

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

**YUMURTA KABUĞU-KİTOSAN MODİFİYE ÜRÜNÜ
KULLANILARAK ATIK SULARDAN BRİLLİANT
BLUE R BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Buket BULUT KOCABAŞ

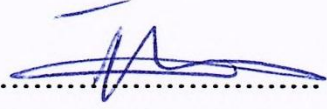
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR**

**HAZİRAN 2015
ÇORUM**

Buket BULUT KOCABAŞ tarafından hazırlanan “Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Kullanılarak Atık Sulardan Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi” adlı tez çalışması 26/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP (Başkan).....

Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Nihan KAYA (Üye)

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 02/07/2015 tarih ve 2015/122 sayılı kararı ile Buket BULUT KOCABAŞ’ ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



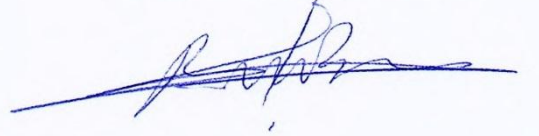
Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Buket BULUT KOCABAŞ



**YUMURTA KABUĞU-KİTOSAN MODİFİYE ÜRÜNÜ KULLANILARAK
ATIK SULARDAN BRİLLİANT BLUE R BOYAR MADDESİNİN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Buket BULUT KOCABAŞ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

ÖZET

Endüstriyel gelişim sonucunda çevresel problemlerin artışı kabul edilebilir bir gerçektir. En büyük problemlerden birini de tekstil atık sularındaki boyar maddeler oluşturmaktadır. Bu çalışma ile yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine Brilliant Blue R (BBR) boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla maksimum adsorbat giderimin sağlanabilmesi için farklı miktarlarda asetik asit, yumurta kabuğu ve kitosan kullanılarak; yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünleri hazırlanmış ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalardaki adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılarak Brilliant Blue R boyar maddesinin gideriminde en uygun adsorban belirlenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde; pH, adsorban derişimi, başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, yabancı iyon etkisi, sıcaklık, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su parametreleri çalışılırken; sürekli sistemde ise çözelti akış hızı, adsorban miktarı ve gerçek atık su parametreleri incelenmiştir.

Kesikli sistemde optimum koşullar; pH=2, 2,0 g L⁻¹ adsorban miktarı, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi, 60 dk temas süresi ve gerçek atık suda boyar madde giderimi % 53,28 olarak belirlenmiştir. Sürekli sistemde ise optimum akış hızı 0,5 mL dk⁻¹, 2,0 g L⁻¹ adsorban miktarı, gerçek atık suda boyar madde giderimi %91,01 olarak

belirlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü çalışmalarında YKKMÜ' nün BBR adsorpsiyonu için 7 devirden sonra %24,11' lik bir kayıp olduğu görülmüştür. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü ile BBR adsorpsiyonu için elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Denge izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir..

YKKMÜ ile BBR adsorpsiyonu için elde edilen kinetik verileri yalancı birinci dereceden kinetik, yalancı ikinci dereceden kinetik ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile değerlendirildiğinde en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli olduğu gözlemlenmiştir.

Tüm sonuçlar BBR boyar maddesinin gideriminde YKKMÜ' nün doğal, geri dönüşümlü ve düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, BBR, yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü, yumurta kabuğu, kitosan

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION BRILLIANT BLUE R TEXTILE DYE ONTO EGG SHELL MODIFIED CHITOSAN

Buket BULUT KOCABAŞ

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

The increase of environmental problems due to industrial development is a fact. One of the major problems is the existence of dye materials in textile waste water. This study aims to remove the dye material from waste water by way of adsorption method of Brilliant Blue R on egg shell-chitosan modified product (ESCMP). In order to achieve this goal and realize removal of adsorbent, different levels of acetic acid, egg-shell and chitosan have been used. Egg-shell-chitosan modified products have been prepared and studies of adsorption have been conducted. By way of comparing levels of adsorption within these studies, the most appropriate adsorbent has been detected in the removal of Brilliant Blue R dye material

Adsorption studies have been conducted within in batch and continuous systems. As far as batch system studies are concern, effect of pH, adsorbant amount, initial dye concentration, contact time, effect of different ion, temperature, adsorption-desorption cycle and real waste water have been investigated. As far as batch system is concerned, rate of flow, adsorbent amount and real waste water have been studied.

As far as batch system is concerned, the following results have been obtained: The optimum pH value 2, initial dye concentration 25 mg L⁻¹, adsorbant amount 2 g L⁻¹, contact time 60 min, % removal real waste water 53,28. Regarding continuous systems, the following flow rate 0,5 mL min⁻¹, adsorbant amount 2 g L⁻¹, % removal real waste

water 91,01. Also recycle experiments showed that there was %24,11 loss in the adsorption capacity of ESCMP for BBR dye after 7 times reuse.

The balance values attained for egg shell-chitosan modified product and BBR adsorption have been evaluated through Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm model. The best adsorption isotherm model was determined to be Langmuir and Freundlich isotherm model.

The constants of pseudo first order kinetic model, pseudo second order kinetic model and intra-particle diffusion model adsorption kinetic have been determined using the adsorption data. The best adsorption kinetic model was determined pseudo second order kinetic model.

All the result demonstrate that ESCMP is a natural, recyclable and low-cost adsorbent for dye removal in waste water.

Keywords: Adsorption, BBR, product of egg shell modified chitosan, egg shell, chitosan

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, teşvik ve destekleri ile her zaman bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlknur TOSUN SATIR' a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim öğretim hayatım boyunca tüm özverisiyle bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan sevgili annem Nurcan BULUT, sevgili babam Avni BULUT ve sevgili babaannem Hamiyet BULUT' a sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Ayrıca her zaman dostluğunu ve sevgisini hissettiğim canım kardeşim Güneş BULUT' a çok teşekkür ederim.

Engin bilgi ve tecrübelerini tüm hoşgörüsüyle paylaştığı için Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ailem ve değerli eşim Gazi Başar KOCABAŞ' a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
RESİMLER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON.....	10
2.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	11
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	11
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	11
2.1.3. İyon değişimi adsorpsiyon	12
2.2. Adsorpsiyon Kinetiği	13
2.3. Adsorpsiyon İzotermleri.....	15
2.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	15
2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	16
2.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	17
2.4. Termodinamik Parametreler.....	18
2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	19
2.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanım Alanları.....	20
2.7. Adsorban Çeşitleri.....	21

Sayfa

2.8. Kitosan	21
2.8.1. Kitosanın tarihçesi.....	22
2.8.2. Kitosanın kimyasal yapısı	23
2.9. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler	24
2.9.1. De-asetilasyon Derecesi	24
2.9.2. Molekül ağırlığı.....	25
2.9.3. Viskozite	25
2.9.4. Çözünürlük.....	26
2.9.5. Renk	26
2.9.6. Kitosanın kullanım alanları	27
2.10. Yumurta Kabuğu ve Yumurta Kabuğunun Yapısı.....	28
3. BOYAR MADDE ÇEŞİTLERİ VE BOYAR MADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	30
3.1. Boya ve Boyar Madde.....	30
3.2. Boyar Madde Çeşitleri	31
3.2.1. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	32
3.3. Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri	33
3.3.1. Ozonofikasyon	34
3.3.2. Membran filtrasyonu	34
3.3.3. Elektrokimyasal yöntem.....	34
3.3.4. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme (koagülasyon) yöntemi	35
3.3.5. Fotokimyasal yöntem	35
3.3.6. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	35
3.3.7. Biyosorpsiyon	36

3.3.8. Adsorpsiyon	36
4. UV VE GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	38
4.1. UV ve Görünür Bölgede Adsorpsiyon Türleri.....	39
4.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu	39
4.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu	40
4.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu	40
4.1.4. $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu	41
4.1.5. $\pi \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonları	41
4.2. Adsorpsiyonu Değiştiren Etmenler	41
4.3. UV ve Görünür Bölge Spektrometre Cihazı	41
4.3.1. Spektrofotometrenin bileşenleri.....	42
4.3.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler	43
4.3.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler	43
4.4. Spektrum Alma Tekniği	44
4.5. UV ve Görünür Bölge Spektrum Uygulama Alanları	45
4.5.1. Kalitatif analiz	45
4.5.2. Kantitatif analiz	46
5. MATERYAL ve METOT	48
5.1. Materyal	48
5.1.1. Adsorbanın hazırlanması.....	48
5.1.2. Boya çözeltilerinin hazırlanması	49
5.1.3. 0,1 M Hidroklorik asit çözeltisi	49
5.1.4. 0,1 M Sodyum hidroksit çözeltisi	49

Sayfa

5.1.5. Kullanılan cihazlar	49
5.1.6. Brilliant Blue R boyar maddesi.....	51
5.2. Kesikli Sistemde BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu	51
5.2.1. Uygun adsorban ve boyar madde seçimi	52
5.2.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine BBR adsorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi.....	53
5.3. Sürekli Sistemde BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu	55
5.3.1. Akış hızının etkisi	56
5.3.2. Adsorban miktarının etkisi	56
5.3.3. Gerçek atık su uygulaması	56
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	57
6.1. Uygun Adsorban Seçimi	57
6.2. Kesikli Sistemde Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü (YKKMÜ) ile BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu.....	58
6.2.1. pH' ın etkisi	58
6.2.2. Adsorban miktarının etkisi	60
6.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi ve karıştırma sıcaklığının etkisi	61
6.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	61
6.2.5. Adsorpsiyon izotermeleri	66
6.2.6. Termodinamik parametreler	70
6.2.7. İyonik şiddetin etkisi	71
6.2.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	72
6.2.9. Gerçek atık su uygulaması	73
6.3. Sürekli Sistemde Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü (YKKMÜ) ile BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu.....	73

Sayfa

6.3.1. Akış hızının etkisi	73
6.3.2. Adsorban miktarının etkisi	74
6.3.3. Gerçek atık su uygulaması	75
6.4. Yumurta kabuğu-kitosanın yüzey analizi	76
6.5. BBR boyar maddesinin giderimi için kesikli ve sürekli sistemlerin karşılaştırılması.....	77
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Modifiye adsorbanlar üzerine BBR adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasiteleri.....	57
Çizelge 6.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	65
Çizelge 6.3. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri.....	67
Çizelge 6.4. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Selüloz (a), kitosan (b) ve kitinin (c) kimyasal yapıları.....	23
Şekil 2.2. Kitosanın sudaki formu.....	24
Şekil 4.1. Ultraviyole ışın tipleri.....	38
Şekil 4.2. İzole çift bağ, kromofor ve oksokrom grupları.....	39
Şekil 4.3. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar.....	39
Şekil 4.4. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar.....	40
Şekil 4.5. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar.....	40
Şekil 4.6. Ultraviyole ve görünür bölge spektrometre cihazı.....	42
Şekil 4.7. Tek ışık yollu spektrofotometre.....	43
Şekil 4.8. Çift ışık yollu spektrofotometre.....	44
Şekil 5.1. Brilliant Blue R Boyar Maddesi	51
Şekil 6.1. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna pH etkisi	59
Şekil 6.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	60
Şekil 6.3. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyona karışma süresi ve sıcaklığın etkisi.....	61
Şekil 6.4. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	62
Şekil 6.5. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	63
Şekil 6.6. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği.....	64
Şekil 6.7. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli grafiği.....	66

Şekil	Sayfa
Şekil 6.8. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli grafiği.....	68
Şekil 6.9. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izoterm modeli grafiği.....	69
Şekil 6.10. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....	70
Şekil 6.11. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü ile BBR adsorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi.....	71
Şekil 6.12. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	72
Şekil 6.13. Sürekli sistemde yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	74
Şekil 6.14. Sürekli sistemde yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	75
Şekil 6.15.a. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürününün boyasız SEM görüntüsü	76
Şekil 6.15.b. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürününün boyalı SEM görüntüsü	76

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Yumurta kabuğunun yapısı.....	29
Resim 4.1. Hücre çeşitleri.....	44
Resim 5.1.a Boncukların oluşumu.....	48
Resim 5.2.b Adsorbanın süzülmesi.....	48
Resim 5.2. Kesikli sistemde boyar madde adsorpsiyonu.....	51
Resim 5.3. Sürekli sistemde BBR adsorpsiyon çalışması.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
b	Langmuir izoterm sabiti ($L\ mg^{-1}$)
C_o	Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu
T	Mutlak sıcaklık (K)
H_2O_2	Hidrojen peroksit
Cr	Krom
Cu	Bakır
Ag	Gümüş
Cd	Kadmiyum
dk	Dakika
R	Gaz sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
YKKMÜ	Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü
BBR	Brilliant Blue R
rpm	Devir/Dakika
μm	Mikrometre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-Visible
A.B.D	Amerika Birleşik Devletleri
A.W.T.R	Advanced Waste Treatment Research

1. GİRİŞ

Yaşamsal gereksinimlerimiz doğrultusunda endüstriyel faaliyetler Dünya’da ve ülkemizde her geçen gün gelişmektedir. Bu gelişmeler ışığında tekstil endüstrisi çok büyük miktarlarda atık su üretimi yapmaktadır. Atık su üretimine en büyük katkıyı boyama atık suları yapmaktadır. Boyaların zehirli olduğu gerçeği özellikle ekolojik açıdan atık sulardan boyar madde giderilmesinin önemini ortaya koymaktadır. Suda $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ konsantrasyonundaki boyayı insan gözü algılayabildiği için özellikle estetik yerlerde bu konsantrasyonu aşan miktarın varlığına izin verilmez. Ayrıca boyar maddeler suda ışık geçirgenliğini azaltarak canlıların fotosentetik yaşamını olumsuz bir şekilde etkilemektedir (Yıldız, 2008).

Tekstil endüstrisinde, kullanılan ürünlerin teknolojik ilerlemenin sonucu olarak çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı olarak üretilmesi boyar maddelerin biyolojik olarak bozunmasını güçleştirmektedir. Boyar maddelerin çok az miktarlarının bile büyük miktardaki su kütlelerini boyayabildiği göz önüne alındığında doğanın boyar madde içeren atık suları arıtmasının doğal süreç boyunca güç olacağı ya da arıtılsa bile uzun zaman alacağı anlaşılabilmektedir (Başbuğ, 2008).

Atık sulardan boyar maddelerin giderilmesi için birçok kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Boyaların kompleks aromatik yapılarından dolayı birçok boya biyolojik olarak bozunmaz ve yükseltgenmeye karşı dirençlidir. Ayrıca boyar maddelerin uzaklaştırılması için kimyasal ve fiziksel yöntemlerin birçoğu maliyetlidir. Bu da araştırmacıları adsorpsiyon yöntemi gibi ucuz, ekonomik ve güvenilir bir yöntem kullanmaya teşvik etmiştir. Adsorpsiyonun diğer yöntemlere göre atık içermemesi ve seyrek çözeltilerden bile tam olarak boya arıtımını sağlaması gibi üstünlükleri vardır.

Adsorpsiyon, çözülmüş haldeki bileşenlerin bir katı yüzeyine tutunmasına dayanır. Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorban aktif karbon ve reçineler olmasına rağmen pahalı olmaları ve geri kazanımlarının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasından dolayı araştırmacıları ucuz ve doğal adsorban bulmaya teşvik etmiştir (Erdem, 2004).

Atık suların daha gelişmiş tamamlayıcı muamelelere ihtiyacı nedeniyle 1960 yılında A.B.D.' de ileri atık muamele araştırmaları (Advanced Waste Treatment Research (A.W.T.R.) Program) başlatılmıştır. Bu programın maksadı sulara yeterli vasıfta atık su deşarjını sağlamak için alternatif muamele yöntemleri geliştirmek ve akabinde yeniden kullanılabilir su sağlamaktır. A.W.T.R programı dahilinde çeşitli atık su muamele yöntemleri incelenmiş olup organik maddelerin uzaklaştırılması için ümit verici tekniklerden birinin adsorpsiyon olduğu görülmüştür (Ortaboy, 2005). Adsorpsiyon yöntemi ile literatürde birçok çalışma karşımıza çıkmaktadır.

Al-Degs. ve ark. (2008) 298 K ve pH=7' de reaktif boyaların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla Reaktif Mavi 2 için 0,27; Reaktif Sarı 2 için 0,24 ve Reaktif Kırmızı 4 için 0,11 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Deneysel adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygun olduğunu saptamışlardır. Ayrıca deneysel sonuçlar reaktif boyalar için adsorpsiyon kapasitesinin asidik çözeltilerde bazik çözeltilerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon entalpisini Reaktif Mavi 2 ve Reaktif Sarı 2 boyları için sırasıyla 42,2 ve 36,2 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

Auta ve Hameed (2011) atık çay aktif karbonu (WTAC) üzerine Asit Mavi 25 (AB25) boyasının adsorpsiyonu için kesikli sistemde başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi ve pH parametreleri çalışmışlardır. WTAC üzerine AB25 boyasının adsorpsiyonu için en uygun izoterm modeli Langmuir olarak bulunmuştur. AB25 boyasının WTAC üzerine adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 203,3 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu bulmuşlardır. WTAC adsorbanı ile AB25 boyasının çözelti ortamından giderimi %97,98 olarak hesaplamışlardır.

Auta ve Hameed (2013) atık çay aktif karbonunu (WTAC) kompozit bir adsorbent olan kitosan ile modifiye etmişlerdir. Çapraz bağlı kitosan beadsleri (CCB) ve WTAC-CCB adsorbanlarını elde etmişlerdir. Oluşan adsorbanlar üzerine Metilen Mavisini (MB) ve Asit Mavi 29 (AB29) boylarının adsorpsiyonu kesikli ve sürekli sistemde değerlendirilmiştir. Deneysel verilerde en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm

modeli olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin her iki adsorban ve her iki boyar madde için incelendiği çalışmalarda yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün 5. devrinden sonra CCB' nin adsorpsiyon verimi %20' nin altında iken WTAC-CCB' nin adsorpsiyon veriminin %50' den daha fazla olduğunu görmüşlerdir.

Reaktif azo boyanın kitosan üzerine adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada; kitosan miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, reaksiyon hızı ve pH' ın adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Oda sıcaklığında ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) yapılan deneylerde optimum pH' ı 7 ve kitosan miktarını 0,5 g olarak bulmuşlardır. Reaktif azo boyanın kitosan üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu görmüşlerdir. Langmuir izotermi kullanıldığında tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi $6,648 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Dubinin-Radushkevich izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini ortaya koymak amacıyla adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Reaktif azo boya adsorpsiyonu için bulunan enerji değeri $0,9614 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Bu değer küçük olması, gerçekleşen adsorpsiyon işleminin fiziksel özellikte olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma sonucunda reaktif azo boyanın sulu çözeltilerden gideriminde kitosanın etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini görmüşlerdir (Yıldız, 2008).

Bentonit ve ponza ile boya adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada; ham ponza CDBA (Cetyldimethylbenzylammonium Chloride) ile modifiye edilerek atık sulardan boyar madde giderimi amacıyla kullanmışlardır. Bentonit üzerine Dorasyn Red C2B boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmasında optimum pH değeri 1,7 ve her üç adsorban için optimum temas süresi 60 dk olarak belirlemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla; bentonit, ponza ve CDBA-ponza adsorbanlarının adsorpsiyon kapasiteleri arttığını, sıcaklık değerinin artması ile de bu üç numunenin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Kinetik çalışmalar sonucunda her 3 adsorbentin boya adsorpsiyonuna yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uyum sağladığını görmüşlerdir. İzoterm çalışmaları ise bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline iyi uyum sağladığını ve adsorplanan

partiküllerin yüzeyde heterojen bir dağılım gösterdiğini ve tek tabakalı bir adsorpsiyonun olduğunu göstermiştir (Başbuğ, 2008).

Na-bentonit ve bir yüzey aktif madde olan Dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA) üzerine Asit Mavisi 193 (AM193) boyasının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, Na-bentonitin modifiye edilmesiyle elde edilen organo-bentonitin adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde Na-bentonite göre ciddi bir artış görülmüştür. AM193' ün Na-bentonit üzerine adsorpsiyonunda optimum pH=1,5 olarak belirlenmiştir. AM193' ün adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu görmüşlerdir. Ayrıca Na-bentonit ve organo bentonitin Freundlich izoterm modeline uygun olduğunu gözlemlemişlerdir (Erdem, 2004).

Kitosan ile atık sulardan sülfat gideriminin incelendiği bu çalışmada optimum pH' ı 4,5 ve optimum sıcaklığı 25 °C olarak bulmuşlardır. Başlangıç sülfat derişiminin 10000 mg L⁻¹ ye kadar artmasıyla kitosan adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin 600 mg g⁻¹ a kadar arttığını gözlemlemişlerdir. Atık sulardan kitosan üzerine sülfat adsorpsiyonunda en uygun izoterm modelin Langmuir, en uygun kinetik modelin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğunu görmüşlerdir (Bingöl, 2013).

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırıldığı bu çalışmada kitosanı; kil ve HEMA (2-hidroksietil metakrilat) ile modifiye ederek üç farklı adsorban elde etmişlerdir. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden; başlangıç krom iyonu konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban madde miktarı ve temas süresi çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda üç adsorban kıyaslandığında kitosan-HEMA kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğunu gözlemlenmiştir. Cr(VI) iyonunun kitosan ve kitosan-HEMA modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonunda en uygun izoterm modelin Freundlich izoterm model, kitosan-kil modifiye ürünün ise Langmuir izoterm model olduğunu görmüşlerdir. En uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğunu bulmuşlardır (Tarım, 2011).

Gulutaraldehit ile çapraz bağlı olan magnetik kitosan nanopartiküller (GMCNs) ile sulu çözeltilerden FD&C Blue 1 ve D&C Yellow 5 boya boyalarının adsorpsiyon çalışmasında; başlangıç pH değeri, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerini incelemiştir. 25°C' ve pH=3' de maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. GMCNs üzerine FD&C Blue 1 ve D&C Yellow 5 adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 457,61 ve 292,07 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. En uygun izoterm modelin ise Langmuir izoterm modeli olduğunu görmüşlerdir. Termodinamik sonuçlar prosesin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bazik çözeltide boya desorpsiyonunda GMCNs' nin yeniden kullanılabilirliği sonucuna varmışlardır (Zhou ve ark., 2014).

Acid Red 88 (AR88) boyar maddesinin adsorpsiyonu için hazırlanan biyo-silika ve kitosan nanokompozitlerin adsorban olarak kullanıldığı bu çalışmada; adsorban miktarının 1 g L⁻¹ den 3 g L⁻¹ e artırılması ile adsorpsiyon kapasitesinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. En uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğunu görmüşlerdir (R² = 0,994). Langmuir izoterm modeline göre biyo-silika/kitosan nanokompozitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 25,84 mg g⁻¹ bulmuşlardır. Ayrıca biyo-silika ve kitosan nanokompozitleri üzerine AR88 adsorpsiyonu için termodinamik deneysel verilerini negatif olarak bulmuşlardır (Soltani ve ark., 2013).

Sulu çözeltiden ağır metal iyonlarının giderildiği bu çalışmada magnetik EDTA ile kitosan/SiO₂/Fe₃O₄ (CMS) adsorbanını modifiye ederek yeni bir EDCMS adsorbanı elde etmişlerdir. EDCMS' nin CMS' ye göre ağır metal iyon gideriminde daha etkili olduğunu bulmuşlardır. EDCMS ve CMS için adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu görmüşlerdir. En uygun izoterm modelinin Langmuir izotermi olduğunu belirlemişlerdir. 25 °C ve pH=5' de CMS üzerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0,495; 0,045; 0,040 mmol g⁻¹ olarak, EDCMS üzerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitelerini ise sırasıyla; 0,699; 0,596; 0,563 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlardır. EDCMS ve CMS için adsorpsiyon prosesinin endotermik bir şekilde gerçekleştiğini görmüşlerdir. Adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri EDCMS'

nin ağır metal gideriminde adsorpsiyon kapasitesinin %25 civarında düşürerek 12 kez tekrar kullanılabilmesini ortaya koymuşlardır (Ren ve ark., 2013).

Sulu çözeltiden Reaktif Siyah 5 boyar maddesinin gideriminde kullanılmak üzere polietilenamin aşılı kitosan beadslerinin, adsorpsiyon kapasitesine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada kitosan beadsleri, polietilenamin (PEI) ile aşlandıktan sonra alkali (CB) ve sodyum dodesil sülfat (CSB) ile dondurulmuştur. PEI aşılı CB (PEI-CB) ve CSB (PEI-CSB)' nin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemiştir. PEI-CB ($709,27 \text{ mg g}^{-1}$) ve PEI-CSB ($413,23 \text{ mg g}^{-1}$)' nin maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri, CB ($201,90 \text{ mg g}^{-1}$) ve CSB ($167,07 \text{ mg g}^{-1}$)' den yüksek olarak bulmuşlardır. PEI aşılmasının, CB ve CSB' nin adsorpsiyon performansını arttırdığını gözlemlemiştir. PEI-CSB' nin Reaktif Siyah 5 ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu belirlemiştir. Kinetik verilerin ise yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu gözlemlemiştir (Chatterjee ve ark., 2011).

Ay çekirdeği kabuğu kullanılarak Astrazon Kırmızısı (Astrazon Red GTLN) bazik boyar maddesinin gideriminin amaçlandığı bu çalışmada deneyler farklı koşullar altında kesikli sistemde çalışmışlardır. Deneysel parametreleri; pH, sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorban dozajı olarak seçmişlerdir. Optimum pH=8, boyar madde konsantrasyonu 100 mg L^{-1} , karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, adsorban miktarı 5 g L^{-1} olarak bulmuşlardır ve % 85 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. En uygun izoterm modelin Langmuir izotermi olduğunu gözlemlemiştir (Gazigil, 2014).

Pirinç kabuğu (RH) ve pirinç kabuğu külü (RHA) kullanılarak sulu ortamdan Bazik Mavi 9 (BB9) ve Bazik Mavi 51 (BY51) boyar maddesinin gideriminin amaçlandığı bu çalışmada farklı temas sürelerinde; pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonunu çalışmışlardır. RH-BB9, RHA-BB9, RH-BY51 ve RHA-BY51 için adsorpsiyon işleminin denge zamanı sırasıyla 12, 80, 140 ve 120 dk' dir. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygunluğunu tespit etmişlerdir. BB9, RHA-BB9, RH-BY51 ve RHA-BY51' in oda sıcaklığında ($22 \text{ }^{\circ}\text{C}$) tek tabaka

adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 53,48; 60,60; 38,76; 49,01 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu belirlemişlerdir (Bayrak, 2008).

Yer fıstığı kabuklarından elde edilmiş aktif karbon kullanılarak metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada; sıcaklık, pH ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon etkilerini incelemişlerdir. En uygun izoterm modelin Freundlich izoterm modeli olduğunu belirlemişlerdir. 25 °C ve pH=6,5' da maksimum adsorpsiyon kapasitesini 454,54 mg g⁻¹ olarak bulmuşlardır. En uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğunu belirlemişlerdir. ΔH değerinin 15,65 kJ mol⁻¹ olarak bulunması adsorpsiyonun fiziksel karakterli ve endotermik olduğunu göstermiştir (Zorbay, 2010).

Kayısı çekirdeği kabuklarının ve tartarik asitle modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuklarının biyosorban olarak kullanıldığı bu çalışmada sulu çözeltiden Metilen Mavisi (MM), Metil Viyole (MV), Malahit Yeşil (MY) ve Metil Oranj (MO)' ın adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada temas süresi, çözelti konsantrasyonu, pH ve adsorban miktarı parametrelerini incelemişlerdir. Her dört boyar madde için artan konsantrasyonla adsorplanan boyar madde konsantrasyonu artarken, sorpsiyonlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca MM, MV ve MY için artan pH ile birlikte biyosorpsiyon artarken, MO için artan pH ile azalma görmüşlerdir. Yapılan çalışmada hem ham kabuk hem de tartarik asitle modifiye edilmiş kabuklar üzerine MY, MM, MV ve MO boyar maddeleri için optimum sıcaklık 25°C , adsorban miktarı 0,1 g, temas süresi 120 dk olarak belirlemişlerdir. Ayrıca MO boyar maddesi için optimum pH=3, MV için optimum pH=4 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarını Langmuir izoterm modeline uygun bulmuşlardır. Ayrıca çalışmada ham kabukların tartarik asitle muamelesi sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin arttığını görmüşlerdir (Tasmakıran, 2010).

Ağaç kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) üzerine Bazik Mavi 41 (BB41) ve Reaktif Siyah 5 (RB5) boyar maddelerinin kesikli sistemde adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban boyutu ve pH etkisini

araştırmışlardır. Ağaç kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) üzerine RB5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için optimum pH=2, BB 41 boyar maddesinin adsorpsiyonu için ise pH=6 olduğunu saptamışlardır. En uygun kinetik modeli yalancı ikinci dereceden kinetik model olarak bulmuşlardır (Balcı, 2007).

Kitosanın bazı halkalı anhidritler ile modifiye edildiği bu çalışmada; anhidrit olarak ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve trimellitik anhidrit kullanılarak sulu çözeltiden Brillant Yeşilini ve Metilen Mavisini adsorplama kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Kitosanın, ftalik anhidrit ile modifiye edildiği kitosan (FAC) , maleik anhidrit ile modifiye edilen kitosan (MAC) ve trimellitik anhidrit ile modifiye edilen kitosan (TAC) olarak adlandırmışlardır. TAC' ın diğer adsorplayıcılara göre bu boyar maddeleri daha fazla adsorpladığını gözlemişlerdir (Karaer, 2010).

Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeklerinden hazırlanan adsorbanlar üzerine As^{+5} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+6} ve Ni^{+2} iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda her bir adsorbanın ağırlık kayıpları, aktif adsorban verimleri, yüzey alanları ve adsorbanların performansları (%), adsorpsiyon izotermi, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm değişimlerini elde etmişlerdir. Veri sonuçlarının Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu gözlemişlerdir (Karagöz, 2011).

Sulu çözeltiden Metilen Mavisi (MM) giderimi için adsorban olarak düşük maliyetli bir adsorban olan fındık kabuğunun kullanıldığı bu çalışmada MM' nin giderim miktarının çözeltinin pH' ısı, iyon şiddeti, sıcaklığın artması ve tanecik boyutunun azalması ile arttığını görmüşlerdir. Denge verilerinin Langmuir izotermi ile kinetik verilerin de yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyum sağladığını görmüşlerdir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu saptamışlardır. Intra-partikül difüzyonun, adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olduğu belirlenmiştir (Abak, 2008).

Sulu çözeltiden Astrazon Mavi BG, Astrazon Kırmızı 6B ve Astrazon Sarı 7GLL boyar maddelerinin toz bentonit kili kullanılarak adsorpsiyon ile giderimi amaçlanan

bu çalışmada farklı pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin çok farklılık göstermediğini belirlemişlerdir. Deneyleri 25°C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirmişlerdir. Deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir (Yılmaz, 2007).

Bu çalışmada kesikli ve sürekli sistemde, sulu çözeltilerden Brilliant Blue R (BBR) giderimi için uygun bir adsorban geliştirilmesi amacıyla yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) kullanımı incelenmiştir. BBR boyar maddesi için yapılan çalışmalarda kantitatif tayinler için UV-Görünür bölge spektroskopisi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada kesikli sistemde; pH, adsorban derişimi, adsorbat derişimi, temas süresi, yabancı iyon etkisi, sıcaklık, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su etkisi; sürekli sistemde ise çözelti akış hızı, adsorban miktarı ve gerçek atık su parametreleri incelenmiştir.

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon atom, iyon ve moleküllerin akışkan halde katı veya sıvı yüzeyine tutunarak yüzey derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Konsantrasyon artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna ise negatif adsorpsiyon denir. Maddeleri kendi yüzeyinde tutan katı veya sıvıya adsorbent veya adsorban, çözeltiden ayrılarak yüzeye tutunan yani adsorbe edilen maddeye adsorplanan veya adsorbat denir (Juang ve ark., 1997). Katı madde içindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Katı faz yüzeyine gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa derişim değişir (Karaer, 2010). Örneğin bir cıvalı barometrenin boşluğuna biraz amonyak gazı gönderilip cıva düzeyi saptanmak istenirse ve gazın içinde bir miktar kömür tozu katılacak olursa cıva düzeyinin yükseldiği görülür. Bu bir miktar amonyak gazının kömür tarafından adsorplandığını gösterir.

Desorpsiyon ise adsorbent yüzeyine tutunmuş taneciklerin kendisine göre katı yüzeyine daha kuvvetli adsorplanabilecek başka bir tür ile yer değiştirerek katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru geçmesi işlemidir. Yani desorpsiyon işlemi adsorpsiyon işleminin tam tersidir (Alp, 2012). Maddenin belirli dalga boylarındaki ışığı soğurması olayına da absorpsiyon denir. Adsorpsiyon prosesi molekül ya da partiküllerin yüzeye bağlanmasını gerektirirken, yüzeyde tutunan maddenin katı içinde homojen çözünerak yüzey boşluklarını doldurması esasına dayanan prosesede absorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa bu işlemede sorpsiyon denilmektedir (Karaer, 2010). Heterojen katı yüzeyler üzerine adsorpsiyon olayı 80 yıl öncesine dayanmakta olup halen geliştirilmektedir.

Evrende tüm katıların belirli bir adsorplama kapasitesi vardır. Bu nedenle adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılabilirler. Bir adsorbanda bulunması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Zehirsiz olmalı,
- Fiziksel açıdan dayanıklı olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Başka maddeler ile kimyasal reaksiyona girmemeli,
- Ucuz ve bol miktarda bulunabilmeli,
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalı,
- Ortamdan uzaklaştırılması istenen maddenin toksisitesinden etkilenmemeli,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirdir (Tosun, 2009).

2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine göre gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki taneciklerinin adsorplanan maddenin tanecikleri ile Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleştirdiği bir adsorpsiyon çeşididir. Bu tip adsorpsiyonda adsorbe olan madde sadece katı yüzey üzerinde hareketli durumda olup yüzeyde herhangi bir yere bağlanmamıştır. Adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluşturur ve adsorbat iyonları adsorban yüzeyinin tamamında hareket edebilirler. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani adsorban yüzeyinden adsorplanan maddenin desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için fazladan aktivasyon enerjisi gerekmez. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır, yani sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi önemli miktarda azalır.

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından adsorplanan maddenin kimyasal reaksiyon sonucunda kimyasal bağ ile tutunması olayıdır. Kimyasal bağların kopması sonucu yeni kimyasal bağlar oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorplanan madde için

farklıdır. Kimyasal adsorpsiyon aktif adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olarak da tanımlanabilir ve genellikle heterojen katalizörlerin etkileşimi sonucu meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla doğru orantılı olarak artar (Toprak, 2010).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

- Fiziksel adsorpsiyon normal sıcaklıklarda herhangi bir adsorban ve adsorplanan madde arasında gözlenebilirken, kimyasal adsorpsiyon adsorban ile adsorplanan madde arasında kimyasal enerji gerektirir.
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıkta gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça artar.
- Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri etkinken kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
- Fiziksel adsorpsiyon adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı derecesinde (5-10 kcal mol⁻¹) iken kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (10-100 kcal mol⁻¹)
- Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı olabilir
- Fiziksel adsorpsiyon yüksek sıcaklık ve düşük basınçta kolayca tersinirken kimyasal adsorpsiyon çok zor tersinir (Alp, 2012).

2.1.3. İyon değişimi adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi sonucu çözelti içerisindeki bir maddenin iyonlarının yüzeyde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon tipidir. İyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbat yüzeyine daha kuvvetli bir biçimde çekilecektir (Fakı, 2007).

2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanı belirleyen teorik temeldir. Bir adsorpsiyonun kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi mekanizmalarını tespit etmek amacıyla uygulanan pek çok teori geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları Lagergren tarafından önerilen yalancı birinci dereceden kinetik model, Ho tarafından önerilen yalancı ikinci dereceden kinetik model ve kütle transfer mekanizması için Weber-Morris' in geliştirdiği partiküller arası difüzyon eşitliği modelidir.

Lagergren' in yalancı birinci dereceden kinetik modeli, adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal olarak orantılı olduğunu öne sürmektedir. Bu varsayıma göre adsorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte;

q_d : Denge durumundaki madde miktarını (mg g^{-1})

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

Bu eşitlikten yararlanarak $\ln(q_d - q_t)$ değerleri t' ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $-k_1$ ve kesim noktası $\ln q_d$ olan bir doğru vermektedir. Grafiğin doğrusallığını ifade eden r^2 değerlerinin ise 1' e yakın olması gerekir.

Ho' nun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, uygulamasının basit olması ve deneysel sonuçları makul bir şekilde temsil etmesinden dolayı birçok araştırmacı tarafından tercih edilen bir modeldir. Bu kinetik model aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + 1/q_2 t \quad (2.2)$$

Burada;

k_2 : Yalancı ikinci dereceden denge hız sabitini (dk^{-1})

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ($mg\ g^{-1}$)

q_2 : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ($mg\ g^{-1}$) göstermektedir.

Weber-Morris difüzyon eşitliği;

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu eşitlikte;

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$)

k_p : Partiküller arası difüzyon hız sabitidir ($mg\ g^{-1}\ dk^{-1/2}$).

Deneysel olarak hesaplanan q_t değerlerinin $t^{1/2}$ ye karşı grafiğinin doğrusal olması, partiküller arası difüzyonun adsorpsiyon sistemi içerisinde yer aldığı bir göstergesidir. Bununla birlikte doğrunun orjinden geçiyor olması ise difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu göstergesidir. Doğrunun orjinden geçmemesi difüzyonun kademeli olarak tabakalar şeklinde gerçekleştiğinin ve tek başına hız belirleyen basamak olmadığını bir göstergesidir (Metcalf ve Eddy H, 2003 ve Tosun, 2009).

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözültideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Adsorpsiyonla ilgili olarak Langmuir, Freundlich, Tempkin, Flory–Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, Halsey ve Henderson izotermi gibi birçok izoterm eşitliğı ortaya konmuştur. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler bu izoterm modellerine göre yorumlanmıştır (Tosun, 2009 ve Sarıkaya, 2005).

2.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, adsorbanın homojen bir yüzeye sahip olduğunu ve bu yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon oluştuğunu ifade etmektedir. Adsorpsiyon işlemi sonucunda yüzey tek tabaka kaplanır ve adsorplanan madde miktarı sabitlenir. Langmuir izoterm modeli ile ilgili olarak Eş. 2.4. yazılabilir:

$$1/q_d = 1/q_{max} + (1/q_{max} K_L) \cdot 1/C_d \quad (2.4)$$

Burada;

q_d : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

q_{max} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

C_d : Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg L⁻¹)

Adsorpsiyonun denge mekanizmasının açıklanabilmesi ve adsorpsiyonun istemli olup olmadığının kontrol edilmesi için R_L (dağılma) sabiti hesaplanır;

$$R_L = 1/1 + K_L C_0 \quad (2.5)$$

Burada ;

K_L : Langmuir izoterm sabitini ($L \text{ mg}^{-1}$)

C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimini (mg L^{-1}) göstermektedir.

Bu eşitlikte C_0 maksimum adsorbat derişimidir (mg L^{-1}). Hesaplanan R_L değeri 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir (Langmuir, 1918).

2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak geliştirilmiş ve matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon bölgelerinden oluşmuştur. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$\ln q_d = \ln K_F + 1/n \ln C_d \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q_d : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde derişimi (mg L^{-1})

K_F : Freundlich izoterm sabiti ($L \text{ g}^{-1}$).

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir.

Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_F ' nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun göstergesidir. $1/n$ değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sıfıra yakın olur.

2.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi, heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğunun anlaşılması için kullanılır. Bu izotermde tutulma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler enerji olarak ilk önce en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı adsorpsiyon bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşmekle birlikte D-R izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir;

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.7)$$

Burada:

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mg g^{-1})

q_d : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

β : Adsorbatın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit

ε : Polayni potansiyeli

Polayni potansiyeli, ε , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir;

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \quad (2.8)$$

Burada;

R: Gaz sabiti (R=8,314 kJ mol⁻¹)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Bu eşitlikte R (J mol⁻¹ K⁻¹) gaz sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır (K). İlk olarak çalışılan sıcaklıklar için farklı C_d değerlerine karşılık gelen polanyi potansiyelleri hesaplanır. Daha sonra ε değerlerinin karesi ile $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi β' y1 ve kesim noktası da q_m' i verir. β değerleri;

$$E = -2 \beta^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Eşitliğinde yerine konulduğunda adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ mol⁻¹) hesaplanabilir.

Burada:

E: Sorpsiyon enerjisi kJ mol⁻¹ dir.

Eğer sorpsiyon enerjisi 8–16 kJ mol⁻¹ aralığında ise bu süreçte iyon değişimi baskın halde olabilir (Tosun, 2009 ve Tarım, 2011).

2.4. Termodinamik Parametreler

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisinin anlaşılması ve gerekli dinamik kuvvetlerin belirlenmesinde kullanılan önemli termodinamik parametrelerdir.

Langmuir izoterm modelinden elde edilen K_L sabiti ile ΔG° arasındaki ilişkiyi veren eşitlik aşağıda gösterilmektedir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L^\circ \quad (2.10)$$

Gibbs denklemi ve Eş.2.10' un birleştirilmesi sonucunda ΔH° ve ΔS° ile K_L arasındaki bağıntı elde edilir:

$$\ln K_L = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (2.11)$$

Burada K_L , Langmuir izoterm sabitini ($L \text{ mg}^{-1}$) göstermektedir. Eş.2.11' e göre $\ln K_L$ ' nin $1/T$ ' ye karşı grafiğinin eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ise ΔS° değerleri hesaplanabilir. ΔG° değerinin negatif olması, reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Endotermik reaksiyonlar için ΔH° değeri pozitif, ekzotermik reaksiyonlar için negatiftir. Entropi değişimi (ΔS°) reaksiyondaki düzensizliği açıklar. Pozitif ΔS° değerine sahip reaksiyonlarda düzensizlik reaksiyon sonucunda artmaktadır (Tosun, 2009).

2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon, adsorbe olacak maddeye ve maddenin çözelti içerisindeki derişimine bağlıdır. Bir diğer önemli faktör ise sıcaklıktır. Çözeltiden adsorpsiyona etki eden diğer etmenler pH, adsorplayıcının yüzey alanı, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

pH: Çözünmüş moleküllerin pH' ı iyonlaşma derecelerini ve iyon yüklerini etkilediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetlerinin değişmesine neden olur. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde adsorban yüzeyine adsorbe olduğu için diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH' ı etkili hale

gelmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir. Boya adsorpsiyonunun en belirleyici parametresi çözeltinin pH değeridir. Anyonik boyaların adsorpsiyonunda çözelti pH değerinin yüksek olması, OH⁻ iyonlarının boya anyonları ile hem rekabete girmesinden hem de yüzeyde oluşan elektriksel itmeden dolayı tercih edilmez.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon verimi artar. Ancak tepkime endotermik bir şekilde gerçekleşiyorsa sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon verimi azalacaktır. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Ayrıca adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan küçük sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu önemli miktarda etkilememektedir.

Yüzey Alanı: Adsorpsiyonun temel prensibi yüzeye tutunma işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon kapasitesini artırır (Karaer, 2010).

2.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanım Alanları

İçme suyu ve atık su arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonu önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisitler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,

- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır (Tarım, 2011).

2.7. Adsorban Çeşitleri

Doğal adsorbanlar kolay elde edilebilen, ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay maddelerdir. Maliyeti az olması daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. Çok fazla atık madde çıkarmadıklarından çevreye zararı da yok denecek kadar azdır (Gazigil, 2014). Doğal polimer adsorban olarak; nişasta, zeolit, kil, aljinat, siklodextrin, selüloz ve kitosan kullanılabilir (Panic ve ark., 2013). Tarımsal atık olarak; şeker pancarı posası, toz fıstık kabuğu, pirinç kabuğu külü, aktif karbonlu Hindistan cevizi, congo kırmızısı, çay atıkları, aktif karbonlu portakal kabuğu, iğne yapraklı pinus kabuğu tozu, badem kabukları, limon kabuğu vb. adsorbanlar kullanılabilir (Kyzas ve ark., 2013). Yapay adsorbentler ise fabrikalarda üretilen maddeler olup bunun için istenilen özelliklere sahip olarak üretilebilirler. Üretimleri zor, maliyetleri yüksektir. Zehirli veya sağlığa zararlı olabilirler. Yapay adsorbentlere aktif karbon, silikajeller, moleküler elekler (yapay zeolit) ve bazı özel seramikler örnek verilebilir (Gazigil, 2014).

2.8. Kitosan

Dünya çapında büyük miktarda yengeç ve karides kabuğu, deniz ürünleri üreticisi şirketler tarafından değerlendirilmeden atılmaktadır. Özellikle son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmesinin gündeme gelmesiyle birlikte kabuklu su ürünleri çürümeye bırakılmak yerine, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle yeniden değerlendirilmektedir. Değerlendirilen ürünlerin başında kitin ve başlıca türevi olan kitosan gelmektedir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci yenilenebilir biyopolimerdir. Kitin; yengeç, karides gibi su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır ve karides, böcek, mantar, istiridye ve çeşitli deniz kabuklularından da elde edilir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber, bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Kitosan kitinin de-asetillenmiş formudur ve

kimyasal modifikasyona kitinden daha yatkındır. Reaksiyona girme isteği yüksek olan kitosanın çeşitli alanlarda (stabilizatör, jelleştirici, bağlayıcı, dağıtma ajanı, kalınlaştırıcı, ilaç taşıyıcı ajan vb) kullanımı özellikle son 50 yıldır araştırmacıların kitosana ilgisini arttırmıştır (Özdemir, 2014).

Kitine göre daha birçok avantaja da sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kağıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. Atık suya dökülen boyar maddeler, yardımcı maddeler ve atık suyun rengini gidermek için kullanılan kimyasal maddeler de ek bir kirliliğe yol açmaktadır. Tüm bu unsurlar, gittikçe katılan çevre kanunları için tehdit edici bir unsur oluşturmaktadır. Bu nedenle, tekstil endüstrisinde toksik özellikte ve atık su yükü oluşturan kimyasal maddelerin yerini alabilecek yeni madde arayışları devam etmektedir. Bir biyopolimer olan kitosan doğada bulunan kaynaklardan elde edilebildiği gibi, canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı gibi tekstil endüstrisi için de uygun bir madde olarak kullanılmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009).

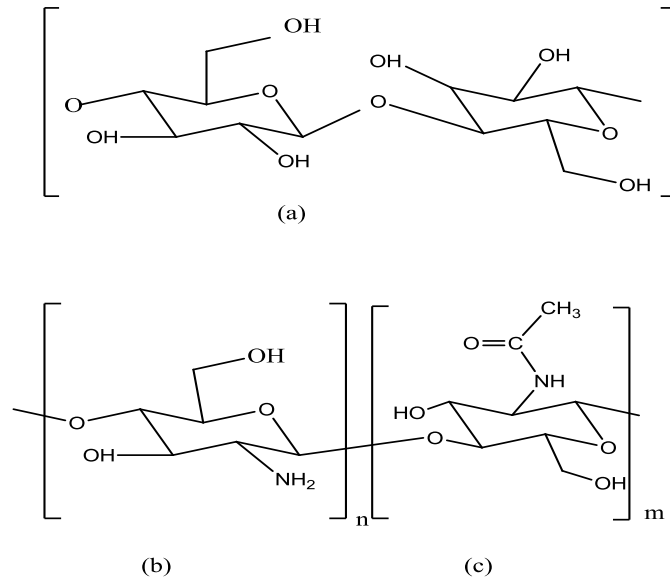
2.8.1. Kitosanın tarihçesi

Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Bracannot, mantarlarda bulunan kitini sülfürik asitte çözmeye çalışmış ancak başarılı olamamıştır. 1894'de Hoppe-Seyler kitini potasyum hidroksit içerisinde 180°C'de deasetilasyon yaparak asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan kitosanı elde etmiştir. 1934 yılında kitosandan film üretimi ve lif eldesi konularından iki patent alınmıştır. Aynı yıl Clark ve Smith tarafından çok iyi oryante olmuş kitosan lifi üretimi de başarı ile gerçekleştirilmiştir. Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın, 1977 yılında Muzarelli tarafından yapılmıştır. Daha sonra bu konuda uluslararası sempozyumlar ve araştırmalar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir. Kitin ve kitosan üretimi günümüzde özellikle Oregon, Washington, Virginia, Japonya ve Antartika'daki kabuklu deniz hayvanlarından üretilen konserve endüstrisine bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda özellikle Norveç, Meksika ve Şili gibi ülkeler çeşitli

çalışmalar yürütmektedir. Örneğin “Flonac” ticari adıyla yengeç kabuklarından üretilen kitosan polimerinin 2000 yılı üretimi 1250 ton/yıl civarında olmuştur. Bir kilogramının üretim maliyeti ürün kalitesine ve üretim prosesine bağlı olarak 6 ile 32 USD arasında değişmektedir. Kabuklu su ürünleri artıklarının başta kitin olmak üzere çeşitli ürünlerin eldesi şeklinde değerlendirilmesiyle hem ekonomik açıdan kazanç hem de çevre açısından oldukça büyük yarar sağlanmış olmaktadır.

2.8.2. Kitosanın kimyasal yapısı

Bir biyopolimer olan kitin esasen poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-asetamid-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi- $\beta\text{-D-glukopiranoz}$ monomerlerini de içermektedir.

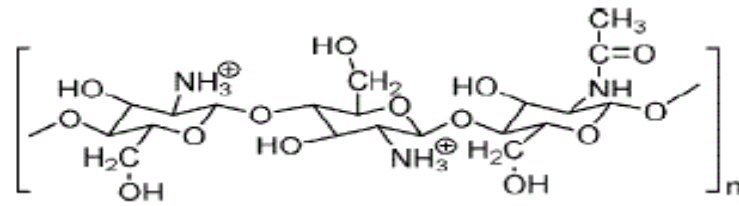


Şekil 2.1. Selüloz (a), kitosan (b) ve kitinin (c) kimyasal yapıları (Demir ve Seventekin, 2009)

Kitosanın kimyasal yapısı ise poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ şeklindedir. Kitin ve kitosan polisakaritleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda, ikinci karbon

atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır.

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6) ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmektedir ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir.



Şekil 2.2. Kitosanın sudaki formu (Demir ve Seventekin, 2009)

2.9. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Parametreler

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; de-asetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renktir.

2.9.1. De-asetilasyon derecesi

Kitin ve kitosan arasındaki farklılığı yapısındaki asetil grupları oluşturmaktadır. “Deasetilasyon Derecesi (DD)” ise kitinin yapısında bulunan amino asetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Uzaklaşma işlemi ile birlikte geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (%60 ve üzeri) sonucu “kitosan” elde edilmektedir. Deasetilasyon derecesi, deniz kabuklularının cinsine ve üretim yöntemine göre %56-99 arasında değişebilmektedir. Kitosanın kitine göre iki büyük avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kitini çözmek için lityum klorür ve

dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözümler kullanılmasına karşın kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır. Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon, yakın-infrared spektroskopisi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı IR spektroskopisi olmasına karşın, IR spektroskopisi sonunda farklı baselinelerin ortaya çıkması nedeniyle yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur.

2.9.2. Molekül ağırlığı

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

2.9.3. Viskozite

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

2.9.4. Çözünürlük

Kitin, çok miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristal yapıda bir polimerdir. Bu nedenle seyreltik asitlerde ve birçok organik çözügede çözünmemektedir. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında bazı çözeltilerde kolayca çözünebilmektedir. Diğer yandan inorganik asitler içerisinde kitosanın çözünürlüğü oldukça düşüktür. Kitosanın çözünmesi amacıyla genellikle asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan çözgen ise asetik asittir. Aynı zamanda kitosanın çözünürlüğünü etkileyen sıcaklık, çözgen konsantrasyonu ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için kitosanın en az %75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir. Asidik ortamda NH₂ grubu -NH₃⁺ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı göstermekte, viskoz çözeltiler oluşturmakta ve zıt yüklü molekül ve yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Ayrıca kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonları, film veya lif oluşumu gibi kullanımları açısından da oldukça önemli bir parametredir.

2.9.5. Renk

Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment, kitin ile kompleks oluşturmaktadır (4-keto ve 3,4,4'-diketo-β-keroten türevleri). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderilmesi işlemi aseton ile ekstraksiyon ve ardından % 0,3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dk işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde, renk giderme işlemi için alternatif olarak; KMnO₄, NaHSO₃, Na₂S₂O₄ veya H₂O₂ gibi kimyasalların da kullanılabileceği ifade edilmektedir.

2.9.6. Kitosanın kullanım alanları

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

Kitosan, medikal tekstiller alanında da oldukça önem kazanmıştır. 1960' ların ortalarından beri Japonya başta olmak üzere pek çok Asya ülkesinde bu konuda çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle yara tedavisinde doku sağlanması için kitosan oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca medikal yapay deri, cerrahi dikiş iplikleri, yapay kan damarları, kontrollü ilaç salımı, kontakt lens yapımı, yara bandı, sargı bezi, kolesterol kontrolü (yağ bağlayıcı), tümör inhibitörü, antifungal, antibakteriyal ve hemostatik etki göstermesi vb. şeklinde sıralanabilmektedir. In-vivo testler, kitosanın insan vücuduna herhangi bir yan etkisi bulunmadığını göstermiştir. Kitosan, tablet olarak kullanılması halinde tükürük veya midede bulunan lipaz enzimi tarafından parçalanabilmektedir. Parçalanma sonucunda amin şekerleri gibi toksik özellikte olmayan ürünler açığa çıkmaktadır.

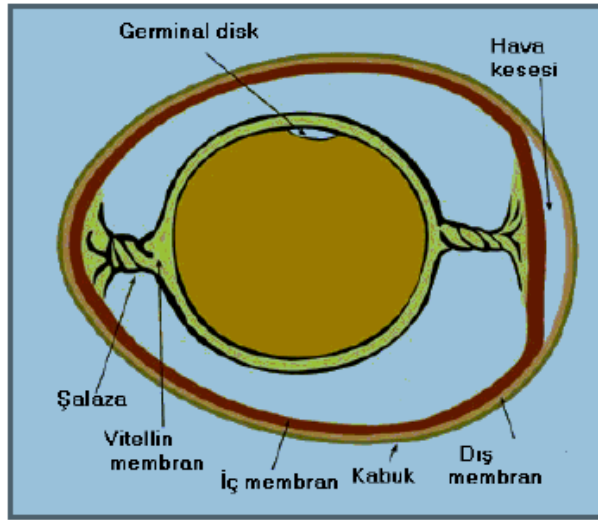
Kitosan diğer yandan kolesterol düşürücü etkiye de sahiptir. Polikasyonik yapısı nedeniyle negatif yüklü lipidler ile etkileşime girerek kolesterolü düşürmektedir. Biyomedikal uygulamalarda kitosan hidrojellerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Hidrojel yapımında en fazla kullanılan çapraz bağlayıcılar, glioksal ve glutaraldehit. Glutaraldehit, kitosanın amin gruplarına imin grubu üzerinden bağlanmaktadır. Bu tip dialdehitler herhangi bir aditif olmadan doğrudan reaksiyon

gerçekleştirebilme özelliğine sahiptir. Ayrıca, çapraz bağlayıcı olarak; dietil squarat, oksalik asit veya genipin de kullanılabilirdiği bilinmektedir. Kovalent bağlı hidrojeller, implantlar veya bandaj yapımında kullanılabilirken; iyonik bağlı hidrojeller özellikle ilaç salınım sistemlerinde uygun kullanım alanı bulmuştur. Kitosan, toksik özellikte olmaması, çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olması ve vücut içerisinde, tamamen zararsız ürünlere (amino şekeri) parçalanmasından ötürü herhangi bir yan etkisi de bulunmamaktadır.

Kitosan, yara iyileşmesini hızlandırmada da oldukça etkin rol oynamaktadır. Başta diyabet hastaları olmak üzere vücuttaki yaraların iyileşme hızı tüm hastalar için büyük önem taşımaktadır. Kitosan heparin (-yükü) ile polielektrolit kompleks oluşturma özelliği sayesinde yara tedavisinde etkin rol oynamaktadır. Heparin, kanın pıhtılaşmasını önleyen (antikoagülan) bir polisakkarittir. Oluşan bu kompleks ve beraberinde hücre büyüme faktörünün de artmasıyla doku gelişimini desteklemektedir (Demir ve Seventekin, 2009).

2.10. Yumurta Kabuğu ve Yumurta Kabuğunun Yapısı

Kabuk, yumurta ağırlığının ortalama %10-12' sini kapsamaktadır. Yumurta kabuğu çok ince olup, yumurta ile dış çevre arasında gaz ve nem alışverişini sağlayan gözenekleri bulundurur (Erol, 1994). Kabuğun üzerinde "kutikula" veya "bloom" adı verilen, görülmeyen, doğal, protein benzeri bir film bulunmaktadır. Bu film, yumurta içine mikrobiyal girişe karşı ilk savunma basamağı olarak düşünülür. İkinci fiziksel engel ise, yumurta kabuğudur. Kabuğun içinde iç ve dış olmak üzere iki tane kabuk membranı vardır. Yumurtanın yapısı Resim 2.1' de gösterilmiştir.



Resim 2.1. Yumurta kabuğunun yapısı (Güngör, 2013)

Yumurta kabuğunun homojen bir yapısı yoktur. Kabuğun iç ve dış olmak üzere başlıca iki tabakası vardır. Dış tabaka daha kalındır ve minerallerin çoğunu barındırır. Kabukta 6.000-8.000 civarında mikroskobik por olarak adlandırılan gözenekler bulunur. Bu gözenekler, kabuk içeriği ile dış atmosfer arasında su buharı ve gaz geçişini sağlar (Güngör, 2013). Ortalama por çapı 9-30 μm arasındadır. Porların büyüklüğü, çoğu mikroorganizmanın geçişine izin verir. Ancak maya hücreleri ve küf miselleri porlardan geçişi zorlayabilir. Kabuk gözenekliliği ve yumurtaların kontaminasyonu arasında direkt bir ilişki vardır. Bunun yanında; kabuk ağırlığı ve kabuk kalınlığı ile mikroorganizmaların kabuk içine geçişi arasında herhangi bir ilişki yoktur. Ancak ince kabukların çatlamaya karşı kalın kabuklardan daha çok eğilimi vardır, dolayısıyla kabuğu çatlamış yumurtalarda bakteri geçişi ve bozulma daha çabuk gerçekleşir. Yumurtlama sırasında olduğu gibi eğer yumurtanın sıcaklığı çevreden daha yüksek ise, mikrobiyal giriş olasılığı oldukça yüksektir. Sıcaklık farkı arttıkça, bulaşma olasılığı da artar. Yumurta içeriği soğudukça büzülür ve kabuğun dışında içinden daha yüksek bir basınç oluşur. Bu basınç farkı, mikroorganizmaları kabuk gözeneklerinden geçmeye zorlar. Ayrıca, yumurtaların yıkanması sırasında veya soğuk bir yumurta ılık ve nemli bir odada tutulduğunda, yumurta kabuğunun nemi yumurtada mikrobiyal bozulma olasılığını artırır (Banwart, 1989).

3. BOYAR MADDE ÇEŞİTLERİ VE BOYAR MADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Çeşitli endüstrilerde atık sularında bulunan toksik etkilerin yayılımının su kaynakları, toprak verimliliği, suda yaşayan organizmalar ve ekosistem bütünlüğü açısından zararlı etkileri vardır. Tekstil endüstrilerindeki en büyük problemlerden biri de renkli maddelerin deşarj edilmesidir. Dünya çapında 7.10^5 ton boya üretildiği tahmin edilmektedir. Bunun sonucunda endüstriyel sektörde en büyük kirlilik oranı tekstil atık sularında bulunmaktadır. Endüstrilerin atık sularında giderilmesi gereken birçok organik ve inorganik kirlilik bulunmaktadır. İnorganik kirliliklere örnek olarak asitler (sülfirik asit), alkaliler (kostik soda), anyonlar (siyanürler), katyonlar (kurşun) verilebilirken organik kirliliklere örnek olarak ise protein, karbonhidrat, yağlar gibi doğal bileşimler ve boya, pestisid, herbisit gibi sentetik kirlilikler verilebilir (Sodhi, 2005; Çınar, 2008).

Kompleksler arasında endüstriyel atık sular ile renklerin çeşitli tipleri ve boya atıkları en baskın olanlarıdır ve tekstil atık sularındaki boya içeriği estetik görünümü bozmaktadır. Biyolojik anlamda sadece toksik ve karsinojik içeriği ile değil aynı zamanda koyu renklerin güneş ışınlarını bloke etmesi ile de fotosentez solunum dengesi bozulmakta olup bu durum ekosistem için sorun olan birkaç neden arasına girmektedir (Bukallah ve ark., 2007; Van Loon ve Duffy, 2011; Moreno-Virgen ve ark., 2012; Priya ve Selvan, 2014).

3.1. Boya ve Boyar Madde

Boya, cisimlerin yüzeyine dekoratiflik, aydınlatma ve koruyucu özellik sağlamak için kullanılan ve sürüldüğünde sert ve ince bir tabaka oluşturan, ana maddeleri organik, metalik veya esaslı pigment, bağlayıcı ve incelticilerden meydana gelmiş, renkli bir sıvı bileşimidir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş maddelerdir. Boyanan yüzey örtücü bir tabaka ile kaplanır ki bu işlem gerçekte bir boyama olmayıp sadece uygulanan yüzeyin kapatıcı bir kat ile örtülmesi işlemidir. Tarihte boya kullanımını indigo adı verilen mavi renkli bir boya ile Mısır' da ilk insanlar tarafından

kullanılmaya başlanmıştır. Boya ve boyacılık tekniği 1850' li yıllara kadar büyük bir gelişme gösterememiş olmakla birlikte renklerin kalıcılığında büyük etkisi olan krom tuzlarının bu sanayiye girmesiyle birlikte yeni bir çığır açılmış ve hızlı bir gelişme gözlenmiştir.

Boyar maddeler ise cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelerdir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar madde ile yapılan renklendirme genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde uygulanır. Ayrıca bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir (Mercimek 2007; Kenar, 2014).

3.2. Boyar Madde Çeşitleri

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000' in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta olup yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Boyar madde molekülleri, aromatik yapılar gibi, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) adsorbe eden ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunmasını sağlayan kromojen gruplarını içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılmaktadırlar. Bu gruplar bir ya da birden çok bağ içermektedirler. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Azo (-N=N-) sınıfı en yaygın kromofor grubu olarak üretilen boyaların % 80-90' nını oluşturan sınıftır. Ayrıca boya molekülünde oksokrom kısım da bulunmaktadır. Oksokrom grubu, moleküle elektrolitik çözünme özelliği ve boya molekülünün tuz meydana getirmesini sağlar. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, ancak gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz. Boyanın asidik veya bazik olduğunu belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR_2^+$, $-NH_2^+$, NH^+ , $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve Cl^- gösterilebilir.

Boyar maddeler; çözünlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılır. Genel bir sınıflandırma yapmak gerekirse boyar maddeler üç grupta incelenebilir

1. Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
2. Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
3. İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

Bu boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri dikkate alınacak olunursa, en çok kullanılan boyar maddeler azo-reaktif boyar maddelerdir. Çünkü %20-30'luk market payı vardır. Kullanılan bu boyar maddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında doğaya karışmaktadır.

3.2.1. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

1. Bazik Boyar Maddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklindedirler ve katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyar maddeleri kağıtlarda, poliakrilonitril, modifiye naylon, modifiye polyester ve bazı tıp alanlarında da kullanılabilirler.

2. Asit Boyar Maddeler: O^- , SO_3^- , COO^- gibi oksokrom grupları içerirler. Asit boyar maddeler Na^+ , K^+ , Ca^+ , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek, naylon, modifiye akrilik, yiyecek, kozmetik vb. alanlarında kullanılırlar. Genellikle suda çözünebilirler.

3. Direkt Boyar Maddeler: Bu tür boyar maddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilir bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ

meydana getirmeksizin depo edilirler. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar.

4. Dispers Boyar Maddeler: Genellikle amino, azo, antrakinin, nitro ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

5. Reaktif Boyar Maddeler: Genellikle koton ve diğer selülozlarda kullanılırlar. Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerler ve kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle $69-221 \text{ g mol}^{-1}$ dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun $-OH$, poliamidin $-NH_2$, protein esaslı liflerin $-NH_2$, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar (Mercimek, 2007; Gupta ve Suhas, 2009).

3.3. Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Atık sular kimyasal yapılara ve farklılığa sahiptir. Bunun nedeni kullanılan liflerin, boyar maddelerin üretim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasıdır. Bundan dolayı atık sular bilindik atık su arıtım tesisleri ile yeterli derecede arıtılamamaktadır.

3.3.1. Ozonifikasyon

Tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal yöntemlerden birisi de oksidasyon yöntemidir. Suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi ozonlama ile giderilebilir. Ancak ham tekstil atık suyunda ozonlama yeterince verimli olmadığından dolayı son uygulama olarak veya en azından kimyasal koagülasyonu takiben kullanımı daha verimli olur. Boyar maddelerin ozon tarafından parçalama ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur. Pek çok boyar madde kükürt klorür ve klor içeriğinden dolayı parçalanma ürünleri oldukça toksik olabilmektedir. Çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi arıtım tesisi için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır (Mercimek, 2007).

3.3.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntem boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan arıtılmasını sağlayan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir. Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan geri dönüşümü ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodializ örnek verilebilir. Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır.

3.3.3. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Asidik boyaların gideriminde kullanılan bu yöntem alüminyum ya da demir bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması temeline dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendiliğinden çökebileceği gibi ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle

elde edilen çökelmeden daha iyi bir çökelme verimi sağlanabilir. Bu teknoloji renk, KOI, toplam organik karbon, askıdaki katı madde ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmakla birlikte elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olması gibi dezavantajları görülmektedir (Dağdelen, 2012).

3.3.4. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme (Koagülasyon) yöntemi

Bu yöntemde flokleştirme ve çökelme kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. En çok kullanılan kimyasallar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, Mg ve kireç sayılabilir. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasallarla arıtılmasını güçleştirmektedir. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıftır veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyalarda ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanamamaktadır (Mıdık, 2011).

3.3.5. Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O 'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Mercimek, 2007).

3.3.6. Kimyasal arıtma yöntemleri

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu için klor, klordioksit, hidrojen peroksit ve azot kullanılır. Klorla yapılan renk giderim çalışmalarında sodyum hipoklorit kullanılarak boya molekülünün amino grubuna etki edilir ve azo bağının kırılarak parçalanması sağlanır. Bu metot asit ve direkt boyalar için etkili sonuçlar vermektedir.

Klordioksit (ClO_2) klordan daha az etkili olup reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddelerin parçalanmasında çok etkilidir. Hidrojen peroksit (H_2O_2) asidik ortamda demir ve fenton reaktifini oluşturmaktadır. Burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyar maddenin rengini gidermektedir. Pek çok boyar maddenin gideriminde kullanılan fenton yöntemi oldukça yüksek bir maliyete sahiptir. Kimyasal oksidasyon yöntemi etkili bir yöntem olmakla birlikte yüksek maliyelidir ve KMnO_4 gibi oksitler kullanıldığından çevreye zarar vermektedir (Luque, 2011). Kimyasal arıtma yöntemlerinin KOI, renk ve toksisite giderimi gibi avantajlarının yanı sıra proses floklaşma işlemi içerdiği için atık sudaki kirleticilerin çamura transfer olması ve bunun sonucu çamur problemi oluşması gibi dezavantajları da vardır (Mıdık, 2011).

3.3.7. Biyosorpsiyon

Organik kirleticiler ile boya veya ağır metal gibi inorganik kirleticilerin biyolojik materyal kullanılarak sıvı ortamdan uzaklaştırılması yöntemine biyosorpsiyon denir. Biyolojik materyal olarak bakteri, mantar ya da alglerden elde edilen ölü ya da canlı mikrobiyal biyokütle kullanılmaktadır (Gül, 2010).

3.3.8. Adsorpsiyon

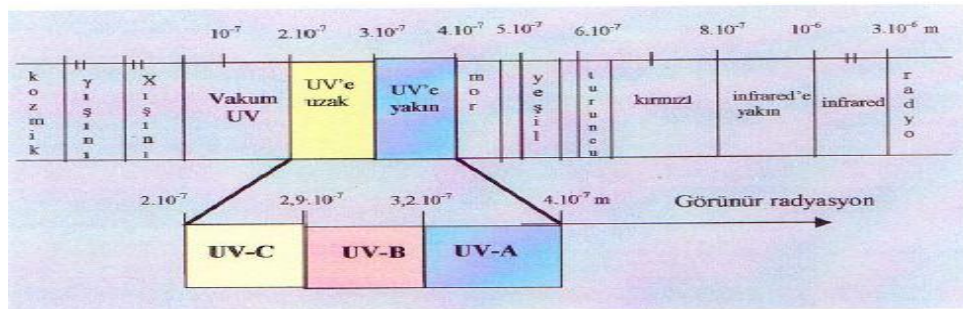
Adsorpsiyon teknikleri bilindik metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi; boya/solvent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Aktif karbon granül veya toz halinde kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilerek arıtım gerçekleştirilir. Ancak aktif karbon pahalı bir adsorbandır. Adsorpsiyon yönteminin en önemli avantajlarından birisi de doğal ve düşük maliyetli adsorbanların kullanımına olanak vermesidir. Tekstil atık sularının

renğinin gideriminde doğal adsorban olarak silika, kil, kaolin, Şeker kamıŐı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, kitosan gibi birçok adsorban kullanılmaktadır. Doğal adsorbanların yüksek etkili boya giderimi son yıllarda adsorpsiyon yöntemini oldukça önemli hale getirmiŐtir (Dağdelen, 2012).

4. UV ve GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopisi denir. Işımanın madde (atom veya moleküller) tarafından soğurulması olayına absorpsiyon (soğurma) ve yayılması olayına ise emisyon (yayınma) spektroskopisi adı verilmektedir. Elektromagnetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne vb. bağlı olduğundan spektroskopik yöntemler organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır.

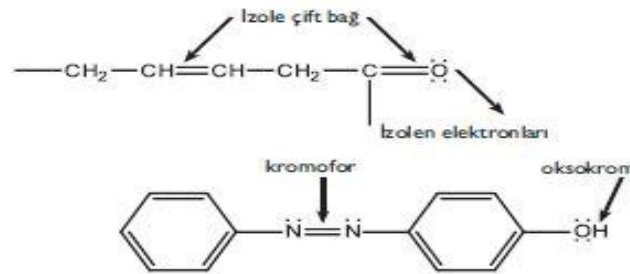
UV ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve Görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesinde uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir. 400-800 nm bölgesi ise görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, Elektronik spektroskopisi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde havada soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışımının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir ki bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir. Diğer taraftan 300 nm' nin altında camda soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımını soğururlar. Ayrıca elektronik spektroskopisi, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir (Erdik, 2008).



Şekil 4.1. Ultraviyole ışın tipleri (Karacan, 2004)

4.1. UV ve Görünür Bölgede Absorpsiyon Türleri

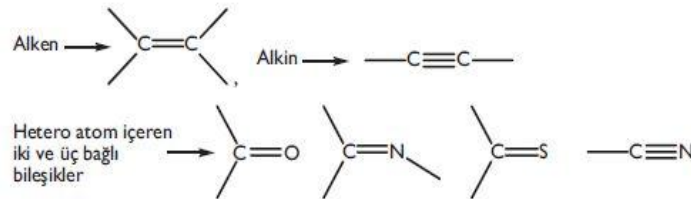
Ultraviyole ve görünür bölgedeki absorpsiyon türlerini izole kavramlar için açıklarsak, izole sistem, kromofor ve oksokrom kavramlarını bilmemiz gerekir. İki çift bağ arasında en az iki tek bağ var ise böyle sistemlere izole sistemler denir. Kromoforun çevresinde başka kromofor bulunmaması durumuna ise izole kromofor adı verilir. Ayrıca absorpsiyon yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor, kromofor absorpsiyonun dalga boyunu veya şiddetini değiştiren sübstitüentlere ise oksokrom adı verilir (Ersöz, 2010).



Şekil 4.2. İzole çift bağ, kromofor ve oksokrom grupları (Ersöz, 2010)

4.1.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu

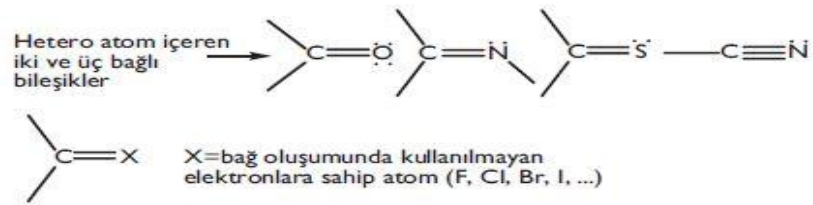
Doymamış bileşiklerin yapısında yer alan π bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur. Absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak 200 nm-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu bölge UV ve görünür bölgeye karşılık gelmektedir (Ersöz, 2010).



Şekil 4.3. $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010)

4.1.2. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu

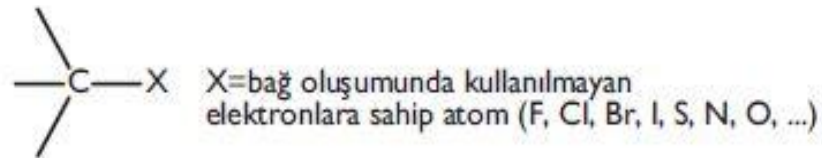
Doymamış bileşiklerin bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarda yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyon türüdür. Absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak 200 nm -700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu bölge UV ve görünür bölgeye karşılık gelmektedir (Ersöz, 2010).



Şekil 4.4. $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010)

4.1.3. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu

Doymuş bileşiklerin bağ oluşumunda kullanılmayan elektronlara sahip heteroatomlu yapılarda yer alan n elektronları ile gerçekleşen absorpsiyon türüdür. Absorpsiyonlar molekülün yapısına bağlı olarak 150 nm - 250 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Bu bölge uzak UV ve UV bölgeye karşılık gelmektedir (Ersöz, 2010).



Şekil 4.5. $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu yapan bazı gruplar (Ersöz, 2010)

4.1.4. $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonu

Doymuş bileşiklerde yani alkanlarda C-C ve C-H arasındaki σ^* bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur. Bu tür absorpsiyonlar 180 nm dalga boyunun altında yani yüksek enerji bölgesinde gerçekleşir. Bu bölge uzak ultraviyole bölgesine karşılık gelir. Bu absorpsiyon türü Ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon vermezler. Ayrıca doymuş hidrokarbonlar Ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapmazlar (Ersöz, 2010).

4.1.5. $\pi \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonları

Bileşiğin yapısında doymuş ve doymamış bağ içeren bileşiklerin elektronları ile gerçekleşen absorpsiyondur. Absorpsiyonlar 130-180 nm dalga boyunda gerçekleşmektedir. Bu bölge uzak Ultraviyole bölgesine karşılık gelmektedir. Bu absorpsiyon türü Ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon vermezler (Ersöz, 2010).

4.2. Absorpsiyonu Değiştiren Etmenler

Absorpsiyonu değiştiren iki tür etki vardır. Bunlardan biri molekül içi etkiler diğeri ise molekül dışı etkilerdir. Molekül içi etkiler, molekülün kimyasal yapısından kaynaklanan etkilerdir. Genellikle spektrumun absorpsiyonunun ve şiddetinin değişmesine neden olur. Bu etkiler; konjugasyon etkisi, konformasyon, geometrik izomerizm, sterik engellilik, toplanabilirlik kuralı, rezonans etkisi ve indüktif etki olarak sıralanabilir. Molekül dışı etkiler ise spektrumun alındığı koşullara bağlı olarak spektrumun absorbansını ve şiddetini değiştirir. Sıcaklık ve çözücü bu etkiler arasındadır (Ersöz, 2010).

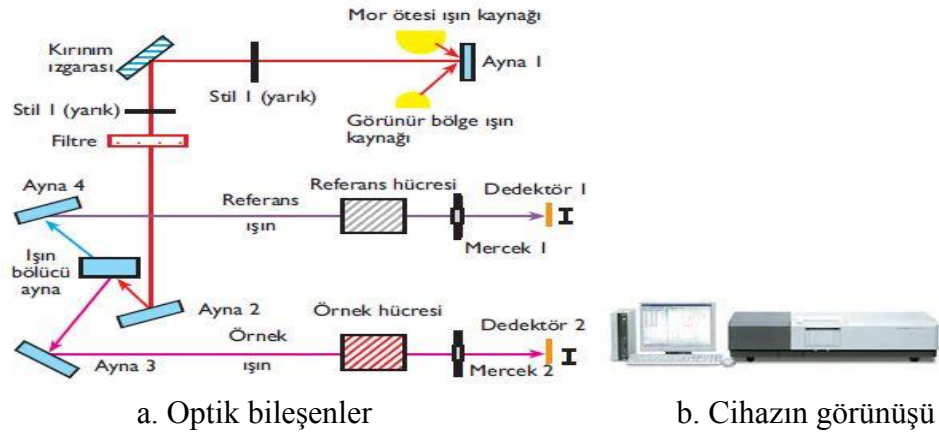
4.3. UV ve Görünür Bölge Spektrometre Cihazı

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A)

ölçümüne dayanmaktadır. Bu absorpsiyon daha çok moleküldeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanınmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin tayininde kullanılır. UV-VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. UV/GB bölgesindeki geçişler;

- π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)' dir.

Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar ise; bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar) ve oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)' dir. (Bingöl, 2009).



Şekil 4.6. Ultraviyole ve görünür bölge spektrometre cihazı (Ersöz, 2010)

4.3.1. Spektrofotometrenin bileşenleri

Işıma kaynağı: Ultraviyole ve görünür bölgede iki tür ışık kaynağı kullanılır. Döteryum lambası 185 nm ile 390 nm aralığında tarama yapar. Tungsten lambası ise

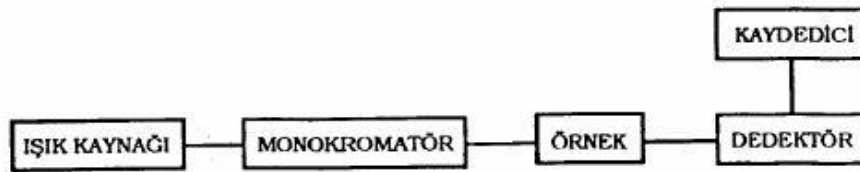
350 nm ile 800 nm aralığında tarama yapar. Cihaz tarama yaparken lambalar otomatik olarak değişir.

Monokromatör: Kuvarstan yapılmış prizma veya kırınım ızgarası kullanılır.

Dedektör: Fotoelektrik tüp veya fotoçoğaltıcı tüp kullanılır (Ersöz, 2010).

4.3.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler

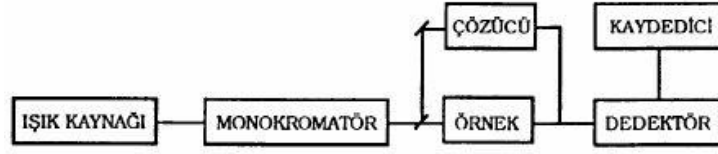
En basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür. Bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir.



Şekil 4.7. Tek ışık yollu spektrofotometre (Anonim, 2015b)

4.3.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler

Her dalga boyunda "sıfır" ve özellikle "yüz" ayarlarının yapılması, oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Spektrofotometrede, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işleme gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir (Anonim, 2015b).



Şekil 4.8. Çift ışık yollu spektrofotometre (Anonim, 2015b)

4.4. Spektrum Alma Tekniği

Ultraviyole ve görünür bölge spektrometre cihazı ile çalışırken ışık yoluna koyulacak her malzeme mutlaka kuvarstan yapılmış olmalıdır. Numune hücreler Resim 4.1. içine konularak cihaza yerleştirilir ve ölçüm alınır. Sıvılar için özel olarak üretilmiş madde miktarı ve ışık yolu farklı hücreler için kullanılır. Gazlar için yine özel olarak üretilmiş gaz hücreleri kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölge spektrometresinde kullanılacak numune hücrelerinin her ikisi de birbirinin aynısı olmalıdır. Işık yolunda farklı özellikteki iki hücre asla kullanılmamalıdır. Çizik ve yıpranmış hücreler kullanılmamalıdır. Cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra hücreler değiştirilmemelidir. Çalışma esnasında referans hücresi her seferinde referans hücresi olarak ve örnek hücresi de her seferinde örnek hücresi olarak kullanılmalıdır. Hücrenin ışık yolu yüzeyi ellenmemeli ve silmek için özel mercek temizliği için yapılmış kağıt kullanılmalıdır. Ayrıca hücrelerin doldurma ve boşaltma işlemi dökülerek değil mutlaka pipet veya şırınga yardımıyla yapılmalıdır. Kullanılan hücreler deterjan çözeltisi, su veya etanol ile temizlenmelidir.



Resim 4.1. Hücre çeşitleri (Ersöz, 2010)

Absorplama alanları aynı ve spektrumu alınacak maddeyi çözen iki maddeden polar olmayı tercih edilmelidir. Çünkü polar çözücülerde spektrumun incelikleri genellikle kaybolur. Numune spektrumu alınırken tüm malzemeler temiz, çözücüler ise spektroskopik saflıkta olmalıdır. Çözücü seçimi yapılırken analizi yapılacak madde ile reaksiyona girmeyen ve analizi yapılacak madde ile aynı bölgede soğurma vermeyen çözücü seçilmelidir. Ultraviyole ve görünür bölge spektrometre cihazı ile çalışırken kullanılacak çözücülere örnek olarak su, hekzan, siklohekzan, nitrometan, benzonitril, ksilen, diklormetan, karbontetraklorür, dioksan, etanol, metanol, n-bütanol, dodekan, dekalin vb. verilebilir. Spektrumun Lambert-Beer kanununa uygun olması için analizi yapılacak maddenin yaklaşık 1.10^{-4} molarlık çözeltisi ile çalışılmalıdır. Ancak daha da önemlisi analizi yapılacak maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyon değeri 0,8 ile 0,1 arasında olmalıdır (Gündüz, 2007; Ersöz, 2010).

4.5. UV ve Görünür Bölge Spektrum Uygulama Alanları

UV ve görünür bölge spektroskopisi ile yapı analizi çok sınırlı düzeyde yapılmaktadır. Bunun nedeni absorpsiyon piklerinin ve minimumlarının çok az olmasıdır. UV ve görünür bölge spektroskopisinin kullanım alanı kantitatif analizlerde daha fazladır.

4.5.1 Kalitatif analiz

Özellikle organik bir bileşiğin ultraviyole ve görünür bölge spektrumu ile tek başına yapı analizi mümkün değildir. Fakat yapı hakkında bazı genel bilgiler elde edilebilir. Maksimum dalga boyu 130 nm-180 nm arasında bir dalga boyu arasında bir bant varsa muhtemelen $\pi \rightarrow \sigma^*$ ve $\sigma \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonuna aittir. Maksimum dalga boyu 180 nm dalga boyunun altında bir bant varsa muhtemelen $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonuna aittir. Bu absorpsiyon C-C ve C-H arasındaki σ bağlarındaki elektronlar ile gerçekleşen absorpsiyondur ve muhtemelen doymuş bileşiklerin yani alkanların varlığını gösterir. Maksimum dalga boyu 150 nm-250 nm aralığında bir bant varsa $n \rightarrow \sigma^*$ absorpsiyonuna aittir. Madde renkli ise görünür bölgede absorpsiyon yapar bu da

bileşimin konjuge çiftli bağlar içerdiğini, çok halkalı bir aromatik sistem olduğunu veya nitro, azo, nitrozo gibi grupların var olduğunu düşündürür.

4.5.2 Kantitatif analiz

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi hem organik hem de inorganik sistemlerde uygulanabilirliği ile yaygın olarak kantitatif analizde kullanılmaktadır. Kantitatif analizlerin temelinde Lambert-Beer yasasında bahsedilen derişimler ile absorpsiyon ilişkisi incelenmiştir.

4.5.2.1 Lambert-Beer Yasası

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltildeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltilde bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplanması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı yani derişim ile doğru orantılıdır;

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A \quad (4.1)$$

A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte derişim C , mol L^{-1} , örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ϵ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L (mol cm)^{-1} dir; A ise absorbans adını alır. A' ya optik yoğunluk veya sönüm adları verilir. Derişimin $g \text{ L}^{-1}$ olarak kullanılması halinde A' yı C' ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L (g cm)^{-1} olarak verilir; a , sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır;

$$A = abc \quad (4.2)$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik, T, adı verilir:

$$I/I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (4.3)$$

A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \quad (4.4)$$

şeklindedir ve %T yüzde geçirgenlik adını alır.

Beer yasasının formülle gösterimi ise;

$$\log(P_0/P) = \epsilon bc = A \quad (4.5)$$

şeklindedir (Anonim, 2015a).

5. MATERYAL ve METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Adsorbannın hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kitosan biyopolimeri Sigma-Aldrich firmasından, yumurta kabukları ise yerel bir marketten temin edilmiştir. 150 μ m tanecik boyutuna getirilen yumurta kabuğu ile kitosan 1:1 (g/g) oranında karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışım 60 mL %5' lik CH₃COOH içerisinde homojen bir karışım haline getirilmiştir. Homojen karışım, 500 mL 0,5 M NaOH çözeltisi içerisinde şırınga yardımıyla damla damla damlatılmıştır. Oluşan boncuklar (beads) süzülüp nötral hale gelene kadar birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra boncuklar 50°C sıcaklıkta 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) öğütücü ile 150 μ tanecik boyutuna gelecek şekilde öğütülmüştür. 1:1 yumurta kabuğu-kitosan (g/g) oranındaki karışım için 75 mL ve 100 mL CH₃COOH çözeltileri ile aynı işlemler yapılarak adsorbanlar hazırlanmıştır (Wan Ngah ve Kamari, 2005).

1,5:1 yumurta kabuğu/kitosan (g/g) birleşme oranındaki karışım için de değişen asetik asit miktarları ile (60, 75 ve 100 mL CH₃COOH) adsorbanlar hazırlanmıştır.



Resim 5.1.a Boncukların oluşumu



Resim 5.1.b Adsorbannın süzülmesi

5.1.2. Boya çözeltilerinin hazırlanması

Hazırlanan adsorbanlar ile tekstil endüstrisinde kullanılan Brilliant Blue R (BBR) boyar maddesi ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan boyar madde Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. BBR boyar maddesinin 500 mg L^{-1} derişimlerinde stok çözeltileri hazırlanmış ve çalışmalarda kullanılan çözeltiler stok çözeltiden seyreltilerek kullanılmıştır.

5.1.3. 0,1 M Hidroklorik asit çözeltisi

1 M ve 0,1 M derişimlerdeki HCl çözeltileri Sigma Aldrich firmasından alınan % 37' lik derişik HCl çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

5.1.4. 0,1 M Sodyum hidroksit çözeltisi

Çözelti pH' larının ayarlanması için kullanılan 1 M ve 0,1 M derişimlerdeki NaOH çözeltileri Sigma Aldrich firmasından alınan katı NaOH' den hazırlanmıştır.

5.1.5. Kullanılan cihazlar

5.1.5.1. pH metre

Yapılan çalışmalarda çözeltilerdeki pH değerlerinin ölçülmesi için Mettler Toledo (Seven Compact) model pH metre kullanılmıştır.

5.1.5.2. Analitik terazi

Kullanılan kimyasalların ve adsorbanların tartımları Mettler Toledo (New Classic MF) ML54/01 model analitik terazide alınmıştır.

5.1.5.3. Etüv

Çalışmada kullanılan adsorbanların kurutulmasında Memmert U110 model marka etüv kullanılmıştır.

5.1.5.4. Deiyonize su cihazı

Çalışmalar boyunca kullanılan suyun elde edilmesinde Human Corporation Zeener Power 1 model saf su cihazı kullanılmıştır.

5.1.5.5. Peristaltik pompa

Çalışmada değiştirilebilen akış hızına sahip sekiz kanallı ISMATEC (ICP) ISM931C model peristaltik pompa kullanılmıştır.

5.1.5.6. UV spektrofotometresi

Çalışmalarda kullanılan boyaların konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılmıştır.

5.1.5.7. Santrifüj cihazı

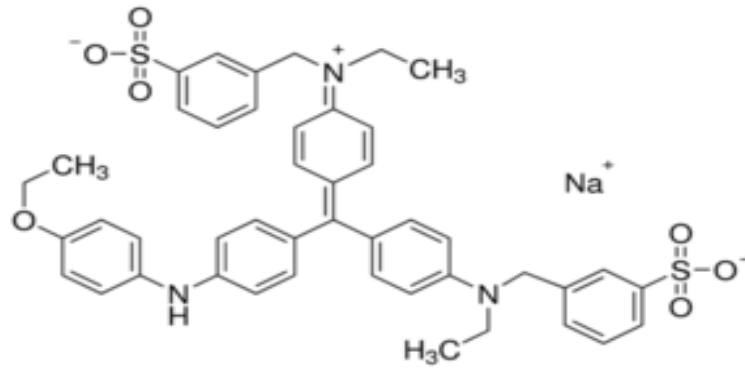
Çalışmada katı maddelerin çöktürülmesi amacıyla Nüve NF400 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

5.1.5.8. Sonikatör cihazı

Boyar madde çözeltilerinin tamamen çözünmesi amacıyla Wise clean WUC-A03H marka sonikatör kullanılmıştır.

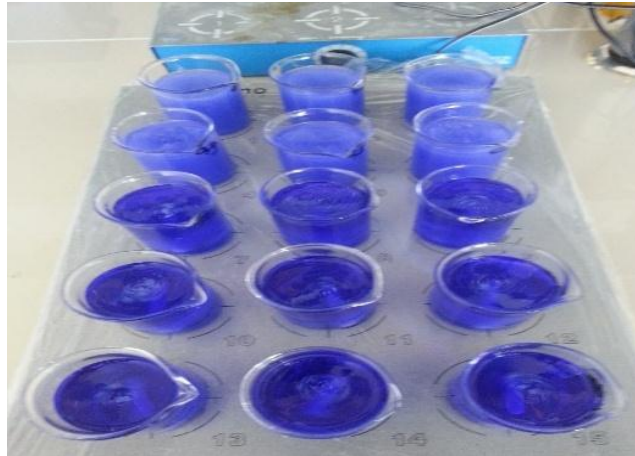
5.1.6. Brilliant Blue R boyar maddesi

Brilliant Blue R boyar maddesi asidik bir boyar madde olup diğerk isimleri Acid Blue 83, Coomassie Brillant Blue R, Brilliant İndocyanin 6B, Acid Cyanine 6B, Solar Cyanine 6B' dir. BBR boyar maddesinin molekül formülü ise $C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$ şeklinde olup molekül ağırlığı ise $825,96652 \text{ g mol}^{-1}$ dir (Anonim, 2015a).



Şekil 5.1. Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Yapısı (Anonim, 2015a)

5.2. Kesikli Sistemde BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu



Resim 5.2. Kesikli sistemde boyar madde adsorpsiyonu

5.2.1. Uygun adsorban ve boyar madde seçimi

Hazırlanan 6 farklı adsorban ile BBR boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla stok boya çözeltisinden seyreltilerek 25 mg L^{-1} derişiminde çözeltiler hazırlanmış, boyar maddenin orjinal pH' ında ve $\text{pH} \cong 2$ ' de adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. 50 mL hacmindeki boya çözeltilerine 0,1 g adsorban ilave edilerek 200 rpm de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti 3000 rpm de 3 dakika santrifüjlenerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış ve süzüntüdeki boyar madde konsantrasyonu UV spektrofotometrede 586 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

Her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi denklemini Eş.5.1.' de verilen denklemlerle hesaplanmıştır;

$$q_d = (C_0 - C_d) \cdot V/m \quad (5.1)$$

Burada;

q_d : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

C_0 : Başlangıç adsorbat derişimi (mg L^{-1})

C_d : Dengede adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

V : Kullanılan çözelti hacmi (L)

m : Kullanılan adsorban miktarı (g)

Hazırlanan 6 farklı adsorban ve BBR boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

5.2.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine BBR adsorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi

Çalışmada incelenen adsorbatın, seçilen adsorban ile adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine; pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç adsorbat derişimi, sıcaklık, iyonik şiddetin etkisi ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü kesikli sistemde incelenmiştir. Ayrıca optimum koşullarda gerçek atık su ile kesikli sistemde adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

5.2.2.1. pH etkisi

Adsorpsiyona çözeltinin pH'ının etkisini incelemek için pH 1-10 aralığında çalışılmıştır. Adsorbatın derişimi 25 mg L^{-1} olarak seçilmiştir. 50 ml'lik boya çözeltisine 0,1 g adsorban ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 200 rpm' de 1 saat karıştırılmıştır. Karışım 3000 rpm' de 3 dk santrifüjlenerek sıvı fazda UV spektrofotometrik yöntemle boya tayinleri yapılmıştır.

5.2.2.2. Adsorban miktarının etkisi

Boya adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisini belirlemek için $0,2-8 \text{ g L}^{-1}$ adsorban derişimleri arasında çalışılmıştır. Optimum pH değerlerine ayarlanan adsorbat çözeltilerine farklı miktarlarda adsorban ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda karışmıştır. Sonra santrifüj işlemi yapılarak katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda UV spektroskopik yöntemle boya tayini yapılmıştır.

5.2.2.3. Karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi

Adsorban üzerine boyar maddenin adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla optimum pH' da 50 mL adsorbat çözeltisi ile optimum miktarda adsorban 3 farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) 5-90 dk zaman aralığında temas ettirilmiştir. Daha sonra çözelti 3000 rpm' de 3 dk santrifüjlenerek katı ve sıvı faz

birbirinden ayrılmış ve sıvı fazda boya tayinleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen veriler bazı kinetik modeller ile değerlendirilmiştir.

5.2.2.4. Başlangıç adsorbat derişimi ve sıcaklığın etkisi

Adsorbat derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için, farklı derişimlerde ($10-100 \text{ mg L}^{-1}$) boya çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltilinin pH' sı optimum pH' a ayarlanıp optimum adsorban miktarı ile optimum temas süresinde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 25, 35 ve 45 °C sıcaklıkları için yapılmıştır. Karışım santrifüjlendikten sonra sıvı fazda boya tayini yapılmıştır. Elde edilen denge verileri izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

5.2.2.5. Tuz etkisi

Atık sular yüksek derişimlerde tuz içerebilmektedir. Bu nedenle incelenen adsorbanın gerçek atık su koşullarını etkileyebilecek önemli bir faktör olduğu düşünülerek, tuz derişiminin boya adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. 0,02-0,5 M derişim aralığında NaCl içeren adsorbat çözeltileri ile belirlenen optimum koşullarda adsorban ile sıvı fazda boya tayini yapılmıştır.

5.2.2.6. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Optimum çözeltili pH' ında 25 mg L^{-1} BBR boyar maddesi ile adsorban kesikli sistemde optimum temas süresinde karıştırılarak adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra katı ve sıvı kısım birbirinden ayrılıp katı kısım birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon işlemi için yıkama işlemi yapılan katı kısım ile 50 mL 0,1 M derişimindeki NaOH çözeltilisi 1 saat süre ile temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün 7 kez tekrarlanmasında aynı işlemler devam ettirilmiştir.

5.2.2.7. Gerçek atık su uygulaması

Kesikli sistemde yumurta kabuğu kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) üzerine BBR boyar maddesinin adsorpsiyonunun incelenmesinde gerçek atık su numunesi ile çalışılmıştır. Bu amaçla 25 mg L^{-1} BBR boyar maddesi içeren atık su çözeltisi ($\text{pH}=2$) 2 g L^{-1} adsorban ile 200 rpm ' de 1 saat süreyle temas ettirilmiştir.

5.3. Sürekli Sistemde BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu

YKKMÜ üzerine BBR adsorpsiyonu için sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cam kolonların içerisine cam pamuğu ile destek yapılmış ve üzerine adsorban konulmuştur. Daha sonra cam pamuğu ile adsorban kolon içerisine sabitlenmiştir. Çözelti akışını sağlamak için peristaltik pompa kullanılmıştır. Sürekli sistemde adsorpsiyon kapasitesine akış hızı ve adsorban miktarının etkisi incelenmiştir. Ayrıca gerçek atık suyun giderim çalışması (sürekli sistemde) araştırılmıştır.



Resim 5.3. Sürekli sistemde BBR adsorpsiyon çalışması

5.3.1 Akış hızının etkisi

Akış hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek için cam kolonlar 0,1 g'lık adsorbanlar ile doldurulmuştur. 50 mL boya çözeltisi (pH=2) 0,5-4 ml dk⁻¹ akış hızı aralığında bir peristaltik pompa ile kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltilerin UV spektroskopisi cihazı ile kantitatif tayinleri yapılmış ve en uygun akış hızı belirlenmiştir.

5.3.2. Adsorban miktarının etkisi

Kolona doldurulan adsorban miktarı 0,2-3 g L⁻¹ aralığında değiştirilerek boya üzerine adsorban miktarının etkisi sürekli sistemde incelenmiştir. Bu amaçla en uygun adsorban miktarının belirlenmesi için boya çözeltisi optimum akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolondan çıkan çözeltilerde UV spektrofotometrik yöntemle kantitatif boya tayini yapılmıştır.

5.3.3. Gerçek atık su uygulaması

Sürekli sistemde yumurta kabuğu kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) ile adsorbanın BBR boyar maddesinin fabrika koşullarında giderilebilirliğinin incelenmesi amacıyla yerel bir fabrikadan alınan atık su ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla atık su ile hazırlanan 25 mg L⁻¹ derişiminde boya çözeltisi ile optimum şartlarda adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Uygun Adsorban Seçimi

Çalışmalarda kullanılacak olan adsorbanın belirlenmesi için; yumurta kabuğu ile kitosan modifiye edilerek, çözeltilerin orijinal pH' ı ($\cong 8$) ve pH=2' de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 6.1' de modifiye adsorbanlar için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.1. Modifiye adsorbanlar üzerine BBR adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasiteleri

ADSORBAN	q (mg g ⁻¹) Orjinal pH	q (mg g ⁻¹) pH=2
1g kitosan+1g yumurta kabuğu unu (60 mL CH ₃ COOH)	6,278	4,944
1g kitosan+1,5g yumurta kabuğu unu (60 mL CH ₃ COOH)	5,710	5,282
1g kitosan+1g yumurta kabuğu unu (75 mL CH ₃ COOH)	6,221	4,996
1g kitosan+1,5g yumurta kabuğu unu (75 mL CH ₃ COOH)	6,361	11,468
1g kitosan+1g yumurta kabuğu unu (100 mL CH ₃ COOH)	5,704	5,364
1g kitosan+1,5g yumurta kabuğu unu (100 mL CH ₃ COOH)	3,809	5,069

Çalışmalarda yumurta kabuğunun ununu modifiye etmek amacıyla doğal bir biyopolimer olan kitosan kullanılmıştır. Bunun nedeni kitosanın biyolojik olarak parçalanabilmesi, toksik olmamasıdır. Ayrıca hidrofilik karakterli, doğrusal zincirli yapısı, çeşitli bileşikleri adsorplama kapasitesi ve katyonik özellikteki yapısı gibi

fizikokimyasal özellikleri ile dikkat çeken kitosan bol miktarda bulunan bir polisakkarittir. Bu özellikleri kitosanı boya gideriminde kullanılmak üzere başlıca neden olarak göstermektedir (Perju ve Dragan, 2010).

Çalışmalarda kitosan ile birlikte doğal bir adsorban olarak yumurta kabuğu kullanılmıştır. Yumurta kabuğunun membranlarının fonksiyonel gruplarında amin ve amid grupları vardır. Ayrıca yumurta kabuğunun geniş porlu yüzeyi ve porlu yapısı adsorban olarak seçilmesine en büyük nedenlerinden biridir (Ngadi ve Jusoh, 2013; Elwakeel ve Yousif, 2010).

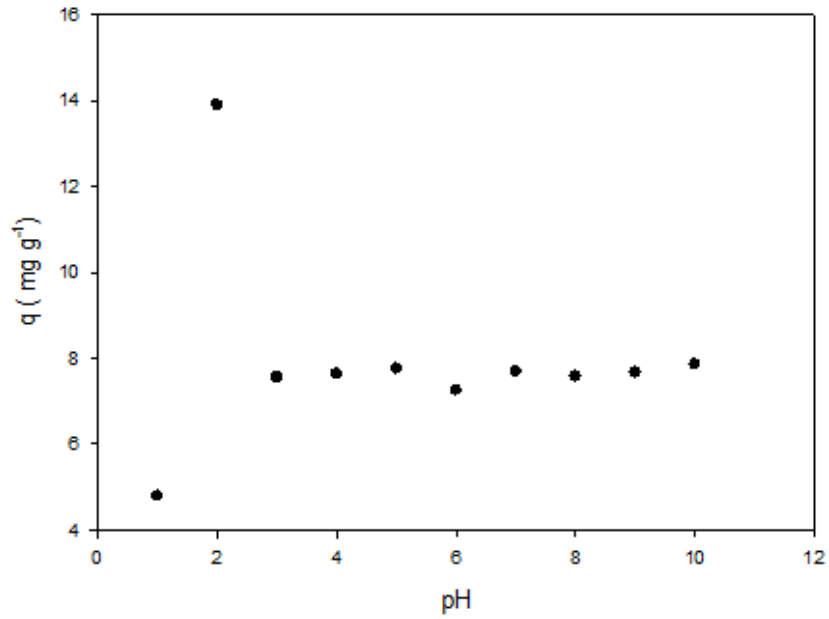
Çizelge 6.1' de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 75 mL asetik asit ile hazırlanan 1 g kitosan ile 1,5 g yumurta kabuğu birleşme oranındaki yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKKMÜ) ile elde edilmiştir. Bu nedenle bu modifiye ürünü tüm çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

6.2. Kesikli Sistemde Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü (YKKMÜ) ile BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu

YKKMÜ üzerine BBR adsorpsiyonu çalışmasında en yüksek giderimi sağlamak için kesikli sistemde; pH, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon kinetik modeli ile Langmuir izoterm model, Freundlich izoterm model ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

6.2.1. pH' ın etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH' sıdır. Şekil 6.1' de boya çözeltilisinin farklı pH değerlerine karşılık BBR adsorpsiyon kapasitesi değerleri görülmektedir.



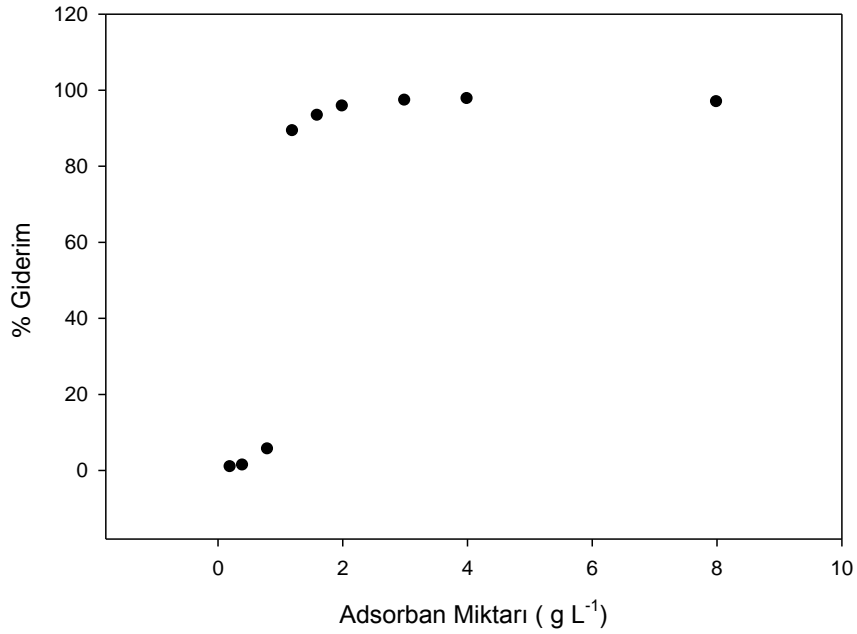
Şekil 6.1. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna pH etkisi

Şekilden görüldüğü gibi yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürününün adsorpsiyon kapasitesi düşük pH' larda yüksek (maksimum adsorpsiyon pH=2), fakat pH=4' den itibaren yüksek pH' larda azalma göstermiştir.

Düşük pH değerlerinde yüzey pozitif, yüksek pH' larda ise negatif olur. pH=2' de ortamda fazlaca bulunan hidronyum iyonları BBR üzerindeki SO_3^- grubundaki oksijenle hidrojen bağı oluşturmaktadır. pH=1' de bulunan adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş görülmektedir. Bu durum YKKMÜ' nün yüksek pH' larda bir miktar çözünmesiyle açıklanabilir. Bu sonuçlara göre yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü ile BBR adsorpsiyonu için optimum pH değeri 2,0 olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan bütün çalışmalar bu optimum pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

6.2.2. Adsorban miktarının etkisi

0,2-8 g L⁻¹ aralığında değişen miktarlarda yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak BBR boyar maddesinin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2' de görölmektedir.

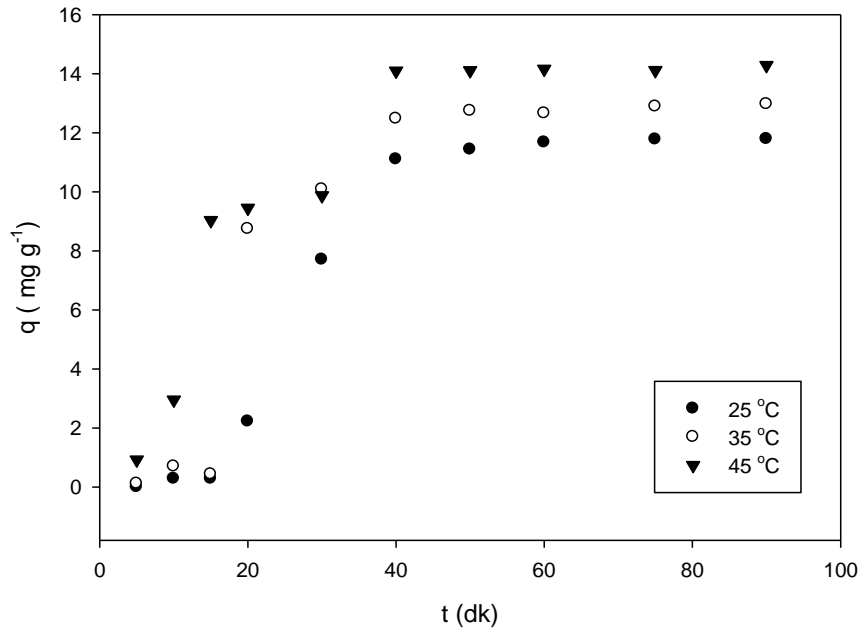


Şekil 6.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekilden görüldüğü gibi % giderim oranı adsorban miktarının 0,2 g L⁻¹'den 4 g L⁻¹'ye kadar artırılması ile adsorpsiyon verimi % 0,888'den % 95,73'e artmaktadır. Adsorban miktarının 2 g L⁻¹ den daha büyük değerleri için % giderimi neredeyse sabit kalmaktadır. Giderim oranındaki bu artış adsorbanın yüzeyindeki bağlanma noktalarının artması sonucu boyar maddenin adsorbe olacağı uygun bölge sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Böylece optimum adsorban miktarı derişimi 2 g L⁻¹ olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

6.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi ve karıştırma sıcaklığının etkisi

BBR adsorpsiyonu üzerine karıştırma süresinin etkisi üç farklı sıcaklıkta 25, 35 ve 45 °C, 5-90 dk zaman aralığında incelenmiştir. Şekil 6.3' de gösterildiği gibi karıştırma süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi önce artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Adsorpsiyon dengesine her üç sıcaklıkta da 60 dk' da ulaşılmıştır. Dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25 °C için 11,67 mg g⁻¹, 35 °C için 12,65 mg g⁻¹ ve 45 °C için ise 14,16 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.



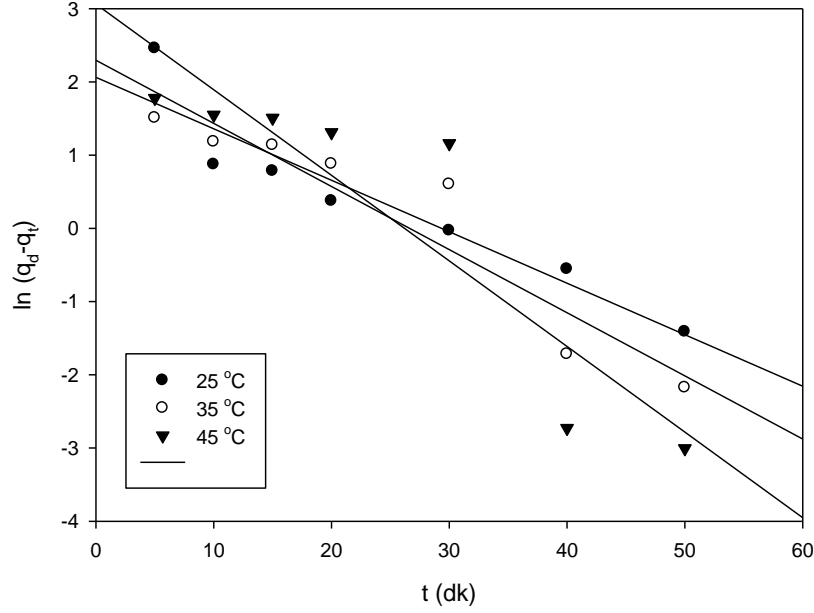
Şekil 6.3. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyona karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi

Şekil 6.3' de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi az da olsa bir artış göstermiştir. Bu durum BBR boyar maddesinin YKKMÜ üzerine adsorpsiyonun endotermik şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

6.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Yapılan çalışmada adsorpsiyonun kimyasal reaksiyonuna ait mekanizmasının belirlenmesi için zamana bağlı elde edilen veriler yalancı birinci dereceden kinetik

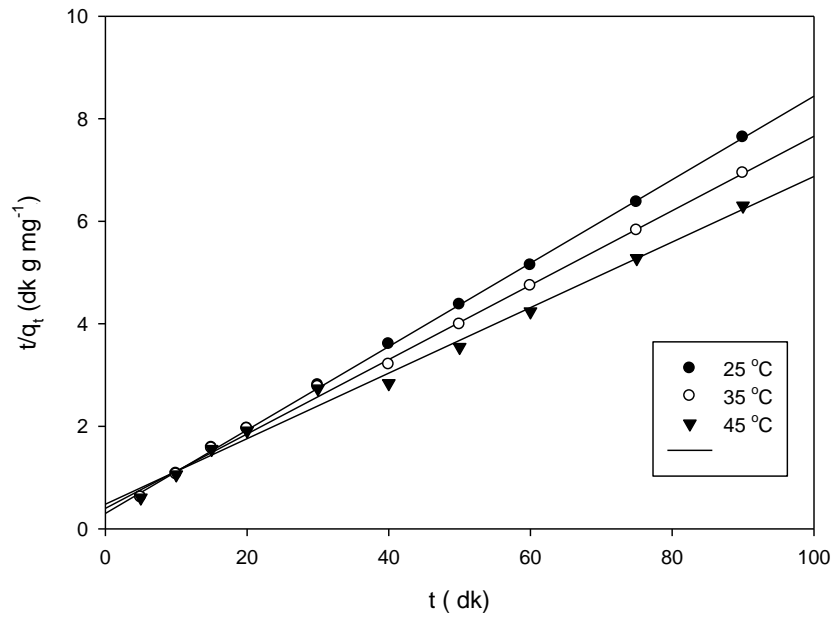
model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir.



Şekil 6.4. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu kitosan modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonunun reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Bu model uygulanırken deneysel olarak hesaplanan ln (q_e-q_t) değerleri t' ye karşı grafiğe geçirilmiştir.

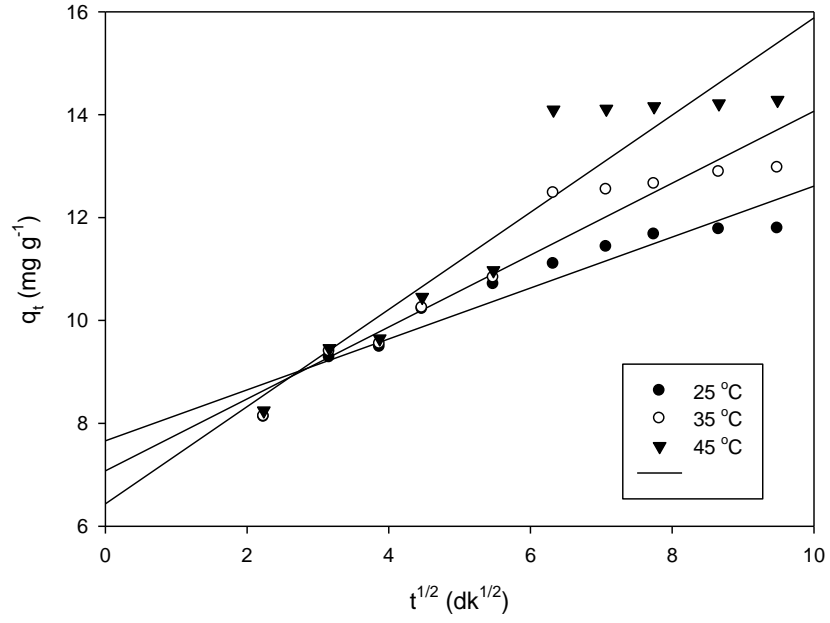
Çizelge 6.2' de görüldüğü üzere yalancı birinci dereceden kinetik model çalışmalarından elde edilen belirlilik katsayısı (r²) değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 0,820 ile 0,892 arasındadır. Ayrıca kesim noktaları kullanılarak hesaplanan q_d değerlerinin de kabul edilebilir sınırlar içerisinde olmadığı görülmektedir. Elde edilen veriler bu aralıktaki değişimin doğrusal olmadığını göstermektedir.



Şekil 6.5. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği

BBR boyar maddesinin YKKMÜ üzerine adsorpsiyonu için deneysel veriler yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygulanmıştır. Bu model uygulanırken deneysel olarak hesaplanan t/q_t değerleri t' ye karşı grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 6.2' de görüldüğü üzere yalancı ikinci dereceden kinetik model çalışmalarından elde edilen belirlilik katsayısı (r^2) değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi 0,991 ile 0,999 arasındadır. Elde edilen veriler bu aralıktaki değişimin doğrusal olduğunu göstermekle birlikte q_d değerlerinin de kabul edilebilir sınırlar içerisinde olması yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun kinetik model olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği

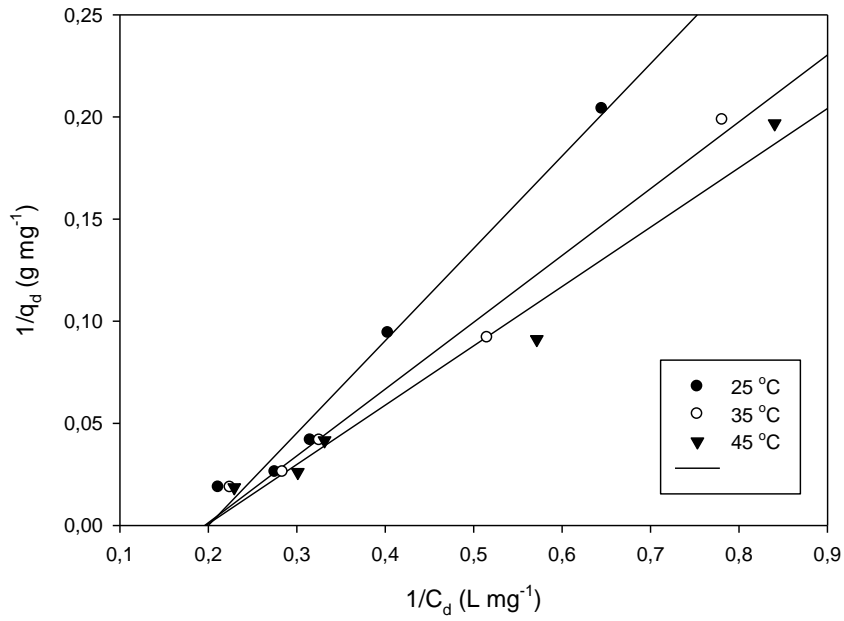
Son olarak uygulanan tanecik içi difüzyon kinetik modeli BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonu uygulanmıştır. Çizelge 6.2' de görülen sonuçlara göre r^2 değerlerinin 0,884 ile 0,921 arasında olması tanecik içi difüzyon kinetik modelin uygun olmadığını göstermektedir.

Çizelge 6.2. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

	Sıcaklık (°C)	25	35	45
Yalancı birinci dereceden kinetik model	k_1 (dk ⁻¹)	0,070	0,086	0,116
	q_d (mg g ⁻¹)	7,86	9,924	21,37
	r^2	0,892	0,892	0,820
Yalancı ikinci dereceden kinetik model	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0,0218	0,0129	8,23.10 ⁻³
	q_d (mg g ⁻¹)	12,345	13,888	15,87
	r^2	0,999	0,997	0,991
Tanecik içi difüzyon kinetik model	k_p (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	0,495	0,698	0,994
	C (mg g ⁻¹)	7,660	7,078	6,435
	r^2	0,914	0,921	0,884

6.2.5. Adsorpsiyon izotermeleri

Kesikli sistemde gerçekleştirilen BBR adsorpsiyonu çalışmasında elde edilen sonuçlar Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine göre analiz edilmiştir.

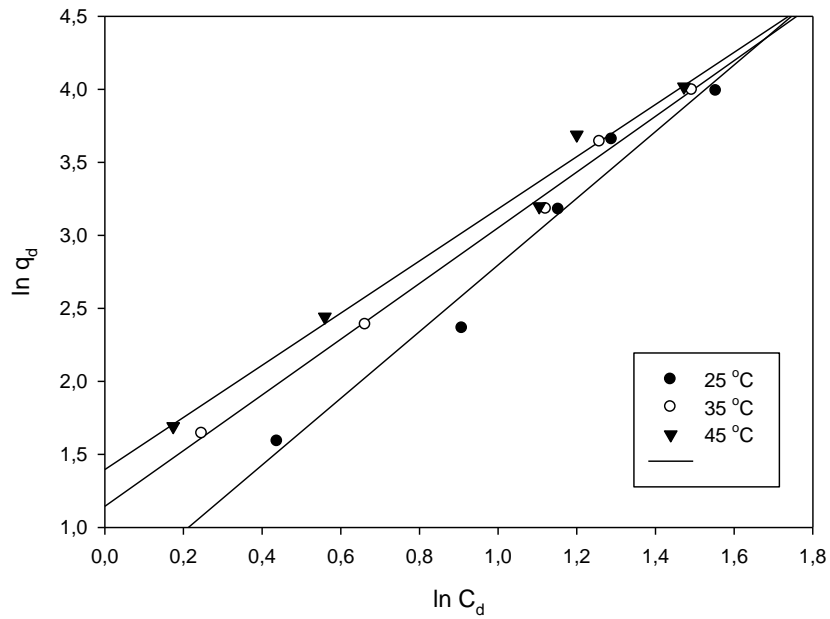


Şekil 6.7. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli grafiği

Çizelge 6.3.' de yer alan adsorpsiyon verilerine ait r² değerleri karşılaştırıldığında BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon işleminin tek tabakalı ve homojen bir şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 6.3. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

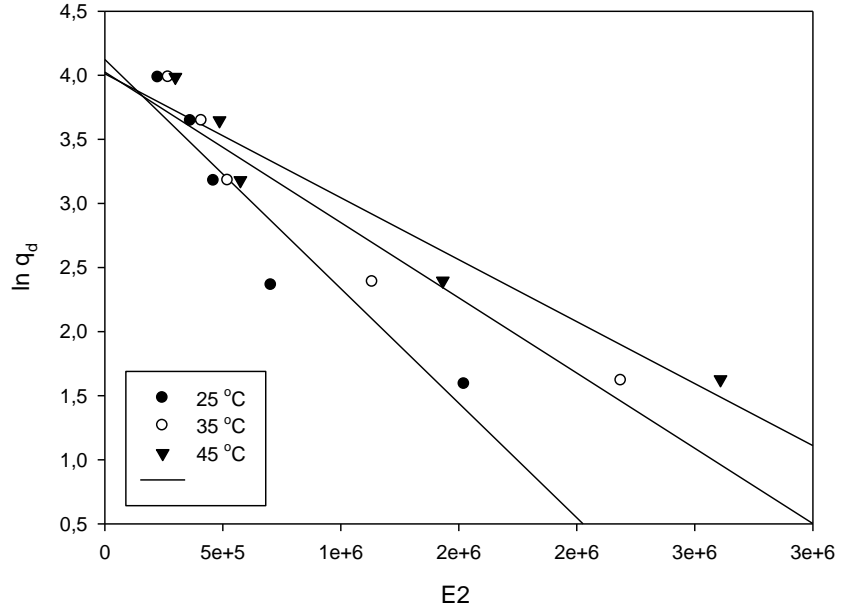
	Sıcaklık (°C)	25	35	45
Langmuir izoterm modeli	q_{\max} (mg g ⁻¹)	11,11	15,625	17,54
	K_L (L mg ⁻¹)	-0,199	-0,196	-0,196
	r^2	0,984	0,986	0,976
	R_L	17,02	7,82	6,87
Freundlich izoterm modeli	n	2,282	1,907	1,705
	K_F (L mg ⁻¹)	1,673	3,142	4,039
	r^2	0,973	0,994	0,984
	q_m	61,74	55,924	55,20
Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	β (mol ² kJ ⁻²)	1,787	1,174	9,671
	r^2	0,894	0,929	0,937
	E (kJ mol ⁻¹)	0,529	0,652	0,227



Şekil 6.8. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli grafiği

Freundlich izoterm modeline göre K_F değeri 1,673 ile 4,039 aralığında bulunmuştur. n değerinin 1' den büyük durumlarında adsorpsiyon istemli olarak gerçekleşmiştir.

Elde edilen r^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygun olduğu düşünülmektedir. Sonuçlar dikkate alındığında adsorpsiyon mekanizmasının bazı bölgelerde tek tabakalı bazı bölgelerde ise heterojen yapıda gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.9. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

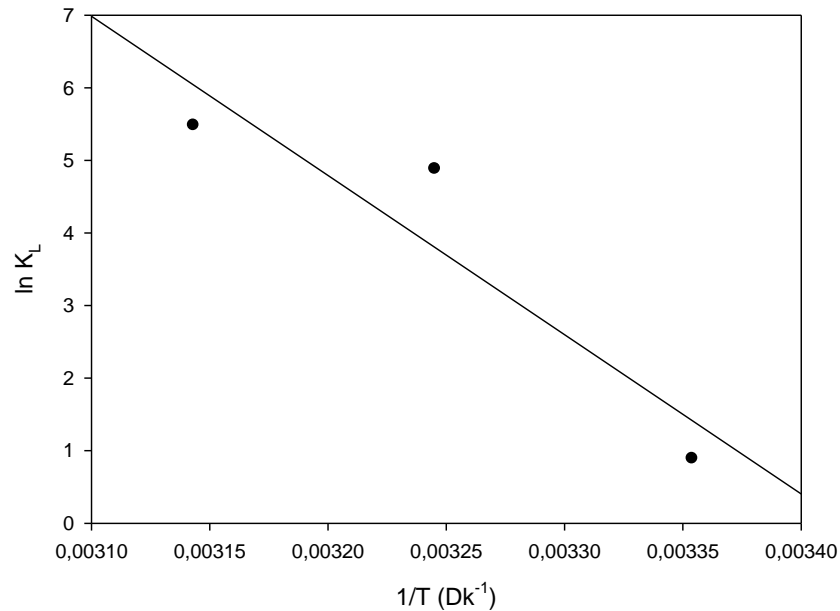
Çizelge 6.3' de yer alan adsorpsiyon verilerinin r^2 değerlerinin incelenmesi sonucunda BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonun Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uygun olmadığı görülmektedir.

6.2.6. Termodinamik parametreler

YKKMÜ ile BBR boyar maddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) analiz edilerek değerlendirilmiştir. Denge sabiti olarak K_L kullanılmıştır. $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanılarak hesaplanan termodinamik veriler Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ K ⁻¹)	ΔG° (25°C) (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (35°C) (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (45°C) (kJ mol ⁻¹)
179,50104	0,55172	-13,58641	-12,50063	-2,35514



Şekil 6.10. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonu için Van' t Hoff grafiği

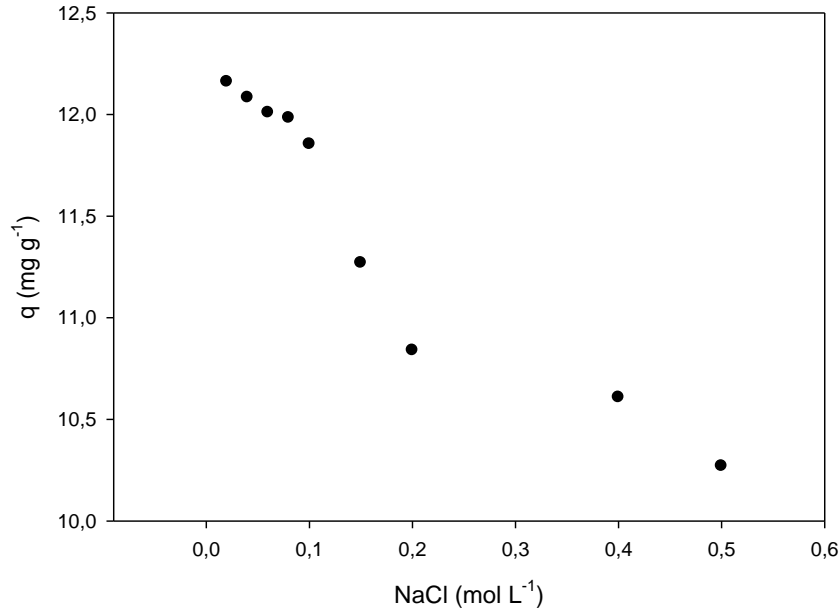
Çizelge 6.4' den görüldüğü üzere serbest enerji değişimi her üç sıcaklıkta da negatif değere sahiptir. Bu durum BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu-kitosan modifiye

ürünü üzerine adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden meydana gelen bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

Entalpi değişiminin pozitif olması BBR boyar maddesinin adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi de entalpi değişimi gibi pozitif bir değere sahiptir. Bu da reaksiyon mekanizmasının boyar madde molekülünün düzensizliğindeki artışı göstermektedir.

6.2.7. İyonik şiddetin etkisi

Adsorpsiyon kapasitesine iyonik şiddetin etkisini araştırmak için 0,02-0,5 mol L⁻¹ derişim aralığında ayarlanan NaCl tuzu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH, adsorban miktarı ve temas süresi sırasıyla 2,0; 2,0 g L⁻¹ ve 60 dk olacak şekilde sabit tutulmuştur. Çözeltilerin boya derişimi ise 25 mg L⁻¹ olarak seçilmiştir. elde edilen sonuçlar Şekil 6.11' de gösterilmiştir.

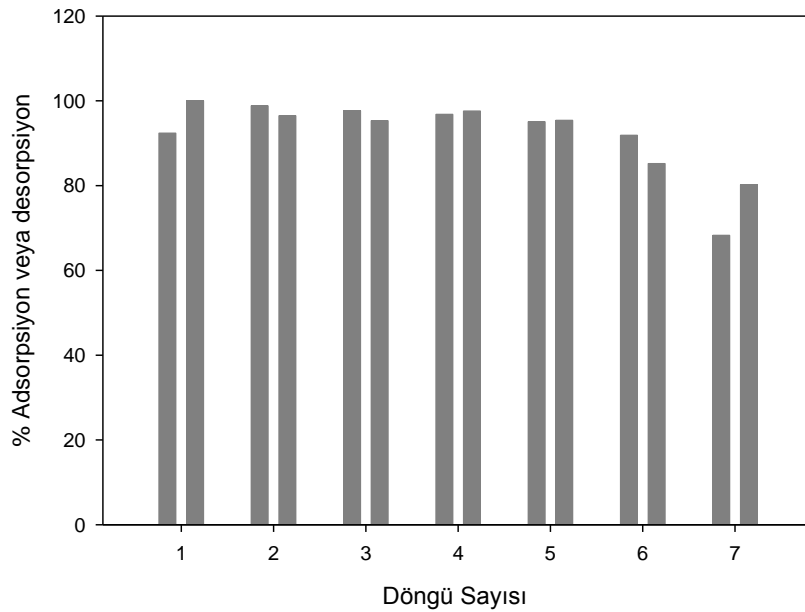


Şekil 6.11. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü ile BBR adsorpsiyonuna tuz derişiminin etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi tuz derişimi arttıkça adsorpsiyon verimi kayda değer bir şekilde azalmıştır. Bunun nedeni ortamda bulunan iyonların artması ve artan iyonların adsorbanın yüzeyinde toplanmasıdır. Adsorbanın yüzey alanının azalmasından ötürü adsorbat adsorbanın yüzeyine yeteri kadar tutunamamıştır.

6.2.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

YKKMÜ üzerine BBR adsorpsiyon işleminde sonra döngüsel olarak desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik incelenmiştir. Adsorbanın kullanımının azaltılması için adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması gerekir. Şekil 6.12' de adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait veriler görülmektedir.



Şekil 6.12. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Şekilden görüldüğü üzere adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü kesikli sistemde 7 kez tekrar edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 7. Döngüde adsorpsiyon veriminde %24,11 azalma görüldüğü de etkisinin halen devam ettiği görülmektedir.

6.2.9. Gerçek atık su uygulaması

Kesikli sistemde BBR boyar maddesinin gerçek atık su koşullarında gideriminin incelenmesi için belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında (pH=2, 2,0 g L⁻¹ adsorban miktarı, 60 dk temas süresi) 25 mg L⁻¹ BBR boya içeren gerçek atık su ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Gerçek atık su numune bir fabrikanın atık suyundan alınmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonunda %53,28 giderim olduğu bulunmuştur. YKKMÜ adsorbanının BBR' nin giderimi için endüstriyel ortamda güvenilir bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir.

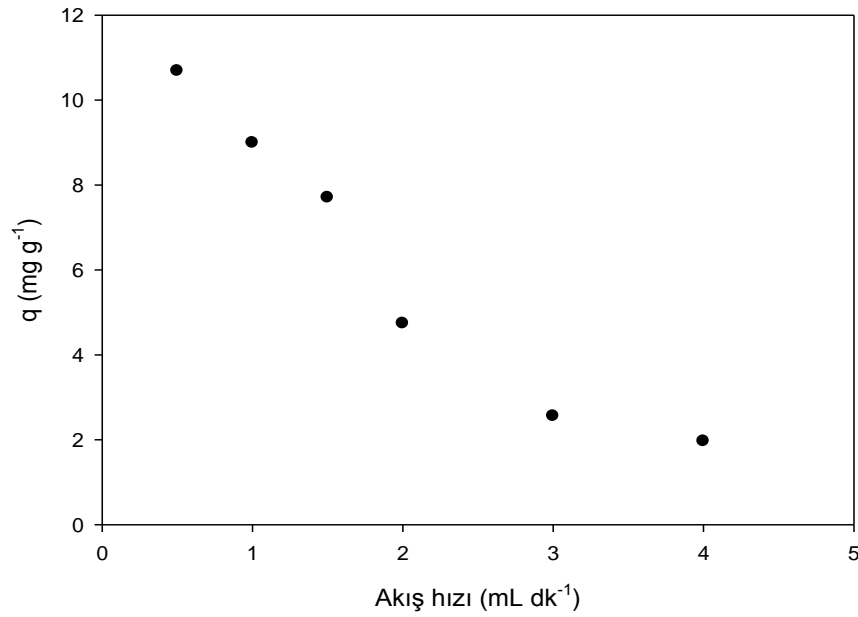
6.3. Sürekli Sistemde Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü (YKKMÜ) ile BBR Boyar Maddesinin Adsorpsiyonu

Sürekli sistemde yapılan BBR boyar maddesinin YKKMÜ ile giderimi çalışmalarında akış hızı, adsorban miktarı ve gerçek atık su parametreleri incelenmiştir.

6.3.1. Akış hızının etkisi

Akış hızı 0,5 mL dk⁻¹ ile 4 mL dk⁻¹ arasında değiştirilerek sürekli sistemde akış hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.13' de adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin akış hızıyla değişimi görülmektedir.

Akış hızı arttıkça BBR boyar maddesinin adsorpsiyonu önemli ölçüde azalmıştır. En düşük akış hızı olan 0,5 mL dk⁻¹ de adsorpsiyon kapasitesi 11,44 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

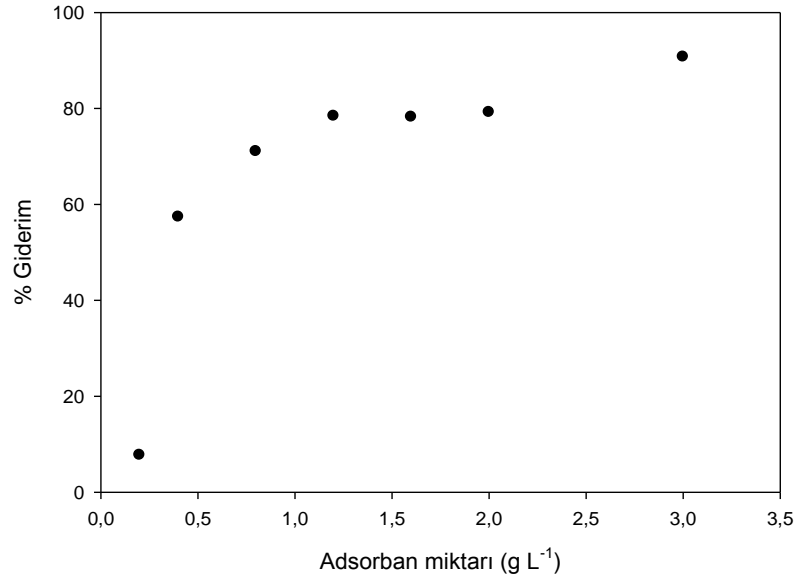


Şekil 6.13. Sürekli sistemde yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna akış hızının etkisi

Akış hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin düşmesinin nedeni, akış hızının artışıyla birlikte temas süresinin de azalmasıdır. Çünkü yüksek akış hızlarında boya çözeltisinin kolonda tutunması zorlaşır ve adsorpsiyon kapasitesi gittikçe düşer. Ancak düşük akış hızlarında boya çözeltisi adsorban ile daha uzun süre temas halindedir. Böylece daha fazla boya uzaklaştırılabilmektedir. Sonuç olarak sürekli sistemde boya adsorpsiyonu için optimum akış hızı 0,5 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.

6.3.2. Adsorban miktarının etkisi

Sürekli sistemde boya adsorpsiyonu 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında 0,2 g L⁻¹ ile 3 g L⁻¹ aralığında değişen adsorban miktarı aralığında incelenmiştir. İncelenen değerler sonucunda % boya gideriminin adsorban miktarı ile değişimi Şekil 6.14' de verilmiştir.



Şekil 6.14. Sürekli sistemde yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü üzerine BBR adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

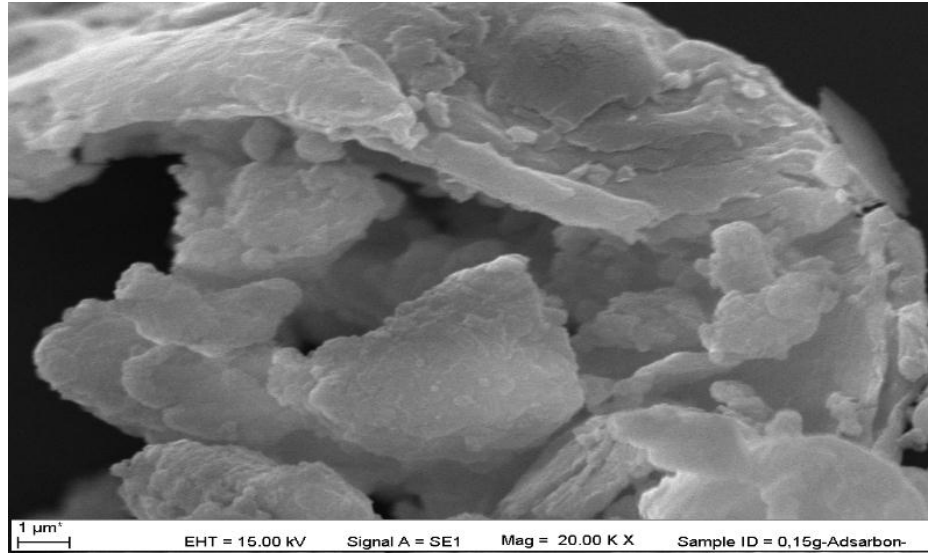
Boyanın sürekli sistemde giderim çalışmasında farklı miktarlarda adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorban miktarı 2 g L^{-1} olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı 3 g L^{-1} olarak seçildiğinde adsorpsiyon gideriminin %100'e yaklaştığı tespit edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi adsorban miktarı arttıkça BBR giderimi artmaktadır. Bunun nedeni, kolon çapı sabit tutulduğunda adsorban miktarının artmasıyla birlikte kolon yüksekliğinde artmasıdır. Kolon yüksekliğinin artması temas süresinin artmasına ve bununla birlikte adsorban ile adsorbatın daha fazla kolonda temas etmesine neden olmaktadır.

6.3.3. Gerçek atık su uygulaması

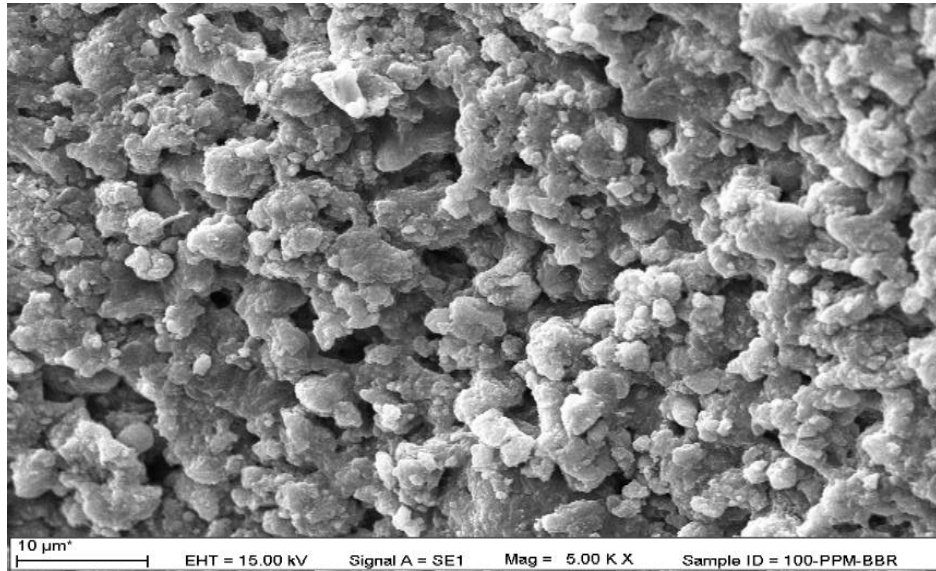
Sürekli sistemde 25 mg L^{-1} BBR boya maddesi içeren gerçek atık su numunesi için yapılan çalışma şartları; pH=2; $0,1 \text{ g}$ adsorban miktarı; 50 ml boya çözeltisi ve $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Bu şartlarda boya giderimi % 91,01 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar gerçek atık su ortamında BBR gideriminin yüksek verimli olduğunu göstermiştir.

6.4. Yumurta kabuğu-kitosan yüzey analizi

Kesikli ve sürekli sistem çalışmalarında adsorban olarak kullanılan YKKMÜ adsorbanının SEM analizi yapılarak yüzey yapısı hakkında bilgi elde edilmiştir



Şekil 6.15.a. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürününün boyasız SEM görüntüsü



Şekil 6.15.b. Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürününün boyalı SEM Görüntüsü

Şekil 6.15 incelendiğinde YKKMÜ' nin yüzeyinin heterojen, pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yapısından ötürü YKKMÜ adsorbanın

yüzeyine BBR boyar maddesinin farklı bölgelerine bağlanabileceği görsel olarak kanıtlanmaktadır.

6.5. BBR boyar maddesinin atık sulardan gideriminde kesikli ve sürekli sistemlerin karşılaştırılması

Yapılan çalışmada BBR boyar maddesinin YKKMÜ ile en yüksek verimde giderimini belirlemek için kesikli ve sürekli sistemde yapılan çalışmalar karşılaştırılmıştır. Her iki sistemde de 2 g L^{-1} adsorban miktarı, $\text{pH}=2$ ve 25 mg L^{-1} derişiminde BBR çözeltisi ile çalışılmıştır. Kesikli sistemde 60 dk karışma süresi sürekli sistemde ise $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ optimum akış hızı olacak şekilde 100 dk süre ile çalışılmıştır. Sürekli sistemde kesikli sisteme göre daha uzun süre ile çalışılmasının nedeni kolondan çözeltinin tamamen geçirilmesi için gereken sürenin dikkate alınmasıdır. Bununla birlikte kesikli sistemde adsorbanın çözülden alınması için gereken sürede göz ardı edilmemelidir. Kesikli sistem ve sürekli sistem için optimum adsorbat % giderim miktarları sırasıyla % 95,73 ve % 78,21 olarak belirlenmiştir. Kesikli sistemde adsorban miktarının artması ile % giderim sabit kalırken sürekli sistemde ise % giderim neredeyse % 100'e yaklaşmıştır. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında atık sulardan BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü ile gideriminin adsorpsiyon yöntemi ile uygulanabilir olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Al-degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength and temperature on adsorption behaviour of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77, 16-23.
- Alp. T., 2012. Montmorillonit Türü Kil Minerali ile Sulu Ortamdan Nitrit İyonlarının Giderimi ve İyon Kromatografi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonim, 2015a. www.sigmaaldrich.com/catalog/product/.../b79... (01.02.2015).
- Anonim, 2015b. Ultraviyole ve Görünür Bölge Adsorpsiyon Spektroskopisi. <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Default.aspx?F6E10F8892433CFFAAF6AA849816B2EF4376734BED947CDE> (25.01.2015).
- Auta, M., Hameed, B.H., 2011. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chemical Engineering Journal*, 171, 502-509.
- Auta, M., Hameed, B.H., 2013. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 199-206.
- Balcı, B., 2007. Atık sulardan Tekstil Boyar maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Başbuğ, M., 2008. Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltiden ve Tekstil Atık Suyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Bayrak, E., 2008. Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Kullanılarak Sulu Ortamdan Katyonik Boyar Madde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Banwart, G.J., 1989. *Basic Food Microbiology*, An AviBook New York, 773 p.
- Bağdu, C., 2009. Bazı Geçiş Metallerinin Birlikte Spektrofotometrik Tayininde Çok Bileşenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Bingöl, İ.S., 2013. Kitosan Partikül ile Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bukallah, S.B., Rauf, M.A., Ashraf, S.S., 2007. Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide. *Dyes and Pigments*, 72, 353-356.
- Chatterjee, S., Chatterjee T., Woo S.H., 2011. Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 166, 168–175.
- Çınar, Ö., 2008. Çevre Kirliliği ve Kontrolü. Nobel yayın dağıtım, Ankara, 201 s.
- Dağdelen, S., 2012. Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Demir, A., Seventekin, N., 2009. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 92-103.
- Elwakeel, K.Z., ve Yousif A.M., 2010. Adsorption Of Malathion On Thermally Treated Egg Shell Material. *Fourteenth International Water Technology Conference*, 14, 53-65.
- Erdem, B., 2004. Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdik, E., 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi kitabevi, Ankara, 527 s.
- Erol, M., 1994, Ankara’da Satılan Yumurtaların Salmonella Yönünden Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ersöz, A., 2010. Aletli analiz. Anadolu üniversitesi yayıncılık, Eskişehir, 370 s.
- Fakı, A., 2007. Reaktif Tekstil Boyar Maddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gazigil, I., 2014. Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.

- Gündüz, T., 2007. İnrümentel Analiz. Gazi kitabevi, Ankara, 1357 s.
- Gül, Ü.D., 2010. Atık Suların Biyolojik Arıtımına Sürfaktanların Etkisinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Güngör, E., Yumurta Kabuğundan Doğal Antibakteriyel Eldesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L., 1997. The Ability of Activated Clay For The Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions. Environmental Technology, 18(5), 525-531.
- Karacan, F., 2004 Ultraviyole Işınların Katalizörlü Ortamda Kömür Sıvılaşmasına Etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karaer, H., 2010. Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltilerden Bazı Boya Maddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Karagöz, B., 2011. Yumurta kabuğu, Antep Fıstığı Kabuğu, Fındık Kabuğu, Pirinç Kabuğu ve Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Adsorbentlerin Adsorpsiyon Performansları. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Kenar V., 2014. Rengimiz Kimyamız-Boya Sektörü, <http://www.kimyablog.com/rengimiz-kimyamiz-boya-sektoru/> (01.02.2015).
- Kyzas, G. Z., Fu, J., Matis, Kf.A., 2013. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. Materials, 6, 5131-5158.
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361-1403.
- Luque, R., 2011. Green Chemistry. Nova science publishers, New York, 294 p.
- Mercimek, H.A., 2007. Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Metcalf, L., Eddy H.P., 2003. Waste Water Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill, New York, USA, 1819 p.

- Mıdık, F., 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4 Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırmalı Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Montoya , V.H., Petriciolet, A.B., 2012. Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment. In Tech, China, 92 p.
- Ngadi N., Jusoh W.N.S.W., 2013. Removal of etyhl orange dye using waste eggshell. Jurnal Teknologi. 64:1. 101-107.
- Ortaboy, S., 2005. Tetraetil Amonyum ile Hazırlanmış Hidrofobik Kil Yüzeyinde Asit Boyaların ve Karışımlarının Tutulması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, Z.Ö., 2014. Functional properties and uses of chitin, chitosan. Chemistry and Industry, 44(323), 104-117.
- Panić, V.V., Šešlija, S.I., Nešić, A.R., Veličković S.J., 2013. Adsorption of azo dyes on polymer materials. 67 (6), 881-900.
- Perju M.M., Dragan E.S., 2010. Removal of azo dyes from aqueous solutions using chitosan based composite hydrogels. Ion Exchange Letters 3, 7-11.
- Priya, E.S., Selvan, P.S., 2014. Water hyacinth (eichhornia crassipes) – an efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment-A review. Arabian Journal of chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.002>.
- Ren, Y., Abbood H.A., He, F., Peng, H., Huang K., 2013. Magnetic EDTA -modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. Chemical Engineering Journal, 226, 300-311.
- Sarıkaya, Y., 2005. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- Sodhi, G.S., 2005. Fundamental Concepts of Environmental Chemistry. Alpha Science, India, 555 p.
- Soltani, R.D.C., Khataee, A.R., Safari, M., Joo, S.W., 2013. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. International Biodeterioration & Biodegradation, 85, 383-391.
- Tarım, E., 2011. Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Tasmakıran, A.Y., 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tosun, İ., 2009. Alünit-Potasyum Klorür Karışımı Termal Bozunma Ürünün Sulu Çözeltilerden Boya ve Fosfat Gideriminde Kullanılabilirliği. Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Toprak, F., 2010. Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- VanLoon G.W., Duffy S.J., 2011. Environmental Chemistry a Global Perspective. Oxford University Press. New York, United States, 545 p.
- Yıldız, A., 2008. Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yılmaz N., 2007. Doğal Kil Minerali Mentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Zorbay, F., 2010. Yer Fıstığı Kabuklarından Elde Edilen Sentetik Aktif Karbon İle Metilen Mavisi Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhou, Z., Lin S., Yue, T., Lee, T.C., 2014. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde crkysoss-linked magnetic chitosan nanoparticles. Journal of Food Engineering, 126, 133–141.
- W.S.Wan Ngah *,S. Ab Ghani,A. Kamari, 2005, Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, Bioresource Technology, 96, 443-450

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : BULUT KOCABAŞ, Buket

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 21.07.1990 – İstanbul

Medeni hali : Evli

Telefon : 0 (534) 345 88 05

e-mail : buketbulut1990@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lise	Bakırköy Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012- 2013	Özel Sektör	Kimya Öğretmenliği

Yabancı Dil

İngilizce

Bildiriler

1. İlkur Tosun Satır, Buket Bulut Kocabaş, " Decolorization of Brilliant Blue R Contaminated Solutions by Chitosan-Eggshell Modified Products" , International Conferamce on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE), Cappadocia /Turkey, 2015.
2. İlkur Tosun Satır, Buket Bulut Kocabaş, "Brillant Blue R Boyar Maddesinin Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Üzerine Adsorpsiyonunun Kolon Sistemde İncelenmesi", 15. Kromatografi Kongresi, Uşak/Türkiye, 2015
3. Tosun, İ., Özdemir N., Kocabaş B.B, Erol K., 2014. Victoria Blue R Tekstil Boyar Maddesinin Kitosan-Ayçekirdeği Kabuğu Modifiye Ürünü Üzerine Adsorpsiyonun Kesikli Sistemde İncelenmesi. 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 1-5 Eylül, Kahramanmaraş, 126. s