendiğinde MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda pH 8,0 için başlangıç konsantrasyonu 80 mg/L' ye ulaştığında adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 18,82 mg/L olarak maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Öte yandan pH 11,0 için oluşturulan eğriye bakıldığında maksimum adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 150 mg/L' de 54,51 mg/L olarak bulunmuştur ve bu değer pH 8,0 için bulunan maksimum değerden oldukça yüksektir.



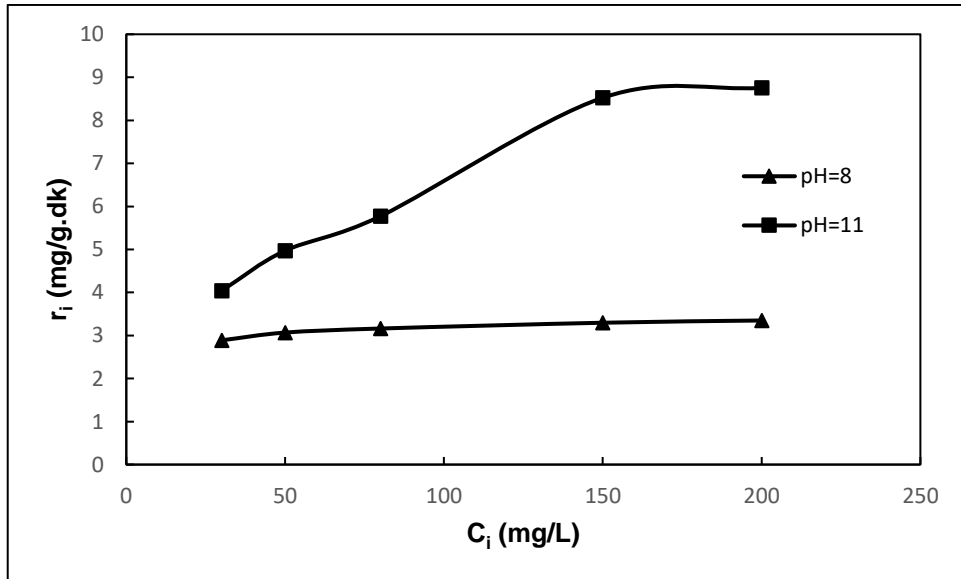
Şekil 5.78. MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisini derişimlerinin pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $MHLT-KTS=2:1$, $m_{MHLT-KTS}= 25$ mg)

Şekil 5.79 incelendiğinde metilen mavisinin artan başlangıç konsantrasyonlarıyla birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan miktarının hem pH 8,0 hem de pH 11,0 için arttığı fakat bu artışın pH 11,0 için daha fazla olduğu görülmektedir. Birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisini miktarının pH 11,0 için sürekli arttığı gözlemlenmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 11,0' de 50,36 mg/g olarak bulunmuştur.



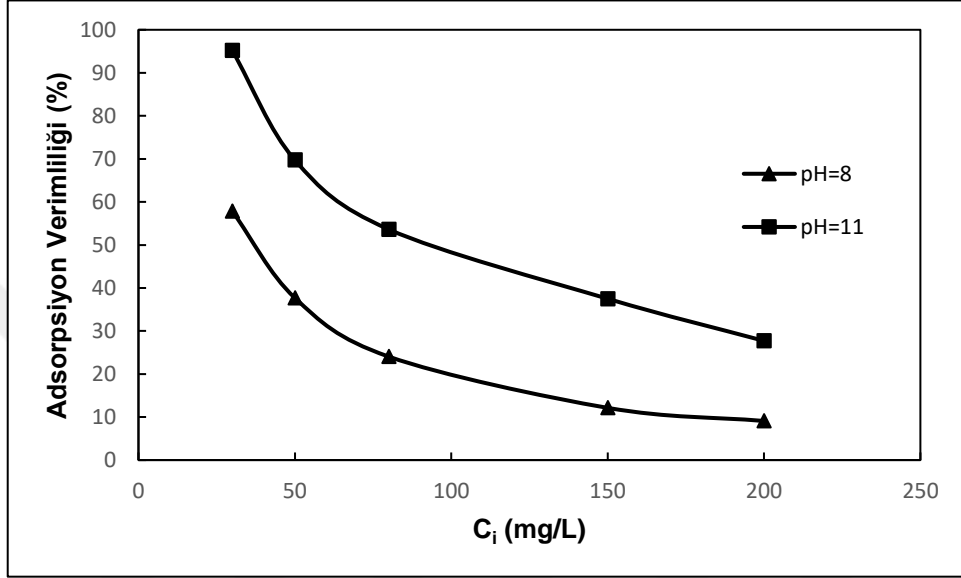
Şekil 5.79. Birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisinin pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $M_{\text{MHLT-KTS}}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

Metilen mavisinin değişen başlangıç konsantrasyonlarında MHLT-KTS üzerine adsorpsiyon ilk hızlarının pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimini veren grafik Şekil 5.80' de görülmektedir. Şekil 5.80 incelendiğinde pH 11,0 için çizilen eğriden görüldüğü üzere metilen mavisinin adsorpsiyonu ilk hızı pH 8,0' de olduğu gibi 200 mg/L' de maksimum değere ulaşmış ve bu değer 8,76 mg/g.dk olarak bulunmuştur.



Şekil 5.80. MHLT-KTS nanokompozitlerine metilen mavisinin adsorpsiyonu ilk hızının pH 8 ve pH 11 için değişimi ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $M_{\text{MHLT-KTS}}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

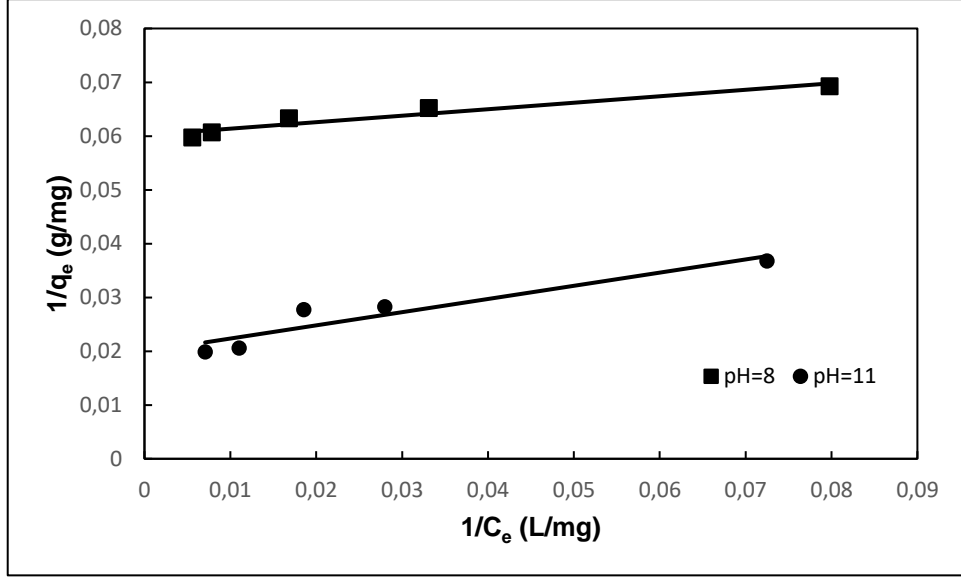
MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu 30 mg/L olarak seçildiğinde pH 8,0 de adsorpsiyon verimliliği %57,84 olurken, bu değer pH 11,0 için %95,17 olarak bulunmuştur (Şekil 5.81). Adsorpsiyon veriminin her iki pH değerinde de artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte sürekli azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.81. MHLT-KTS nanokompozitlerine adsorplanan metilen mavisi verimlerinin pH 8,0 ve pH 11,0 için değişimi (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

5.3.8. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonun Farklı pH Değerlerinde İzoterm Modellerinin Karşılaştırılması

Şekil 5.82' de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde çizilen Langmuir izotermi görülmektedir. Çizelde 5.11' de ise Langmuir izoterm sabitleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 8,0 için 16,61 iken, pH 11,0' de 50,25 mg/g olarak bulunmuştur.

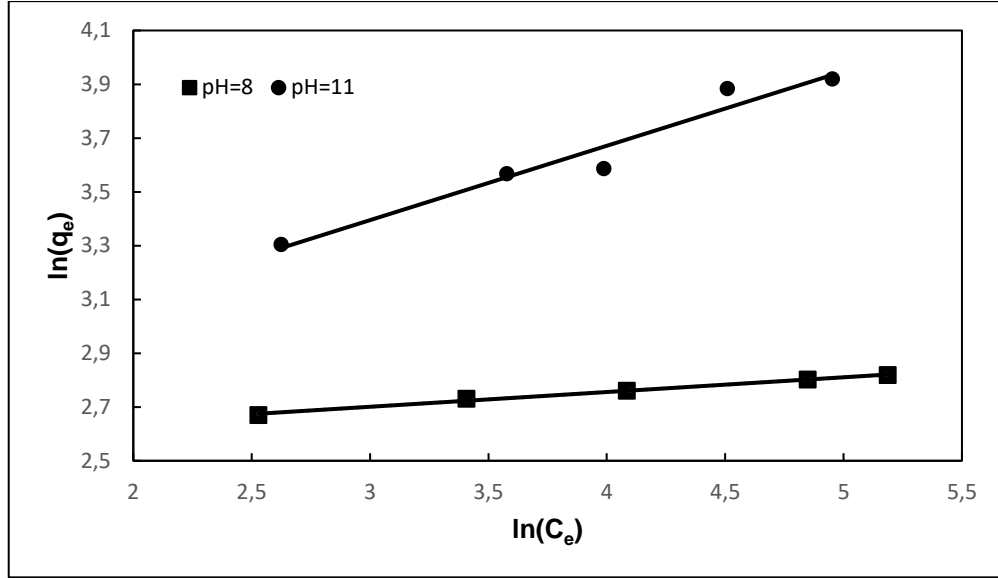


Şekil 5.82. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Langmuir İzotermi karşılaştırması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

Çizelge 5.11. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Langmuir İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

pH Değerleri	q_m (mg/g)	b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	a ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
pH=8,0	16,61	0,499	8,29	0,933
pH=11,0	50,25	0,081	4,08	0,889

Şekil 5.83' de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich izotermi görülmektedir. Çizelge 5.12' de de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich izoterm sabitleri verilmiştir. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşime bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich izoterm sabiti (K_f) pH 8,0 için $12,63 \text{ mg/g}$ ve pH 11,0 için $13,01$ olarak bulunmuştur.

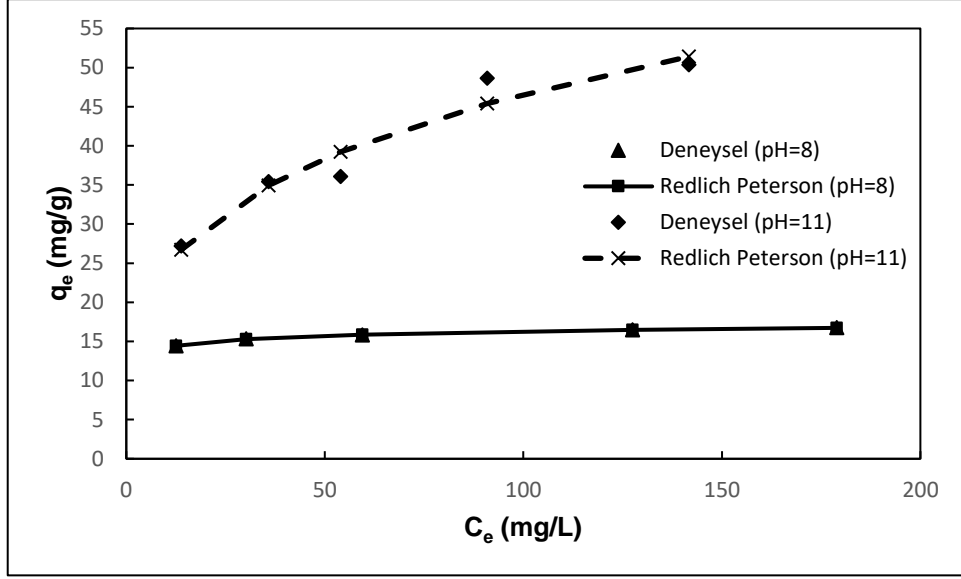


Şekil 5.83. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich İzotermi Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

Çizelge 5.12. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Freundlich İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması (T=25°C, V=25 ml, MHLT-KTS=2:1, m_{MHLT-KTS}= 25 mg)

pH Değerleri	K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{-n}$)	n	R ²
pH=8,0	12,63	18,25	0,994
pH=11,0	13,01	3,62	0,952

Şekil 5.84' de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson izotermi görülmektedir. Çizelge 5.13' de de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson izoterm sabitleri verilmiştir.



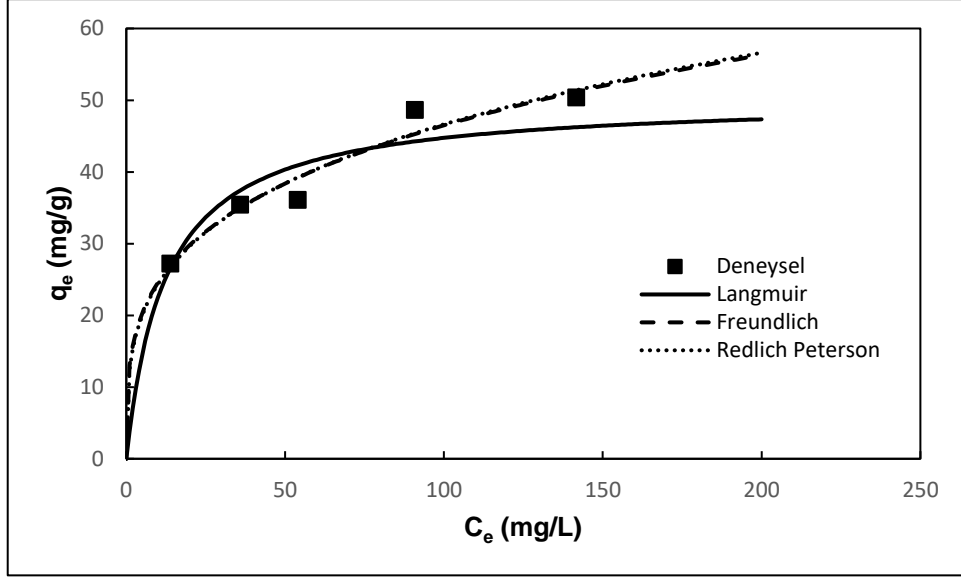
Şekil 5.84. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson İzotermi Karşılaştırması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 25$ mg)

Çizelge 5.13. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde Redlich-Peterson İzoterm Sabitlerinin Karşılaştırması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, MHLT-KTS=2:1, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 25$ mg)

pH Değerleri	a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-\beta}$)	K_R ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2
pH=8,0	2,503	33,56	0,957	0,998
pH=11,0	25,83	333,7	0,721	0,943

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun ($\text{pH}=11,0$) daha iyi anlaşılabilmesi ve uygulanan izoterm modellerinden hangisinin deneysel verilere daha iyi uyum gösterdiğinin belirlenebilmesi için, deneysel C_e 'ye karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_e değerleri grafiğe aktarılmış ve Şekil 5.85' de verilmiştir.

Şekil 5.85 incelendiğinde MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda deneysel verilere en çok yaklaşan modellerin Freundlich ve Redlich-Peterson modeli olduğu görülmektedir.

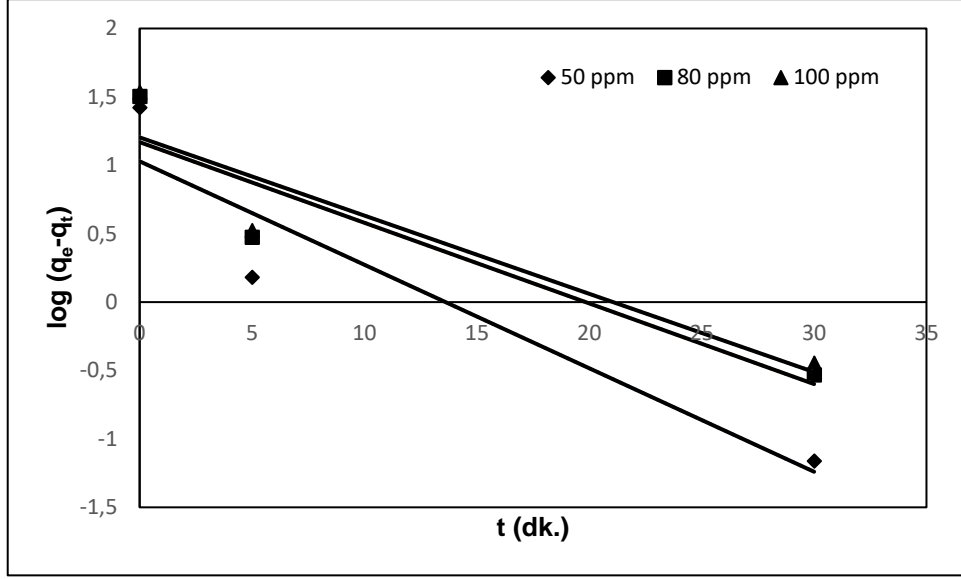


Şekil 5.85. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson İzoterm modellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=11,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

5.3.9. MHLT-KTS Nanokompoziti Üzerine Metilen Mavisi Adsorpsiyonun Kinetik Modellere Uyumunun Farklı pH Değerleri İçin Karşılaştırılması

Şekil 5.86' da MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH 11,0' de yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu görülmektedir. Çizilen doğruların eğim değerleri ve y eksenini kestiği noktalar kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik model için hız parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 5.14' de gösterilmiştir.

MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun her iki pH değeri için de (pH 8,0 ve pH 11,0) yalancı birinci derece kinetik modele göre uyumları yalancı ikinci derece kinetik modele oranla düşük çıkmıştır. pH 11,0 için deneysel ve teorik q_e değerleri karşılaştırıldığında hata oranı, pH 8,0 için bulunan hata değerlerinden daha yüksek çıkmıştır.

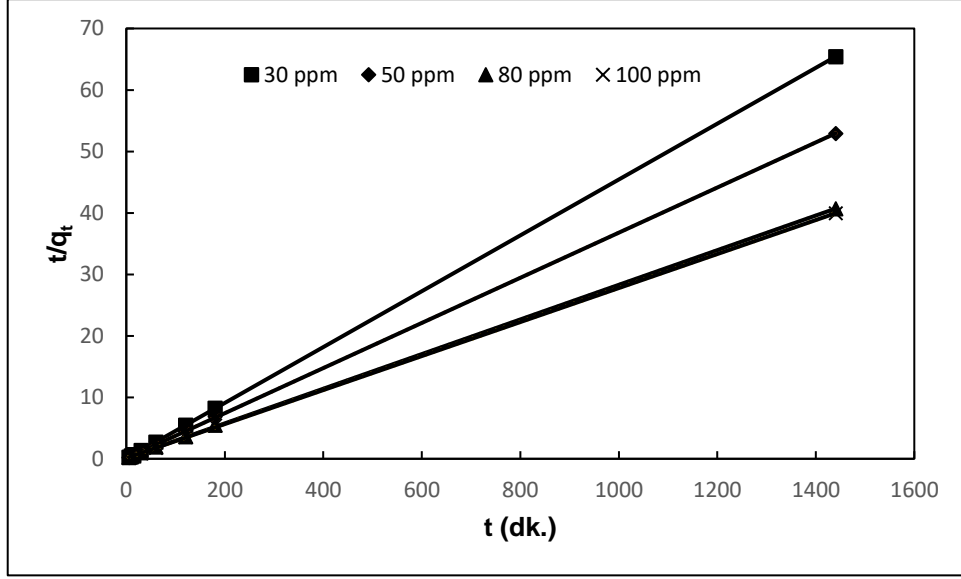


Şekil 5.86. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu
($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=11,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

Çizelge 5.14. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=11,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
45,59	26,37	10,69	59,4	0,174	0,8857
77,15	31,84	14,76	53,6	0,136	0,8665
96,08	34,22	15,99	53,3	0,132	0,8621

Şekil 5.87' de MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun pH 11,0' de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu görülmektedir. Çizelge 5.15 incelendiğinde R^2 değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu hem pH 8,0 (Çizelge 5.10) hem de pH 11,0 (Çizelge 5.15) değeri için yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum sağlamıştır.



Şekil 5.87. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu
($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=11,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

Çizelge 5.15. MHLT-KTS nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=11,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}=25$ mg)

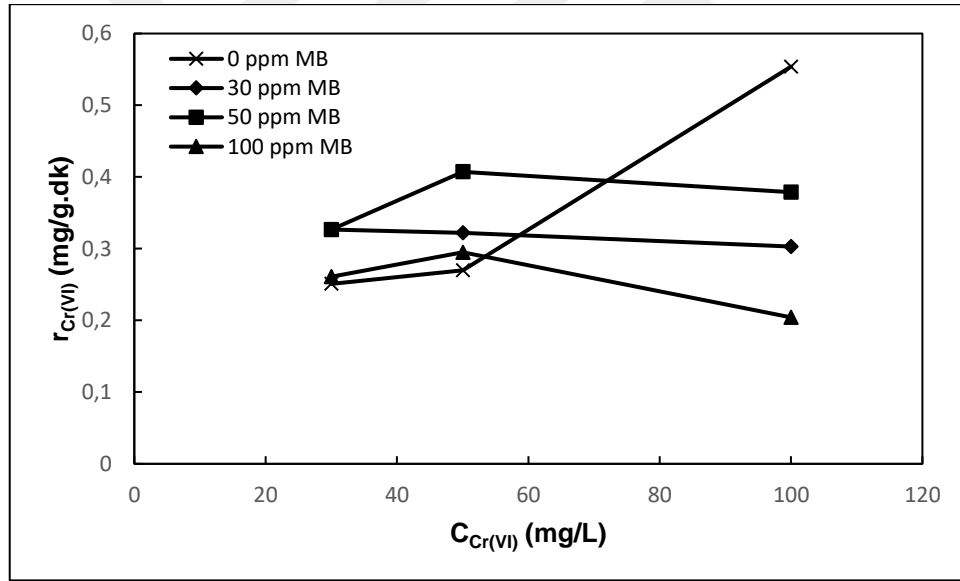
C_i (mg/L)	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
27,02	22,013	22,026	0,06	2,945	1
45,59	27,217	27,248	0,12	0,018	1
77,15	35,412	35,461	0,14	0,0061	0.9999
96,08	36,089	36,101	0.03	0,0067	0.9999

5.4. Cr (VI) ve Metilen Mavisi Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi içeren ikili karışımların MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, Cr (VI) başlangıç derişimi 30-50-100 mg/L olarak değiştirilirken, boyar madde derişimi 30 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L olacak şekilde sabit tutulmuştur. İkili sistem deneyleri 25°C sıcaklıkta, 25 ml çözelti hacminde, 24 saat temas süresince, $\text{pH } 5,0'$ de, MHLT/KTS konsantrasyonu 6 g/L (150 mg MHLT-

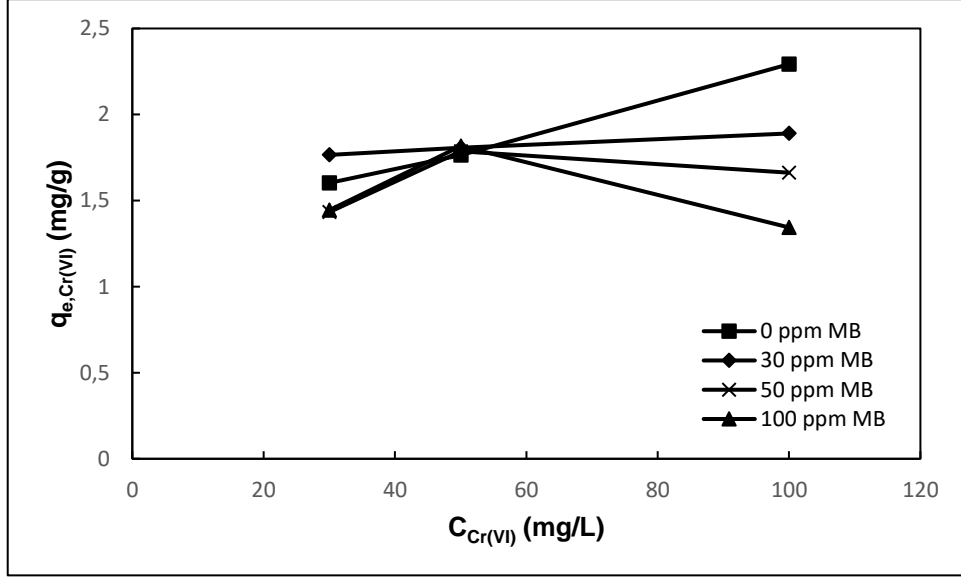
KTS kompoziti) ve MHLT-KTS kütle oranı 1:2 (MH1C2) olan partikül kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.88' de Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, Cr (VI) adsorpsiyon ilk hızının, Cr (VI) başlangıç derişimine göre değişimi görölmektedir. Cr (VI) iyonu derişiminin 30 ve 50 mg/L olduğu durumlarda adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde metilen mavisi ilavesiyle, Cr (VI) adsorpsiyon ilk hızı metilen mavisi içermeyen duruma göre artmıştır. Bunun sebebi toplam konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon için itici gücün artması olabilir. Ancak Cr (VI) adsorpsiyon ilk hızı, Cr (VI) derişimi 100 mg/L olduğunda ve ortama artan derişimlerde metilen mavisi eklenmesiyle azaldığı tespit edilmiştir. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyonu ilk hızına 50 mg/L Cr (VI) içeren ikili karışım ortamında ulaşılmıştır.



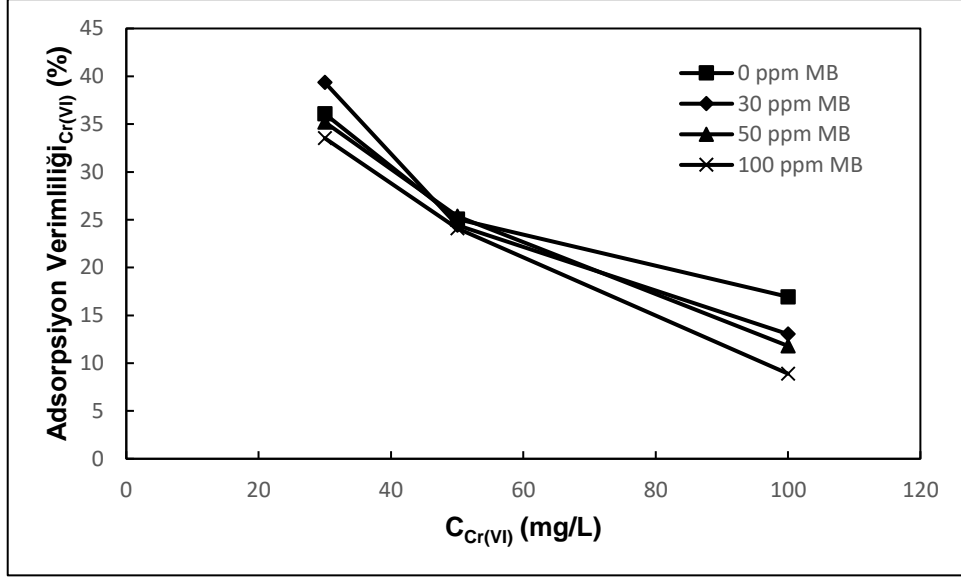
Şekil 5.88. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, Cr (VI) adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde metilen mavisi ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

Şekil 5.89' da Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) miktarı, 30 mg/L-100 mg/L başlangıç Cr (VI) derişiminde ortama artan derişimlerde boya ilave edilmesiyle genellikle azalma eğilimi göstermiştir.



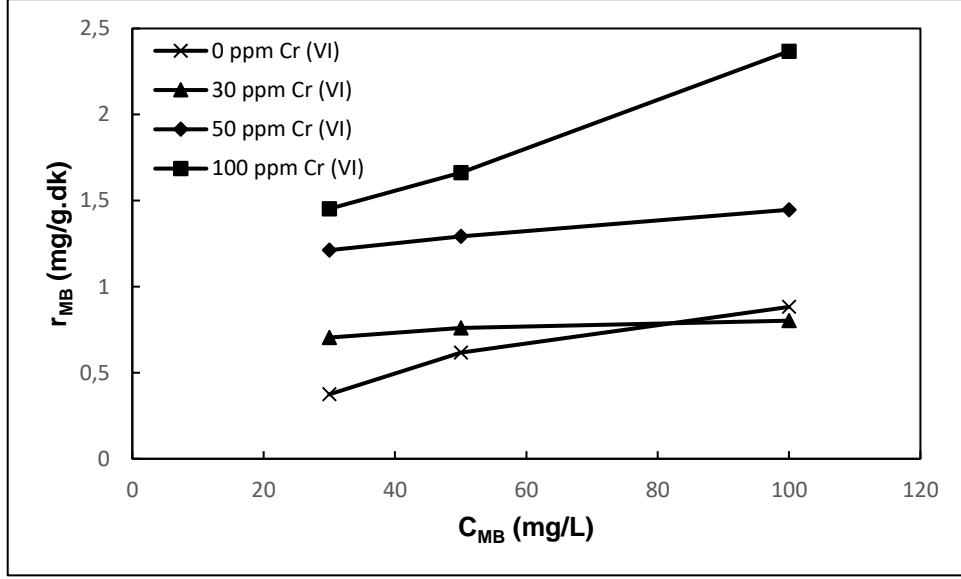
Şekil 5.89. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) miktarının artan derişimlerde metilen mavisini ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)

Şekil 5.90 incelendiğinde, Cr (VI) başlangıç derişimi 30 mg/L-100 mg/L olduğunda ortama eklenen artan konsantrasyonlarda metilen mavisini miktarı ile Cr (VI) adsorpsiyon veriminin genellikle azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.90. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, Cr (VI)' nın adsorpsiyon verimliliğinin artan derişimlerde metilen mavisini ve Cr (VI) başlangıç derişimiyle değişimi ($T=25^{\circ}C$, $V=25$ ml, $pH=5,0$, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}= 0,15$ g)

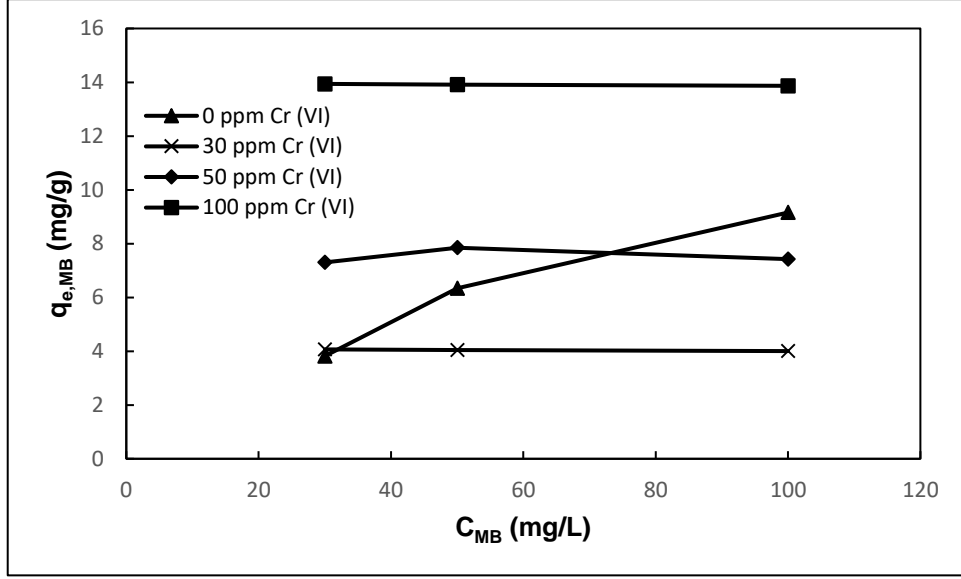
Şekil 5.91' de Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, metilen mavisini adsorpsiyon ilk hızının, metilen mavisini başlangıç derişimine göre değişimi görülmektedir. Metilen mavisini artan derişim değerlerinde ve adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde Cr (VI) ilavesiyle, metilen mavisini adsorpsiyon ilk hızı Cr (VI) içermeyen duruma göre artmıştır. Maksimum metilen mavisini adsorpsiyonu ilk hızına 100 mg/L metilen mavisini içeren ikili karışım ortamında ulaşılmıştır.



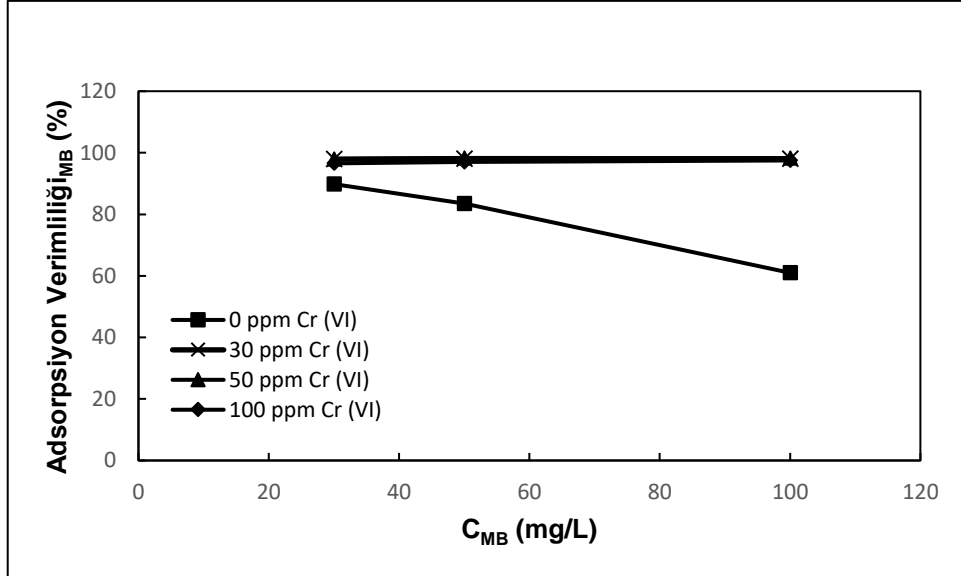
Şekil 5.91. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, metilen mavisi adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisi başlangıç derişimiyle değişimi (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

Şekil 5.92' de Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının, ortama 50 mg/L ile 100 mg/L arasında artan derişimlerde Cr (VI) ilavesiyle arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon ortamına eklenen Cr (VI) derişiminin artmasıyla metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.93 incelendiğinde, metilen mavisinin bütün başlangıç derişimlerinde (30-50-100 mg/L) ortama eklenen artan konsantrasyonlarda Cr (VI) miktarı ile metilen mavisi adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Artan metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu ile birlikte ortamda 100 mg/L Cr (VI) olduğunda metilen mavisi adsorpsiyonu, 30 mg/L ve 50 mg/L Cr (VI) içeren ikili sistemlere göre çok küçük azalma göstermiştir.



Şekil 5.92. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisi başlangıç derişimiyle değişimi ($T=25^{\circ}C$, $V=25$ ml, $pH=5,0$, $MHLT-KTS=1:2$, $m_{MHLT-KTS}= 0,15$ g)



Şekil 5.93. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, metilen mavisi adsorpsiyon verimliliğinin artan derişimlerde Cr (VI) ve metilen mavisi başlangıç derişimiyle değişimi ($T=25^{\circ}C$, $V=25$ ml, $pH=5,0$, $MHLT-KTS=1:2$, $m_{MHLT-KTS}= 0,15$ g)

Çizelge 5.16' da Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonundan elde edilen toplam adsorplanan derişim değerleri, birim MHLT-KTS başına adsorplanan madde miktarı ve toplam adsorpsiyon verimi tek bileşenli sistemdeki değerleri ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Toplam adsorplanan konsantrasyon miktarı tek başına Cr (VI) içeren sistemden yüksektir. Öte yandan birim MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan toplam miktarlar da tek başına Cr (VI) içeren sistemden yüksektir.

Metilen mavisi optimum adsorplanma pH' ında olmamasına rağmen Cr (VI) içeren ortamlardan seçimli olarak adsorplanmaktadır. Toplam konsantrasyon arttıkça, adsorbent yüzeyi ile çözelti arasındaki büyük konsantrasyon farkından dolayı sürücü kuvvet artmakta ve beraberinde metilen mavisi adsorpsiyonu artmaktadır. Cr (VI) anyonik formunda MHLT-KTS nanokompozitlerin pozitif yüklü olan kitosan ile kaplı merkezleri ve iç lümenine tutunurken, katyonik metilen mavisi negatif yüklü MHLT' nin dış yüzeyindeki aktif merkezlere bağlanmaktadır.

Çizelge 5.16. Cr (VI) ve metilen mavisinin ikili sistemde MHLT-KTS' ye adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}= 0,15 g)

C _{Cr(VI)} (mg/L)	C _{MB} (mg/L)	C _{ads, Cr(VI)} (mg/l)	C _{ads, MB} (mg/l)	C _{ads, top} (mg/l)	q _{top} (mg/g)	%Ads _{top}
31,74	0	11,45	0	11,45	1,603	36,07
50,28	0	12,61	0	12,61	1,765	25,07
96,66	0	16,37	0	16,37	2,293	16,94
0	29,26	0	26,27	26,27	3,819	89,81
0	52,25	0	43,64	43,64	6,342	83,51
0	103,31	0	63,01	63,01	9,157	60,99
31,3	27,21	12,32	26,65	38,96	5,834	66,6
51,59	27,02	12,61	26,51	39,12	5,854	49,76
101,2	26,74	13,19	26,23	39,42	5,894	30,82
28,4	48,84	10	47,83	57,83	8,735	74,87
49,13	52,3	12,46	51,4	63,87	9,634	62,97
98,25	49,47	11,59	48,62	60,21	9,084	40,76
30,04	94,57	10,07	91,31	101,38	15,384	81,36
52,62	93,95	12,68	91,15	103,83	15,733	70,84
105,4	93,17	9,377	90,84	100,22	15,213	50,47

5.5. Cr (VI) ve Metilen Mavisi Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi içeren ikili karışımların MHLT-KTS üzerine (pH=5,0, 25°C) adsorpsiyonunun çok bileşenli adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve iki bileşenin adsorpsiyonunun en iyi Freundlich izoterm modeline uyum gösterdikleri belirlenmiştir.

Eşitlik 3.11 ve 3.12 ile verilen çok bileşenli Freundlich modeli, her iki bileşen için ayrı ayrı yazılarak MS Excel 2016 programındaki çözücü eklentisi aracılığıyla simultane olarak çözdürülmüştür. Çizelge 5.17' de Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sisteminin çok bileşenli Freundlich adsorpsiyon modelinden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri verilmiştir. Ayrıca Cr (VI) - metilen mavisi ikili sistemi için çok bileşenli Freundlich modeline göre çizilen adsorpsiyon eğrileri, deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak Cr (VI) için Şekil 5.94, Şekil 5.95, Şekil 5.96 ve metilen mavisi için Şekil 5.97, Şekil 5.98 ve Şekil 5.99' da verilmiştir.

Çizelge 5.17. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistemi için hesaplanan çok bileşenli Freundlich model sabitleri (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, m_{MHLT-KTS}=0,15 g)

Cr (VI) için:			Metilen mavisi için:		
K _{f1}	n ₁	a ₁₂	K _{f2}	n ₂	a ₂₁
0,837	0,152	0,997	2,363	1,198	1,484

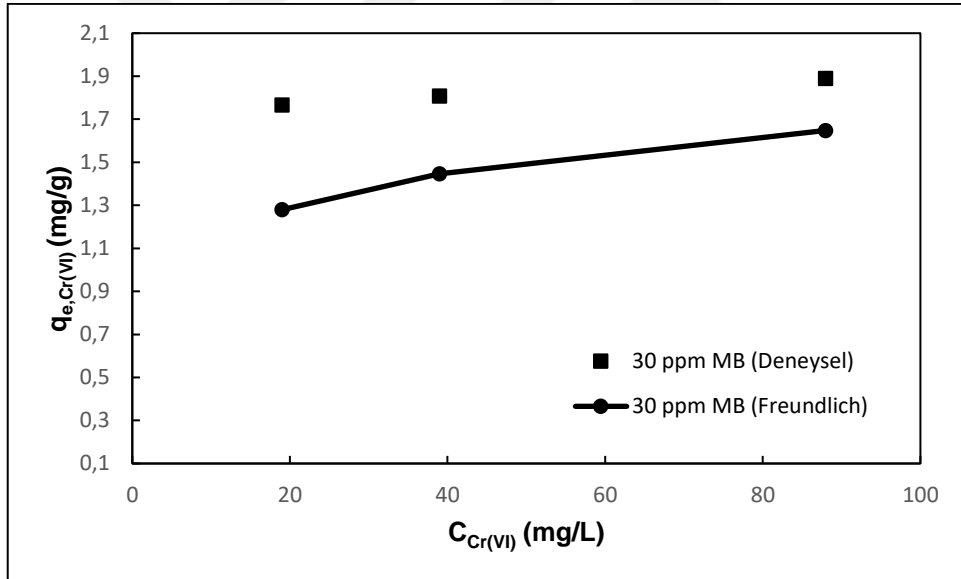
Çizelge 5.17 incelendiğinde Cr (VI) için K_f değeri 0,837 olarak bulunmuştur ve bu değer Cr (VI)' nın tekli sisteminden elde edilen K_f değerinden düşüktür. a₁₂ ve a₂₁ sırasıyla Cr (VI) ve metilen mavisi için hesaplanan yarışma katsayılarıdır. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda temel olarak yarışmalı adsorpsiyon gerçekleşmemektedir. Cr (VI) ve metilen mavisi yükleri birbirinden farklıdır. Öte yandan Cr (VI) ve metilen mavisinin MHLT-KTS üzerinde bağlanma noktaları da farklıdır.

Çizelge 5.18. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Cr (VI) için hesaplanan çok bileşenli Freundlich modeli için uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

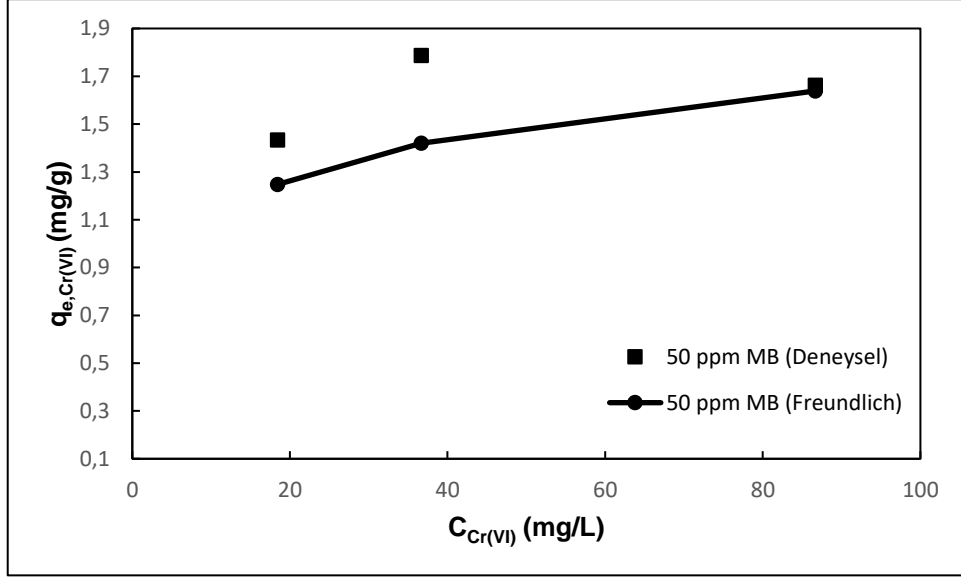
MB 30 ppm için:	$R^2=0,986$	% Ortalama Bağlı Hata = 20,09
MB 50 ppm için:	$R^2=0,995$	% Ortalama Bağlı Hata = 11,62
MB 100 ppm için:	$R^2=0,991$	% Ortalama Bağlı Hata = 21,83

Çizelge 5.19. Cr (VI) ve metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda metilen mavisi için hesaplanan çok bileşenli Freundlich modeli için uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)

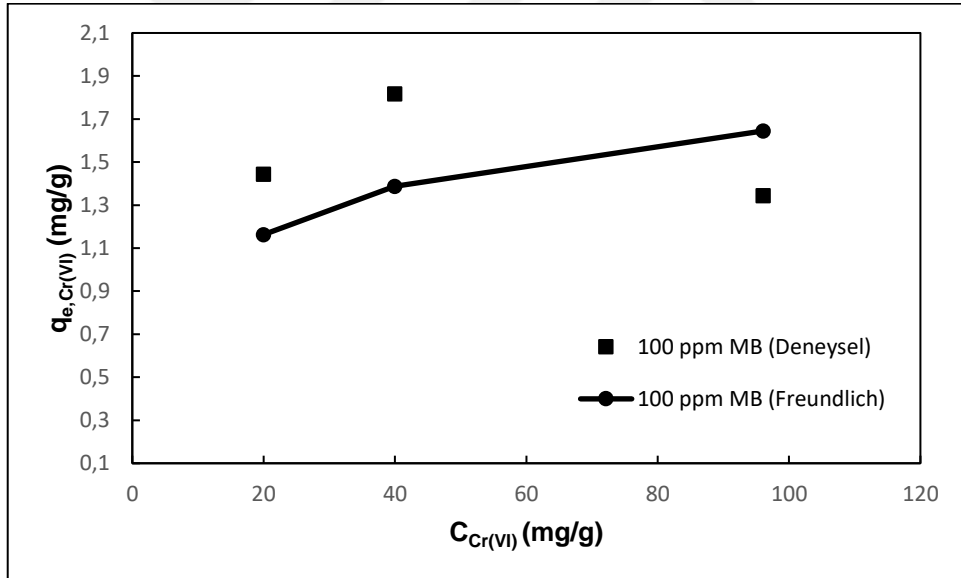
Cr 30 ppm için:	$R^2=0,864$	% Ortalama Bağlı Hata = 27,98
Cr 50 ppm için:	$R^2=0,851$	% Ortalama Bağlı Hata = 26,99
Cr 100 ppm için:	$R^2=0,927$	% Ortalama Bağlı Hata = 18,64



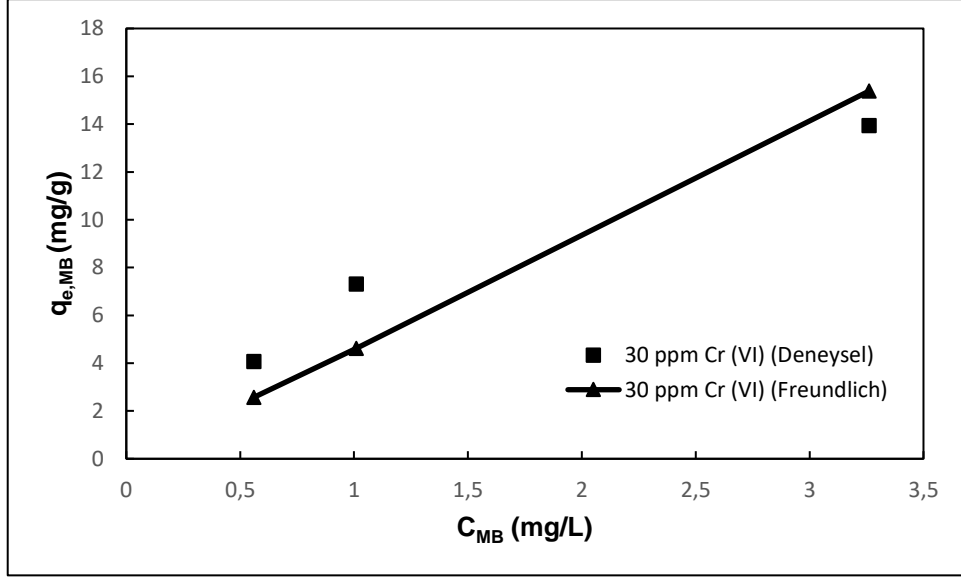
Şekil 5.94. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 30 mg/L MB varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 0,15$ g)



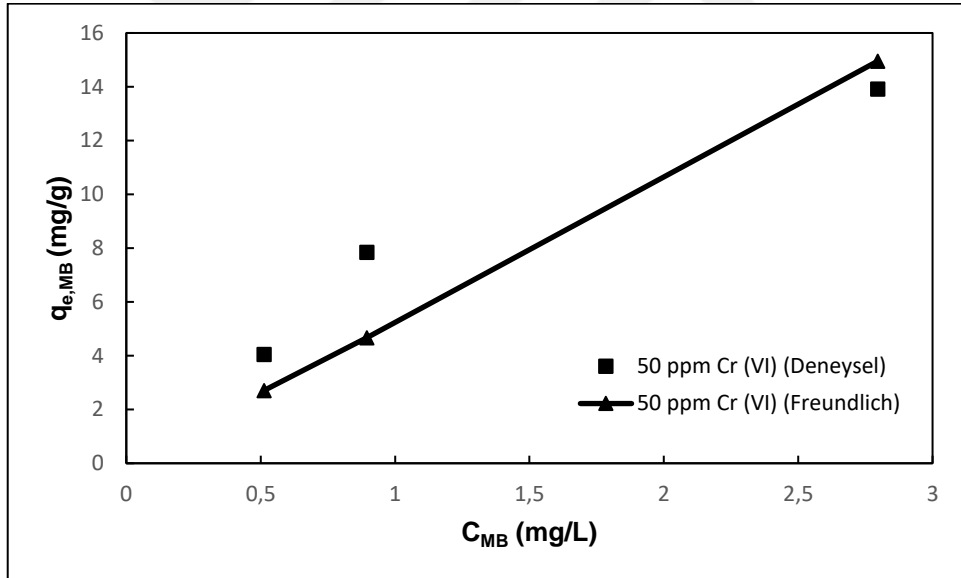
Şekil 5.95. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 50 mg/L MB varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)



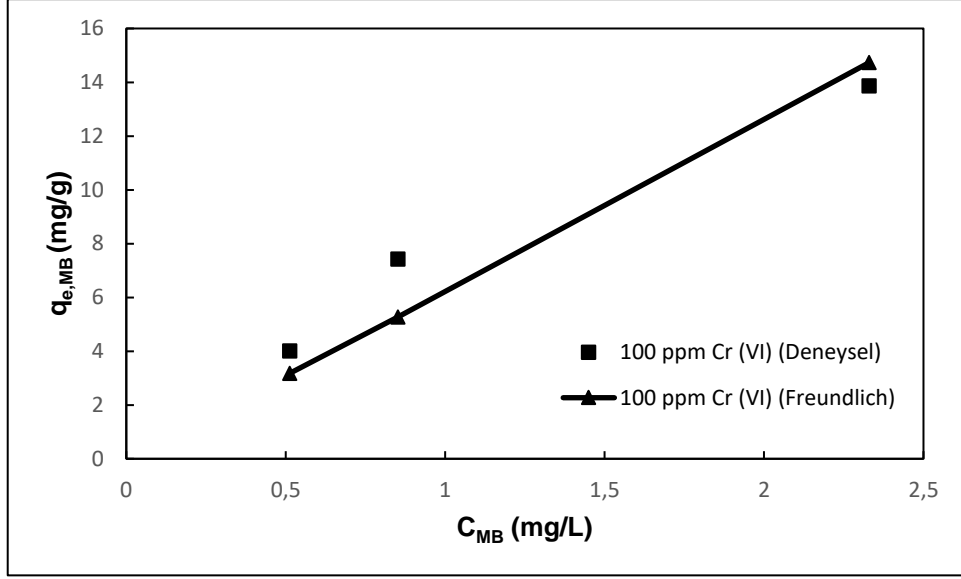
Şekil 5.96. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda Cr (VI) için Freundlich İzotermi (Ortamda 100 mg/L MB varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)



Şekil 5.97. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisi için Freundlich izotermi (Ortamda 30 mg/L Cr (VI) varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)



Şekil 5.98. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisi için Freundlich izotermi (Ortamda 50 mg/L Cr (VI) varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)



Şekil 5.99. Cr (VI)-metilen mavisi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda metilen mavisi için Freundlich izotermi (Ortamda 100 mg/L Cr (VI) varken) (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}$ = 0,15 g)

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında istenen tüm niteliklere sahip adsorbentler tasarlamak için HLT (kil bazlı) ve KTS biyopolimeri bir araya getirilmiş ve manyetik özellik kazandırılmıştır. MHLT nanotüpleri birlikte çöktürme metoduna göre sentezlenmiş ve daha sonra KTS ile kaplanmıştır. Saf HLT nanotüpler, MHLT nanotüpler ve MHLT-KTS nanokompozitlerinin karakterizasyon çalışmaları yapıları, büyüklükleri ve morfolojileri üzerine yapılmıştır.

Saf HLT ve MHLT için FTIR spektrumları analiz edilmiş ve MHLT spektrumu ile karşılaştırıldığında, HLT yapısındaki –OH piklerinin şiddetinin azalması ve Si-O yapısında meydana gelen bozulma spektrumlarından net bir şekilde gözlemlenebilmiştir. Öte yandan MHLT nanotüpleri ile MHLT-KTS kompozitlerinin spektrumları karşılaştırılmıştır. MHLT yapısında bulunan hidroksil grupları ile KTS' nin organik gruplarının hidrojen bağı oluşumu ve elektrostatik etkileşim yolu ile biraraya gelebildikleri belirlenmiştir. KTS ve Fe_3O_4 e ait karakteristik pikler MHLT-KTS nanokompozit yapısında da gözlemlenmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında TGA analizleri de yapılmıştır. Saf HLT nanotüp ve MHLT nanotüp yapıları karşılaştırıldığında saf HLT' ye Fe_3O_4 katkısı ile saf HLT' nin termal kararlılığının arttırıldığı belirlenmiştir. MHLT-KTS nanokompozitinin (MH2C1) yüzde kütle kaybı MHLT' ye göre daha düşük çıkmıştır. Ancak MH1C2 kütle oranlarında sentezlenen MHLT-KTS nanokompozitinin yüzde kütle kaybı MHLT' den daha yüksek çıkmıştır. Yapıya eklenen biyopolimerik kitosanın oranı arttırıldıkça kompozitin (MH1C2) termal kararlılığının azaldığı tespit edilmiştir.

SEM analiz sonuçlarına göre, HLT nanotüplerin borusal tüp yapısı net bir şekilde gözlemlenmiştir. Saf HLT SEM görüntülerinde, doğal nanotüplerin çapı ve uzunluğu sırasıyla 59-182 nm ve 298-788 nm aralığında (ImageJ programı aracılığıyla) hesaplanmıştır. Saf HLT nanotüpler ile karşılaştırıldığında, MHLT' lerin tüp duvarlarının daha kalın olduğu belirlenmiştir. MHLT-KTS nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri de tez çalışmasında verilmiştir.

Saf HLT morfolojilerinin belirlenebilmesi için TEM analizi de yapılmıştır. HLT' lerin iki ucu açık ve içi boş boru şeklindeki yapısı TEM görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir. MHLT için TEM görüntülerinde HLT üzerindeki Fe_3O_4 nanoparçacıkları yaklaşık 10 nm ve çok daha küçük alt birimler şeklinde bulunmuştur. Öte yandan MHLT-KTS nanokompozitleri için yapıdaki KTS katmanı TEM görüntülerinde net bir şekilde gözlemlenebilmiştir.

Tez çalışması kapsamında partiküllerin BET analizi yapılarak yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri belirlenmiştir. Saf HLT' ye göre MHLT' nin yüzey alanı ve gözenek hacminin arttığı, gözenek çapının ise azaldığı saptanmıştır. Ayrıca MHLT' ye göre MH2C1 nanokompozitinin yüzey alanı ve gözenek çapının arttığı, gözenek hacminin ise azaldığı tespit edilmiştir.

MHLT nanotüplerin ve MHLT-KTS (MH2C1 ve MH1C2) nanokompozitlerinin manyetizma özelliklerinin belirlenebilmesi için VSM analizi yapılmıştır. MHLT nanotüplerinin iyi manyetik özelliklere sahip olduğu belirlenmiş ve doyum manyetizasyon değeri 22,7 emu/g olarak bulunmuştur. Süperparamanyetik partiküllerin tipik bir karakteristiği olarak çok küçük bir histerisis döngüsü ve yok denecek kadar az koersivite gösterdiği tespit edilmiştir. MHLT için histerisis eğrisi incelendiğinde partikülün süperparamanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Aynı durum MHLT-KTS nanokompozitleri içinde geçerli olmakla birlikte, MH2C1 nanokompoziti için doyum manyetizasyon değeri 22,1 emu/g iken, MH1C2 nanokompoziti için bu değer 21,5 emu/g' a düşmüştür. Değerler birbirine yakın olmakla beraber bu azalmanın manyetik olmayan KTS ile kaplamanın sonucu olduğu belirlenmiştir.

Bir ağır metal olan Cr (VI) ve boyar madde olarak metilen mavisi kullanılarak, bu bileşenlerin MHLT-KTS nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu tekli ve ikili sistemlerde araştırılmıştır.

Ağır metal adsorpsiyonu çalışmalarında ilk olarak pH etkisi araştırılmış ve Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum pH değeri 5,0 olarak bulunmuştur. Bu optimum pH değerinde bir sonraki aşama için partikül miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve optimum MHLT-KTS miktarı 150 mg olarak belirlenmiştir. MHLT-KTS

nanokompozitini oluşturan bileşenlerin kütle oranının etkisinin belirlenebilmesi için 6 farklı kütle oranında (MHLT-KTS oranları 1:0, 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 ve 3:1) çalışılmıştır. MHLT' ye KTS ilavesi ile MHLT-KTS nanokompozitinin Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi ve etkinliğinin, tek başına MHLT' ninkinden anlamlı derecede arttığı tespit edilmiştir. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun etkisinin araştırılabilmesi için, belirlenen optimum pH, partikül miktarı ve oranında, farklı başlangıç konsantrasyonlarında deneyler ($C_i=10,30,50,70,100,150$ mg/L) gerçekleştirilmiştir. Cr (VI)' nin MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonunda sonuçlar incelendiğinde maksimum adsorpsiyon verimine %77.63 ile 10 mg/L başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Ayrıca MHLT-KTS birim ağırlığı başına adsorbe edilen maksimum Cr (VI) miktarına 2,29 mg/g olarak 100 mg/L' de ulaşılmıştır. Cr (VI) iyonlarının 150 mg/L' ye kadar olan konsantrasyonunun artmasıyla Cr (VI)' nin başlangıç adsorpsiyon hızları artmış ve maksimum başlangıç adsorpsiyon hızı 0,61 mg/g.dk olarak elde edilmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyum incelenmiştir. Çizelge 6.1' de Cr (VI) adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları görülmektedir. MHLT-KTS nanopartikülü üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunda denge verilerinin en iyi Freundlich izotermi ile temsil edildiği görülmüştür. Öte yandan kinetik modellere uyum incelendiğinde MHLT-KTS' nin Cr (VI) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle temsil edildiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.1. MHLT-KTS (MH1C2) nanokompoziti üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları (T=25°C, V=25 ml, pH=5,0, MHLT-KTS=1:2, $m_{MHLT-KTS}= 0,15$ g)

Langmuir Modeli	$q_m=2,02$ $b=0,61$	$R^2=0,817$
Freundlich Modeli	$K_f=1,03$ $n=6,15$	$R^2=0,951$
Redlich-Peterson Modeli	$K_R=1,03$ $a_R=0,887$ $\beta=0,85$	$R^2=0,778$

Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında da öncelikle pH etkisinin belirlenebilmesi amacıyla farklı pH' larda deneyler yapılmış ve optimum pH=8,0 olarak belirlenmiştir. MHLT-KTS' ye metilen mavisi adsorpsiyonunda artan pH' la birlikte adsorpsiyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir. Seçilen bu pH değerinde (pH=8,0) metilen mavisi adsorpsiyonuna MHLT-KTS miktarının etkisini araştırmak için 6 farklı (m=6,25-12,5-25-50-100-150 mg) değerinde çalışılmıştır. MHLT-KTS miktarı 6,25 mg olduğunda, MHLT-KTS ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarı 19,14 mg/g olarak maksimum değere ulaşmıştır. Artan MHLT-KTS miktarıyla adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 150 mg' a kadar sürekli bir şekilde artmıştır. MHLT-KTS miktarı 100 mg olduğunda (4 g/L MHLT-KTS) adsorplanan konsantrasyon 26,74 mg/L ve 150 mg olduğunda (6 g/L) 28,69 mg/L olarak bulunmuştur ve bu iki farklı konsantrasyon değeri için sonuçların birbirine yakın çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca maksimum adsorpsiyon verimi MHLT-KTS miktarı 150 mg olduğunda %96,55 olarak bulunmuştur. MHLT-KTS nanokompozitini oluşturan bileşenlerin kütle oranının etkisinin belirlenebilmesi için 4 farklı kütle oranında (MHLT-KTS oranları 1:0, 1:1, 1:2, 2:1) çalışılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu için MHLT' ye 1:1 (MH1C1) ve 1:2 (MH1C2) oranlarında KTS eklenmesiyle, adsorpsiyon kapasitesinin, adsorpsiyon veriminin, adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonunun ve adsorpsiyon ilk hızının azaldığı gözlemlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun etkisinin belirlenebilmesi için belirlenen optimum pH, partikül miktarı ve oranında, farklı başlangıç konsantrasyonlarında deneyler ($C_i=20,30,50,80,100,150,200\text{mg/L}$) gerçekleştirilmiştir. MHLT-KTS nanopartikülü üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu 80 mg/L' ye ulaştığında adsorplanan metilen mavisi konsantrasyonu 18,82 mg/L olarak maksimum değere ulaştığı saptanmıştır. MHLT-KTS birim ağırlığı başına adsorbe edilen metilen mavisi miktarı, 200 mg/L' de hemen hemen sabit kalmaya başlamış ve 16,74 mg/g olarak bulunmuştur. MHLT-KTS üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon verimine 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi 20 mg/L' de %83,91 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon veriminin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte sürekli azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu denge verileri kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uyum incelenmiş ve tüm izoterm modelleri için yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. En yüksek

korelasyon değeri Redlich-Peterson modeli için $R^2=0,998$ olarak bulunmuştur. Çizelge 6.2' de metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları görülmektedir. MHLT-KTS nanopartikülü üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik modellere uyum incelendiğinde, metilen mavisi adsorpsiyonunun da yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.2. MHLT-KTS (MH2C1) nanokompoziti üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm modellerine uyum sonuçları ($T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ ml, $\text{pH}=8,0$, $\text{MHLT-KTS}=2:1$, $m_{\text{MHLT-KTS}}= 25$ mg)

Langmuir Modeli	$q_m=16,61$ $b=0,499$	$R^2=0,933$
Freundlich Modeli	$K_f=12,63$ $n=18,25$	$R^2=0,994$
Redlich-Peterson Modeli	$K_R=33,56$ $a_R=2,503$ $\beta=0,957$	$R^2=0,998$

Çizelge 6.3' de optimum deney koşullarında MHLT-KTS nanokompozitlerinin birim ağırlığı ve yüzey alanı başına adsorplanan Cr (VI) ve metilen mavisi miktarları karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Çizelge 6.3. Optimum deney koşullarında MHLT-KTS nanokompozitlerinin birim ağırlığı ve yüzey alanı başına adsorplanan Cr (VI) ve metilen mavisi miktarları

Cr (VI)		
Optimum Koşullar: pH= 5,0 Sıcaklık= 25°C V=25 ml MHLT-KTS=1:2 m _{MHLT-KTS} = 150 mg C _{ads} =16,38 mg/L (C _i =100 ppm)	q (mg/g)	q (mg/m²)
	2,29	0,039
Metilen Mavisi Optimum Koşullar: pH= 8,0 Sıcaklık= 25°C V=25 ml MHLT-KTS=2:1 m _{MHLT-KTS} = 25 mg C _{ads} =18,82 mg/L (C _i =80 ppm)	q (mg/g)	q (mg/m²)
	15,81	0,235

Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi içeren ikili karışımların MHLT-KTS üzerine adsorpsiyonu deneylerinde, Cr (VI) başlangıç derişimi 30-50-100 mg/L olarak değiştirilirken, boyar madde derişimi 30 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L olacak şekilde sabit tutulmuştur. İkili sistem deneyleri pH 5,0' de, MHLT/KTS konsantrasyonu 6 g/L (150 mg MHLT-KTS nanopartikülü) ve MHLT-KTS kütle oranı 1:2 (MH1C2) olan partikül kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi ikili sisteminin MHLT-KTS' ye adsorpsiyonunda, adsorpsiyon ortamındaki metilen mavisi boyar maddesinin konsantrasyonunun artırılması ile Cr (VI) adsorpsiyon verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ortamda artan konsantrasyonlarda Cr (VI) varlığı (50 mg/L ve 100 mg/L), metilen mavisi adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliğini tek bileşenli sistemine göre artırmıştır. Metilen mavisi optimum adsorplanma pH' ında olmamasına rağmen Cr (VI) içeren ortamlardan seçimli olarak adsorplanmıştır. Toplam konsantrasyon arttıkça, adsorbent yüzeyi ile çözelti arasındaki büyük konsantrasyon farkından dolayı sürücü kuvvet artmış ve beraberinde metilen mavisi adsorpsiyonunun da arttıği tespit edilmiştir. Cr (VI) ve metilen mavisi boyar maddesi içeren ikili karışımların MHLT-KTS üzerine (pH=5,0, 25°C) adsorpsiyonunun çok bileşenli adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve iki bileşenin

adsorpsiyonunun en iyi Freundlich izoterm modeline uyum gösterdikleri belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Yalçın, H., Gürü, M., *Su Teknolojisi*, 2.Baskı, Palme Yayıncılık, **2010**.
- [2] Uslu, O., Türkman, A., Su Kirliliği ve Kontrolü, *TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları* 1, 331-336, **1987**.
- [3] Biçer, A., Yalçın, H., *İnorganik Kimyasal Teknoloji*, 1.Baskı, İlke Yayınevi, **2007**.
- [4] Göze, B., *Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2013**.
- [5] Järup, L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, 68, 167-182, **2003**.
- [6] Akkaya, G., *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2012**.
- [7] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur S., Metallerin çevresel etkileri-I, *Metaller Dergisi*, Sayı 136, 47-53, **2004**.
- [8] Pourshakiba, M., *Pirinç Kabuğu Külünden, Nano Gözenekli Kalsiyum Silikat Üretimi, Karakterizasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2012**.
- [9] Gupta, V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review, *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2313-2342, **2009**.
- [10] Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30 (1), 38-70, **2005**.
- [11] Jinhua, W., Xiang, Z., Bing, Z., Yafei, Z., Rui, Z., Jindun, L., Rongfeng, C., Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination*, 259 (1-3), 22-28, **2010**.

- [12] Duranoğlu, D., Buyruklardan Kaya, İ. G., Beker, Ü., Şenkal, B. F., Synthesis and adsorption properties of polymeric and polymer-based hybrid adsorbent for hexavalent chromium removal, *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 103-112, **2012**.
- [13] Yang, W., Tang, Q., Dong S., Chai, L., Wang H., Single-step synthesis of magnetic chitosan composites and application for chromate (Cr(VI)) removal, *Journal of Central South University*, 23 (2), 317-323, **2016**.
- [14] Krishna Kumar, A. S., Jiang, S.-J., Tseng W.-L., Effective adsorption of chromium(vi)/Cr(iii) from aqueous solution using ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes as a super sorbent, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (13), 7044-7057, **2015**.
- [15] Aulia, F., *Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atık su Arıtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol ile Ph Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [16] Kartal, Ç., *Surfaktantların C. I. Reactive Orange 16' nın Renk Değişimi Üzerine Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, **2003**.
- [17] Ekinci, İ., *Bir Tekstil Boyası Olan Poly R-478' in Streptomisetler ile Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **2007**.
- [18] Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, **2002**.
- [19] Kayacan, S., *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**.
- [20] Unalan, S., *Ağır Metal Stresi Altındaki Mısır Bitkisinde Antioksidant Enzim Savunma Sisteminin Davranışı ve Mısırın Ağır Metal Kirliliğinin Giderilmesinde Kullanabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2006**.
- [21] Şahin, H., *Rhamnolipid Biyosurfaktantlarla Topraktaki ve Sulu Ortamdaki Ağır Metal İyon Kirliliğinin Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2004**.
- [22] Sağ, Y., Aktay, Y., Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr (VI) ions by Chitin in packed column reactor, *Process Biochemistry*, 36 (12), 1187-1197, **2001**.

- [23] Satterfield, C. N., *Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw-Hill, **1980**.
- [24] Oğuz, M., Fizikokimyasal Arıtım, *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını*, No:13, Ankara, 202, **1986**.
- [25] Metcalf, L., Eddy, H. P., *Wastewater engineering*, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill N.Y., 48-126, **1991**.
- [26] Evirgen, O.A., Rhizopus Delemar ile Ağır Metal Biyobirikiminin ve Ağır Metal İyonlarının Enzimatik Faaliyetler Üzerine İnteraktif Etkileşimlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.
- [27] Koçer, O., *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, **2013**.
- [28] Kılıç, M., *Kursun(II) Ve Cıva(II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, **2004**.
- [29] Sencan, S., *Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2001**.
- [30] Baran, E., *Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, **2012**.
- [31] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184, **2014**.
- [32] Gökçe, Y., *Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008**.
- [33] Belli, A., *Biyopolimerik Kitosan ve Kullanım Alanları*, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Kayseri, **2012**.
- [34] Demir, A., Seventekin, N., Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (2) : 94, **2009**.
- [35] Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., Möhwald, H., Price, R.R., Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents, *ACS Nano*, 2 (5), 814-820, **2008**.

- [36] Liu, M., Jia, Z., Jia, D., Zhou, C., Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*, 39 (8), 1498-1525, **2014**.
- [37] Eser, N., *Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [38] Sakallıoğlu, H., *Manyetik Nanopartiküller Üzerine Desteklenmiş Schiff Bazı Türevi Metal Komplekslerinin Sentezleri ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2013**.
- [39] Sarıbuğa, S., *Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2014**.
- [40] Lu, A.H., Salabas, E.L., Schüth, F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222-1244, **2007**.
- [41] Er, A., *Kompozit Yapı Malzemelerinin Performans Özelliklerinin ve Mimarlıkta Kullanım Olanaklarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2012**.
- [42] Zhai, R., Zhang, B., Wan, Y., Li, C., Wang, J., Liu, J., Chitosan-halloysite hybrid-nanotubes: Horseradish peroxidase immobilization and applications in phenol removal, *Chemical Engineering Journal*, 214, 304-309, **2013**.
- [43] Akçelik, Ö., *Ağır Metallerin Saccharomyces Cerevisiae Mikroorganizmasıyla Biyosorpsiyonunun Ortam Koşullarına Bağlı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2008**.
- [44] Kumar, K.V., Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel, *Dyes and Pigments*, 74, 595-597, **2007**.
- [45] Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F., Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, *Process Biochemistry*, 37, 115-124, **2001**.
- [46] Kaya, A., *İkili ve Üçlü Ağır Metal İyon Karışımlarının R. Arrhizus'a Çok Bileşenli Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Yarışmalı Adsorpsiyon Modellerinin Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-18, 39-44, **1998**.

- [47] Sheindorf, CH., Rebhun, M., A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm, *Division of Environmental and Water Resources Engineering*, 29, 1, **1981**.
- [48] Kumar, K.V., Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials B137*, 1538-1544, **2006**.
- [49] Ho, Y.S., Mackay, G., Pseudo Second Order model for sorption proses, *Process Biochemistry*, 34, 451-465, **1999**.
- [50] Owoseni O., Nyankson E., Zhang Y., Adams D. J., He J., Spinu L., McPherson G. L., Bose A., Gupta R. B., John V. T., Interfacial adsorption and surfactant release characteristics of magnetically functionalized halloysite nanotubes for responsive emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 288-298, **2016**.
- [51] Hu, J., Wang, S.W, Shao, D.D., Dong, Y.H., Li, J.X., Wang, X.K., Adsorption and Reduction of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes, *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal*, 2, 66-73, **2009**.
- [52] Rane, N.M., Sapkal, R.S., Chromium(VI) removal by using orange peel powder in batch adsorption, *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 5, 2, 22-29, **2014**.
- [53] Amjadi, M., Samadi, A., Manzoori, J.L., A composite prepared from halloysite nanotubes and magnetite (Fe_3O_4) as a new magnetic sorbent for the preconcentration of cadmium(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 182, 9, 1627-1633, **2015**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ezgi Türkeş
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Bekar
E-posta : turkesezgi99@outlook.com
Adresi : Sandalcı Sokak No:34/4 Subayevleri/Keçiören ANKARA

Eğitim

Ortaokul : 2001-2004 Keçiören Atatürk İlköğretim Okulu, ANKARA
Lise : 2004-2008 Aydınlıkevler Anadolu Lisesi, ANKARA
Lisans : 2009-2013 Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, ANKARA

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-İleri Düzey

İş Deneyimi

Laboratuvar Stajı: Ülker Birlik Pazarlama San. Tic. A. Ş. (Ankara)
İşletme Stajı: Eti Maden Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü
(Bandırma-Balıkesir)

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 09/06/2017

Tez Başlığı: Manyetik Kitosan-Halloysit Nanokompozitlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu: Cr ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 162 sayfalık kısmına ilişkin, 09/06/2017 tarihinde ~~yalnız~~ tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

09.06.2017
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Ezgi Türkeş
Öğrenci No: N14126085
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı: Kimya Mühendisliği
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
(Unvan, Ad Soyad, İmza)