ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hamiyet Özge CARBAŞ

KİTOSAN BİYOPOLİMERİ İLE ATIK SULARDAN REAKTİF RED 198 BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

ADANA-2019

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN BİYOPOLİMERİ İLE ATIK SULARDAN REAKTİF RED 198 BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ

Hamiyet Özge CARBAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 16/07/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

……...…..	……..
Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM DANIŞMAN	Prof. Dr. Osman GÜLNAZ ÜYE
……	
Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Biyoteknoloji Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2017-9323

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN BİYOPOLİMERİ İLE ATIK SULARDAN REAKTİF RED 198 BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİ

Hamiyet Özge CARBAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
Yıl: 2019, Sayfa: 69
Jüri : Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK

Bu çalışmada Reaktif Red 198'in, karides kabuklarından elde edilen kitosan kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan giderilmesi çalışılmıştır. Çalışmada pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve partikül çapının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon için optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisi ise negatif yönde olup sıcaklık arttıkça kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelendiğide; 200 mg/L boya konsantrasyonunda; 150 mesh elek altı ve elek üstü kitosanda adsorpsiyon değerleri sırasıyla 197,38 mg/g ve 196,22 mg/g olarak belirlenmiştir. 100 mg/L boya konsantrasyonunda ise 150 mesh elek altı ve elek üstü kitosanda adsorpsiyon değerleri sırasıyla 97,41 mg/g ve 96,10 mg/g olarak belirlenmiştir. Kitosanın partikül çapının küçülmesi ile adsorpsiyon yüzey alanı genişlediğinden dolayı Reaktif Red 198'in tutunması daha kolay olmuştur.

Çalışmanın sonuçları doğrultusunda; adsorpsiyonun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminde maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) ise 500 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik modelde ise Pseudo-Second Order uygunluğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karides Kabuk Atıkları; Kitosan, Adsorpsiyon, Reaktif Red 198

ABSTRACT

MsC THESIS

REMOVAL OF REACTIVE RED 198 DYESTUFF FROM WASTE WATER USING CHITOSAN BIOPOLYMER

Hamiyet Özge CARBAŞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
THE INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF BIOTECHNOLOGY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
Year: 2019, Pages: 69
Jury : Assoc. Prof. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM
: Prof. Dr. Osman GÜLNAZ
: Ass. Prof. Dr. Ali Eslem KADAK

In this study, Reactive Red 198 was tried to be removed from wastewater by adsorption method using chitosan obtained from shrimp shells. The effect of pH, temperature, dye concentration and particle size on adsorption was investigated. The optimum pH for adsorption was determined as 5. The effect of the temperature was negative and it was observed that the adsorption capacity of chitosan decreased as the temperature increased. When the effect of the initial dye concentration on the adsorption was examined, the adsorption values of chitosan under 150 mesh sieve and over sieve at 200 mg/L dye concentration were 197.38 mg/g and 196.22 mg/g, respectively. At 100 mg/L dye concentration, adsorption values of 150 mesh sieve and over sieve chitosan were determined as 97.41 mg/g and 96.10 mg/g, respectively. Reactive Red 198 was easier to adhere to because the adsorption surface area expanded with the reduction of the particle size of the chitosan.

According to the results of the study, it is seen that the isotherm model of adsorption realized as monolayer is suitable for Langmuir isotherm model. According to the results of the study, it is seen that the isotherm model of adsorption realized as monolayer is suitable for Langmuir isotherm model. Maximum adsorption capacity (Qmax) of Langmuir isotherm was calculated as 500 mg/g. Pseudo-Second Order conformity was determined in kinetic model.

Key Words: Shrimp Shell Waste; Chitosan; Adsorbtion; Reactive Red 198

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Gelişen endüstriyel üretim tüm dünyada ekonomik kalkınmanın önceliklerinden olmuştur. Tüm bu süreçte kullanılan pek çok kimyasal, kompleks yapıdadır. Kimyasal kullanımının getirdiği süreç ise üretim tesislerinin atık sularında oluşan ağır bir kirlilik ile sonuçlanmıştır. Bu sebepten dünyanın öncelikli sorunlarından biri ağır kirlilik yükünü hafifletmek, atık suyun deşarj edileceği ortama verilmeden önce canlı hayatını zora sokmayacak şekilde kimyasaldan arındıRma veya zararı minimize etmektir. Bu atık sular kimyasal muhteviyatından dolayı çoğu zaman renkli atık sular olarak arıtma prosesine girerler. Hem yüksek kimyasal içeriği hem de kötü görüntü oluşturması sebebiyle atık sulardan renk giderimi zorunludur.

Atık sular yüksek konsantrasyonda boyar madde içerdiklerinden, bu sularda KOİ, BOİ ve AKM fazladır (McKay, 1984). Bu proseste en önemli iki parametre KOİ ve renktir. Atık sularda renklileşme, genelde boyama ve yıkama süreçlerinde meydana gelir. Bu renklilik genelde uzun zincirli ve toksik hidrokarbonlardan oluşur. Bu maddeler alıcı ortamda biyolojik parçalanmaya uğramazlar ve ortamda canlı hayatını olumsuz etkilerler. Atık sularda yüksek miktarda bulunan KOİ ve renklendirici maddeler atık suyun görünümünü kötüleştirerek, canlı yaşamı için gerekli olan sudaki oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır (Asfour ve ark., 1985). Bu yüzden son yıllarda atık sulardan renk giderimi giderek önem kazanmıştır.

Atık su arıtımında fiziksel, biyolojik ve kimyasal metotlardan biri yada birkaçının kullanımı geleneksel metotlarda mevcuttur (Abo ve ark., 1988). Boyar maddelerin çoğu; kimyasal ve biyolojik uygulamalara karşı son derece güçlüdürler. Bu durum geleneksel atık su arıtma metodlarının yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Fiziksel metodlar içerisindeki adsorpsiyon tekniği ise; kolaylığı, sonrasında atık azlığı, ucuzluğu, etkililiği ve temiz bir işlem oluşu sebebiyle tercih

edilen bir tekniktir. Adsorbent materyallerinin içerisindede son zamanlarda kitosan ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Kitosan, yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların kabuklarında, bazı bakteri ve mantarların hücre duvarlarında bulunan ve doğada selülozdan sonra en yaygın olan kitinin (β-(1-4)-poli-Nasetil-D-glukozamin) deasetilasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Herhangi bir toksisitesinin bulunmaması, alerji ve iritasyona neden olmamasının yanı sıra, biyoparçalanabilir ve biyogeçimli oluşuyla farmasötik ve medikal alanda önemli ve ilgi çekici bir biyomateryaldir. Kitosan, başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kağıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. 1907 yılından günümüze kadar kitin ve kitosan ile ilgili 22600 adet araştırma sonucu yayınlanmış, özellikle son 40 yılda yapılan bilimsel araştırma yayınlarının sayısına bakıldığında üzerinde en fazla araştırmanın yapıldığı konuların başında geldiği görülmektedir (Khor, 2002).

Bu tez çalışmasında ülkemizde değerlendirilmeden çöpe atılan karides atıklarından elde edilen kitosan ile atık sularda oldukça önem arz eden Reaktif Red 198 boyar maddesinin adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle pH 2 ve ve 9 aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve optimum pH, 5 olarak belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca sıcaklık, boya konsantrasyonu ve partikül çapının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi düşüş göstermiştir. Kitosanın partikül çapının küçülmesi ile adsorpsiyon yüzey alanı genişlediğinden dolayı Reaktif Red 198'in tutunması daha kolay olmuştur. Çalışmanın sonuçları doğrultusunda; gerçekleşen adsorpsiyonun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Kinetik modelde ise Pseudo-Second Order uygunluğu tespit edilmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, ülkemizde değerlendirilmeden çöpe atılan karides atıklarından üretilen kitosan biyopolimeri ile yine atık sularda büyük bir problem olan Reaktif Red 198 boyar maddesinin farklı koşullarda adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçları, atık sulardaki bu tür boyaların

uzaklaştırılması için ideal bir adsorbent olarak kitosanın kullanılabileceğini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, yardımlarını zamanını ve hoşgörüsünü eksik etmeyen, sıcak ve sevecen tavırlarıyla çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Aygül KÜÇÜKÜLMEZ YANDIM' a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren, engin bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan Sayın Prof. Dr. Osman GÜLNAZ'a teşekkür ederim.

Tezimde yer alan SEM görüntülerinin, FTIR parametrelerinin elde edilmesi sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi'nde görevli Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK'a teşekkür ederim.

Küçük yaşında büyük olgunluk göstererek tüm çalışmalar sırasında varlığını yanımda hissettiğim oğlum Emre CARBAŞ'a, hayatımın her anında yanımda olan sevgili eşime ve değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR VII
İÇİNDEKİLER VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XII
ŞEKİLLER DİZİNİ XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR XVI
1. GİRİŞ 1
1.1. Su Kirliliği 1
1.2. Atık suların Arıtımında Kullanılan Yöntemler 3
1.2.1. Kimyasal Yöntemler 3
1.2.2. Biyolojik Yöntemler 6
1.2.3. Fiziksel Yöntemler 8
1.3. Adsorpsiyon 9
1.3.1. Adsorpsiyon Türleri 10
1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 10
1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 11
1.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon 11
1.3.2. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları 11
1.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 12
1.3.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı 12
1.3.3.2. Adsorbentin Gözenek Büyüklüğü 12
1.3.3.3. Adsorbentin Çözünürlüğü 13
1.3.3.4. Çözeltinin pH Değeri 13
1.3.3.5. Sıcaklık 14
1.3.3.6. Karıştırma Hızı 14

1.3.4. Adsorpsiyon İzotermleri 14
1.3.4.1. Langmuir İzotermi 15
1.3.4.2. Freundlich İzotermi 16
1.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği 17
1.4. Kitosan 20
1.4.1. Kitosanın Özellikleri 21
1.4.2. Kitosanın Kullanım Alanları 22
1.5. Reaktif Red 198 (RR 198) 23
1.6. Çalışmanın Amacı 24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 27
3. MATERYAL VE METOT 31
3.1. Materyal 31
3.1.1. Adsorbent 31
3.1.2. Boyar Madde 32
3.2.Metod 33
3.2.1. Adsorpsiyon Çalışmaları 33
3.2.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 33
3.2.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 34
3.2.1.3. Adsorpsiyon Üzerine Boya Konsatrasyonunun Etkisi 34
3.2.1.4. Adsorpsiyon Üzerine Kitosan Partikül Çapının Etkisi 35
3.2.1.5. İzoterm Çalışmaları 35
3.2.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Kitosanların Karakterizasyonu 35
3.2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi 35
3.2.2.2. Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1. Adsorpsiyon Sonuçları 37
4.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 37
4.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 38

4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi 39
4.1.4. Boyar Madde Konsantrasyonunun Zamana Bağlı Olarak Adsorpsiyon Üzerine Etkisi 40
4.1.5. Kitosan Partikül Çapının Zamana Bağlı Olarak Adsorpsiyon Üzerine Etkisi 43
4.1.6.Kinetik Modelleme 45
4.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Kitosanların Karakterizasyonu 48
4.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 48
4.2.2. Elektron Mikroskobu 50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 55
KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 69

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. RR 198 Boyar Maddesinin Özellikleri 24
Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri..... 32
Çizelge 4.1. 150 Mesh Elek Altı Kitosan İçin RR 198'in Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (qe (mg/g)) 42
Çizelge 4.2. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan İçin RR 198'in Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (qe (mg/g)) 42
Çizelge 4.3. 150 Mesh Elek Altı Kitosan ile RR 198'in Uzaklaştırılmasında Hesaplanan Pseudo-Second Order Parametreleri ……..47
Çizelge 4.4. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan ile RR 198'in Uzaklaştırılmasında Hesaplanan Pseudo-Second Order Parametreleri..... 47

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Kitin, Kitosan ve Selülozun Kimyasal Yapıları 21
Şekil 3.1. Kitosan..... 31
Şekil 3.2. RR 198 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı 32
Şekil 3.3. RR 198 Çözeltisi 33
Şekil 3.4. Farklı pH Değerlerinde Kitosan ile RR 198 Adsorpsiyonu..... 34
Şekil 3.5. Farklı Sürelerde RR 198 Adsorpsiyon Değişimi..... 35
Şekil 4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi 37
Şekil 4.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi 39
Şekil 4.3. Kitosanın Reaktif Red 198 Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi 40
Şekil 4.4. 150 Mesh Elek Altı Kitosan için RR 198'in Konsantrasyonu ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi..... 41
Şekil 4.5. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan için RR 198'in Konsantrasyonu ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi……41
Şekil 4.6. 100 mg/L Boya Konsantrasyonunda Partikül Boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi..... 44
Şekil 4.7. 200 mg/L Boya Konsantrasyonunda Partikül Boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi..... 44
Şekil 4.8. 150 Mesh Elek Altı Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki RR 198'in Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi..... 46
Şekil 4.9. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki RR 198'in Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi..... 47
Şekil 4.10. Boya Adsorpsiyonu Öncesi Kitosanın FTIR Spektrumu 48
Şekil 4.11. Boya Adsorpsiyonu Sonrası Kitosanın FTIR Spektrumu..... 49
Şekil 4.12. Boya Adsorpsiyonu Öncesi Kitosanın Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri..... 51

Şekil 4.13. Boya Adsorpsiyonu Sonrası Kitosanın Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
-OH	: Hidroksil İyonu
$Al_2(SO_4)_3$	: Alüminyum Sülfat
$FeSO_4$	: Demir (II) Sülfat
$FeCl_3$	: Demir (III) Klorür
CH_4	: Metan
H_2S	: Hidrojen Sülfür
NH_3	: Amonyak
H^+	: Hidrojen İyonu
ZPC	: Zero Point of Charge
UV	: Ultraviyole
ppm	: Bir karışımda toplam madde miktarının milyonda 1 birimlik maddesi
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
mg	: Miligram
g	: Gram
L	: Litre
q_e	: Birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
C_e	: Çözeltide, adsorplanmadan kalan madde konsantrayonu
q_m	: Asorbentin maksimum adsorplama kapasitesi
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
K_f	: Adsorplayıcı kapasitesini belirten Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	: Adsorpsiyon şiddetini belirten Freundlich sabiti
k_1	: Pseudo-first order kinetik modeli adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: Pseudo-second order kinetik modeli adsorpsiyon hız sabiti

t : Temas süresi

q_t :Adsorbentin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı

k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren sabit

NH_2 : Amin

DD : Deasetilasyon Derecesi

kDa : Kilodalton

mPaS : miliPaskal-Second

RR198 : Reaktif Red 198

SO_3 : Sülfür trioksit

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışı ile birlikte, bu nüfusun gereksinimlerine paralel olarak gelişen teknoloji ve sanayinin; getirilerinin yanında çevre sağlığını olumsuz bir şekilde etkilediği aşikardır. Bu kirlilik, artık ekosistemi, insan sağlığını ve hatta tüm canlı yaşamını tehdit eder hale gelmiş ve doğanın dengesini bozar düzeye ulaşmıştır.

Çevre kirliliği denilince toprak, su ve havanın kirlenilmesi düşünülmektedir. Fakat çevre kirliliği sonucu oluşan kirliliklerin en önemlisi; alıcı ortam olması sebebiyle su kirliliğidir (Öden ve ark., 2012). Toprak ve havaya kıyasla en fazla kirlenmeye uğrayan kısım su ve su kaynaklarıdır.

Toprak ve hava zaman içinde kendi kendilerini yenilemektedir. Bu kendi kendine yenilenme, aslında bir bakıma kirliliklerini suya vermeleridir. Havadaki gaz ve buhar formundaki kirlilik, zamanla yağmur suları ile yeryüzüne düşerek toprak ve suya karışır. Örneğin; bu kirleticilerden azotlu, kükürtlü bileşikler yeryüzünde toprağa yayılırlar. Daha sonra topraktan zamanla sel suları, erozyon ve başka taşıyıcılar yardımıyla suya geçerler. Böylece hava ve toprak kirlerinden arınırken, su tüm kirliliği bünyesinde toplamaktadır. Sanayi gelişimiyle birlikte endüstriyel atık su miktarındaki artış ve bu suların kimyasal yapısındaki karmaşıklık deşarj oldukları ortamlarda ve toprakta yaşamı tehdit edecek tehlikeli durumlar ortaya çıkarmaktadır.

1.1. Su Kirliliği

Su, canlı yaşamının devamı için hayati öneme sahiptir. Ekosistemde ki en küçük canlı organizmadan en büyük canlıya kadar, tüm metabolik reaksiyonlar suya ihtiyaç duymaktadır.

Suyun kaynağından çeşitli etkenler nedeniyle sıvı halden gaz haline geçerek atmosfere ulaşması ve tekrar yoğunlaşarak yeryüzüne dönmesine Hidrolojik Çevrim (Su Döngüsü) denir. İnsan yaşantısının devamı için ihtiyacı olan

suyu bu döngüden almakta ve kullandıktan sonra aynı döngüye geri vermektedir (Anonim, 1991). Bu süreçte, suya karışan kirleticiler su kirliliğine sebep olmaktadır.

Su kirliliğinin ilk tanımı sucul yaşamda aktif türlerin azalması ve doğal dengenin bozulması olarak tanımlanmıştır. Sonrasında ise kirliliği oluşturan faktörün ekosistem için risk oluşturarak doğal yapıyı bozması olarak tanımlanmaktadır. Su kirliliği, suyun aktığı hat boyunca fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliği bozması olarak adlandırılabilir. Fiziksel kirlilik suyun rengi, görüntüsü ve sıcaklığı gibi özelliklerin bozulmasıdır. Sucul yaşamda sıcaklık, canlılığı etkileyen önemi bir parametredir. Atık sıcak suyun, akarsu ile buluşması sonucu, temiz suda da sıcaklık normali üzerine çıkacaktır (Aktürk, 2009). Sudaki oksijenin çözünürlüğünün, sıcaklıkla ters orantılı olarak ilerlediğini düşünürsek, sudaki canlı yaşamın devamı için gerekli oksijenin yetersiz kalacağı sonucu ortaya çıkacaktır. Biyolojik kirlilik ise halk sağlığı açısından en önemli kirliliktir. Patojenik mikroorganizmaların, bakterilerin ve mantarların alıcı ortamda gözlenmesi bu tip kirlenmeyi düşündürür. Kimyasal kirlilik ise suda inorganik ve/veya organik kökenli maddelerin (ağır metal iyonları, pestisidler, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, yüksek konsantrasyonda flor, klor, sülfat ve fosfat, boyar maddeler) bulunmasından kaynaklı oluşur.

Organik kirleticiler arasında önemli yer tutan reaktif boyalar; renk sabitlemedeki tutarlılığı, parlak renk vermesi ve kolay uygulanabilirliği açısından sıklıkla kullanılmaktadır. Bu reaktif boyalar standart arıtım işlemleri kullanılarak giderilemediğinden çevre kirliliği açısından en sorunlu boyalar olarak değerlendirilebilir. Su kaynaklarına deşarj edilen rengi giderilmemiş atık sular, sucul canlıların gün ışığın kullanmasını engelleyerek fotosentetik aktiviteni azalmasına neden olurlar. Fotosentetik aktivitenin azalması oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olur. Ayrıca boyar maddelerin yapısındaki aromatik bileşikler, metal ve klor grupları da sucul yaşam için toksik etki

oluşturmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı atık sularda renk giderimi büyük önem taşımaktadır (Fu ve Virarahavan, 2000).

Boyar maddeler suları renklendirmelerinin yanısıra son derece kompleks bir kimyasal yapıya sahip olduklarından, bu maddelerin gideriminde zorluklar yaşanmaktadır (Gönüler, 2012). Özellikle azo-boyar maddeler yapılarında kanserojenik olan amin grupları bulundurduklarından tüm ekosistem için oldukça zararlıdırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995).

Yeryüzündeki kaynakların sonsuz olmadığı ve dünya nüfusunun hızla arttığı göz önünde bulundurulursa; canlı yaşamın devamı için gerekli temiz suya ulaşmak ve bunun sürdürülebilirliği yakın gelecekte insanoğlunun karşılaşabileceği en büyük sorundur. Bu yüzden mevcut kaynakların daha iyi kullanılması, sanayide daha az ve daha zararsız atık prensibinin benimsenmesi, arıtma proseslerinde yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve kullanılması son derece önemlidir. Atık suların arıtılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

1.2. Atık suların Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Atık su arıtımı, endüstriyel, evsel, tarımsal yada diğer kullanımlar sonucu kirlenmiş suların; deşarj edilecekleri ortama verilmeden önce o ortamın biyolojik ve ekolojik özelliklerini olumsuz etkilemeyecek şekilde, kirlilik özelliklerinin kullanılacak alana bağlı olarak istenilen seviyeye indirilmesini sağlayan fiziksel, kimyasal ve biyolojik tekniklerin birinin veya birkaçının uygulanmasıdır.

1.2.1. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtma uzun yıllardan beri kullanılan, en çok rağbet gören; suda kirliliğe neden olan çözünmüş maddelerin kimyasal reaksiyonlardan yararlanılarak uzaklaştırılması prensibine dayanan bir metottur. Bu yöntemin rağbet görmesinin en önemli nedeni; uygulanan kimyasalın ve kimyasalın doz değişikliğinin atık su kalitesinde kolayca değişim yaratabilmesidir. Atık su arıtmada sık kullanılan

kimyasal yöntemler arasında flokülasyon, kimyasal çöktürme ve çeşitli oksidasyon işlemleri mevcuttur (Socha,1991).

Suların daha yüksek düzeyde arıtılması için kullanılan yöntemler arasında; aktif karbon adsorpsiyonu, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, ters osmoz, kimyasal olarak indirgenme ve yükseltgenme gibi metotlar bulunmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990). İleri oksidasyon bir diğer adıyla geliştirilmiş oksidasyon kimyasal yötemler içinde en yaygın kullanılanıdır. Yöntem, yüksek oranda reaktif ve oksitleyici ajanın kirlilikler üzerine okside reaksiyonu temeline dayanmaktadır (Sharma ve Sanghi, 2014). Bu süreç iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak oksitleyecek ajanın oluşturulması sağlanır. Daha sonra oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Oksijen, hidrojen peroksit, hipoklorit sık kullanılan oksitleyicilerden bazılarıdır. Ozonlama, fenton ayıracı, fotokimyasal yöntem, klorlu bileşiklerle oksidasyon gibi farklı uygulamaları mevcuttur. Bu yöntemin antajı yüksek miktardaki kirleticilerin oksidasyonuna karşılık, arıtılmış su kalitesinde esneklik ve küçük boyutlu donanım kullanımıdır. Dezavantajı ise, yüksek enerji kaynakları (UV lambaları, elektron ışınları, radyoaktif kaynaklar) ve kimyasalların kullanımının getirdiği özel ve maliyetli güvenlik gereksinimleridir.
Ozonlama 1970'lerden beri sentetik yapıdaki boyaların gideriminde uygulanan etkili bir yöntemdir. Ozon; klorlu hidrokarbonları, fenol bileşiklerini ve aromatik hidrokarbonlarını oksitleyerek parçalanmasını sağlar. Ozonlama ile yapılan renk gideriminde boyanın cinsi önemli bir parametredir. Bu yöntemle suda çözünmeyen polyester boyayıcılar dışındaki tüm boyaların rengi giderilebilir (Perkins ve ark., 1995). Ozonlama yapılan bir çalışmada; yöntemin, KOİ'yi %87 oranına kadar düşürebildiği, atık suyun biyobozunurluğunu ise en az 11 en fazla 66 kez arttırdığı gözlenmiştir (Wu ve Wang, 2001).

Ozonlamanın avantajlarından biri, boya banyo çıkış sularının tekrar kullanılmasıdır (Perkins ve ark., 1995). Bir diğer avantajı ise ozonun gaz halinde uygulanabilmesidir. Böylece ozonlama sonunda katı atık çamuru oluşmamaktadır.

Yöntemin dezavantajı ise yarı ömrünün çok kısa (yaklaşık 20 dakika) olduğu ve bu yarı ömre bağlı işlemin sürekliliğinin devam etmesi ve maliyet fazlalığıdır.

Fotokimyasal yöntem ise boya moleküllerinin; hidrojen peroksitli ortamda UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O'ya parçalanmasıdır. Parçalanma sonrasında ortamda yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikalleri açığa çıkar. Burada parçalayıcı ve radikali ortaya çıkarıcı etken UV ışığıdır. Bu yöntemle kimyasal oksidasyon gerçekleşmiş olur. Bu yöntemde boyar maddenin arıtılması; UV ışığın şiddetine, pH'a, kimyasal yapıya, boya banyosunun içeriğine bağlıdır (Robinson ve ark., 2001).

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) toksisitesi yüksek atık suların oksidasyonunda kullanılmaktadır. Bu yöntemde, demir iyonları hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek hidroksil (-OH) radikalini oluşturur ve güçlü oksitleyici özelliğiyle boyar madde molekülünü bozunmasını sağlar. Fenton ayıracı kullanılarak yapılan çalışmada yalnızca ön oksidasyon uygulamasında dahi renk gideriminin, KOİ gideriminden daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. Renk ve KOİ gideriminin bir kısmının bu basamakta gerçekleştiği de bu çalışmada belirtilmiştir (Kang ve Chang, 1997). Fenton tuzları ile renk giderimi, düşük ph değerlerinde ve yüksek boyar madde konsantrasyonlarında yüksek performans sağlar. Tüm bu avantajların yanı sıra bu yöntem uygulandıktan sonra ardından bir floklaştırma prosesini de gerektirdiğinden, kirleticiler çamura transfer olurlar ve sonrasında çamur bertarafıyla karşı karşıya kalınır (Robinson ve ark., 2001).

Atık sularda renk giderimini klorlu bileşiklerlede yapmak mümkündür. Bu yöntemde mevut klor iyonu boya molekülünün amin grubuna etki eder ve azo bağını kırar. Bu yöntemde klor konsantrasyonu arttıkça renk giderimi de artar. Fakat, klorun su kaynaklarına olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde gideriminde kullanımı azalmıştır.

Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yönteminde; askıda duran veya çok yavaş çöken ve bulanıklığa neden olan taneciklerin çöktürülmesi kimyasal yardımıyla sağlanır. Flokülasyonda; taneciklerin salkımlaştırılması, ortama yüksek

molekül ağırlıklı organik polimer ilavesi ile sağlanır. Tanecikler köprüler oluşturarak salkımlaşırlar (Bhandari ve Ranade, 2014). Atık su arıtmada kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ ve kireç sayılabilir (Tünay ve ark., 1996). Kimyasal floklaştırma yönteminde ilk kurulum işletim maliyetinden ziyade işletme devam masrafları önem taşımaktadır. Aynı zamanda bu yöntem, su içerisinde metal konsantrasyonunu arttırdığı ve toksik çamur oluşmasına yol açtığı için insan sağlığı açısından riskler taşımaktadır (Taşdemir ve Erdem, 2010; Sharma ve Sanghi,2014).

1.2.2. Biyolojik Yöntemler

Bu yöntem, atık sularda kolloidal yada çözünmüş halde bulunan organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından bozunması, atık sudan ayrılma prosesidir. Fiziksel ve kimyasal işlemler karşılaştırıldığında çok daha ekonomik bir arıtım sağlanabilmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel yöntemlere kıyasla daha az maliyet ve çamur oluşumu nedeniyle atık su arıtımı için ideal çözüm gibi görünmektedir (Wu ve ark., 2001). Fakat teknik kısıtlamalardan dolayı bu yöntemin uygulanabilirliği, işleme konulan kimyasalların zehirliliği ve daha az esnekliği, günlük değişime karşı aşırı duyarlılık ve bu tesisin geniş bir alan gerektirmesi bu yöntemin dezavantajlarındandır (Ahmaruzzaman, 2008). Endüstride biyolojik arıtmada yöntem aerobik ve anaerobik diye ikiye ayrılır.

Aerobik yöntemde bozunmayı sağlamak için oksijenli solunum yapan mikroorganizmalar kullanılır. Bu mikroorganizmalar aktif çamurda kolloidal yada çözünmüş olarak bulunan maddeleri biyolojik floklara dönüştürürler. Bu yöntemde havalandırma havuzunda mikroorganizmaların askıda kalması beklenendir. Floklaşan bu yapılar, biyolojik üniteyi takiben çökelme havuzuna aktarılır. Temiz su ayrıştırılırken, çöken kısım havalandırma havuzunda istenen mikroorganizma konsantrasyonunu korumak için sisteme geri gönderilir. Çamurun fazlası sistemden uzaklaştırılır. Suda çözünen bazik boyalar ve bazı azo boya atıkları için bu yöntem çok kullanışlı değildir. Çünkü mikroorganizmalar bu tür bileşikleri

indirgeyememekle beraber yalnızca bir kısmını tutarak renk giderimi sağlarlar. Molekül ağırlığı yüksek olan boyar maddelerin parçalanabilirliğinin zorluğu, moleküllerin biyolojik hücre zarından geçememesidir (Willmott ve ark., 1998).

Atık sudaki azo boyar maddelerin giderilmesi çalışmasında, azo boyaların ortalama % 10'unun mikroorganizmaya tutunduğu, arda kalan büyük kısmının çamurdan değişime uğramaksızın geçtiği belirtilmiş ve aerobik sistemlerin azo boya içeren atık su arıtımında kullanışlı olmadığı vurgulanmıştır (O'neill ve ark., 2000a). Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak ayrıştırılabileceğini gösteren çalışmalar vardır (Coughlin ve ark., 1997). Başarılı bir aerobik arıtma prosesinde dikkat edilmesi gereken hususlar:

- ✓ Atık su içerisindeki besleyici madde konsantrasyonu düşük olmalıdır
- ✓ Bakteri, substrat ve çözünmüş oksijen uygun bir dizayn ile bir araya getirilmelidir.
- ✓ Başarılı bir biyolojik bozunma için optimum çevre şartları (pH, sıcaklık) sağlanmalıdır (Bhandari ve Ranade, 2014).

Aerobik yöntemde ise organik ve inorganik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla parçalanması ve CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Böylece su arıtılırken, enerji gereksinimi için biyogaz elde edilir.

Bu yöntemde ilk olarak organik bileşikler; asidojenik bakteriler tarafından düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüştürülür. Daha sonra, bu ara ürünü kullanan asetojenik bakteriler asetat, CO_2 ve H_2 açığa çıkarırlar. Son olarakta metajenik bakteriler CO_2 ve asetatı metana indirgerler. Burada ortaya çıkan metan ve karbondioksit, parçalanmanın verimi hakkında bilgi vermektedir.

Anaerobik arıtma ilk olarak sadece çamurların çürütülmesi amacıyla kullanılmış olsada, sonrasında aerobik arıtmadan verim alınamayınca avantajları keşfedilmiş, yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Aerobik arıtmaya kıyasla

daha az enerji gereksinimi hatta son ürün olan metanın enerji olarak kullanılabilirliği yaygınlaşmasına neden olmuştur.

Bazı azo boyar maddelerde renk giderimi azo bağının anaerobik koşullarda kırılmasıyla sağlanmaktadır (Robinson ve ark., 2001). Bu kırılmayla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminlerde ortaya çıkabilmektedir. Bu aromatik aminler sitotoksik, mutajenik etki gösterebilirler. Bu yüzden bu aminlerinden giderilmesi gerekmektedir. Bu ancak aerobik ortamda mümkündür. Böylece bazı boyar maddeleri içeren atık suların temizlenmesinde kombine anaerobik-aerobik sistem kullanılması etkili bir renk gideriminin yanında zararlı yapılarıda yok etmektedir (O'neill ve ark., 2000b).

Bu sistemde mikroorganizma miktarının yüksek olması önemlidir. Bunun için önemli parametreler;

- Kalış süresi
- Sıcaklık
- Redoks Potansiyeli
- pH
- Besleyici maddenin içeriğidir (Bhandari ve Ranade, 2014).

1.2.3. Fiziksel Yöntemler

Bu yöntemlerden endüstride sık kullanılanlar adsorpsiyon tekniği, membran filtrasyonu ve iyon değişimidir.

Membranlar bir türün geçişine izin verirken, diğer türün geçişine izin vermeyen seçici engeller olarak tanımlanabilir. Membran ile ayırma işlemi por çapına göre eleme esasına dayanan bir ayırmadır (Bhandari ve Ranade, 2014). Membran prosesleri yaygın olarak kullanılır. Önemli avantajı sıcaklığa, beklenmeyen bir kimyasala veya mikrobiyal aktiviteye karşı oldukça stabil kalabilmesidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu

kullanılan sistemlerde çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde kaldığını göstermiş fakat bu boyar maddenin suyun yeniden kullanılmasını engellemediğini de belirtmiştir (Rozzi ve ark., 1999). Membran teknolojileri, son kalan atığın bertarafında oluşabilecek problemler, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranların tıkanma olasılığı ve temizliğinin sürekli sağlanmasının zorluğu gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve ark., 2001).

Adsorpsiyon teknikleri zorlayıcı kirliliklerin gideriminde gösterdikleri yüksek verimden dolayı son yıllarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Hem ucuz hemde yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlayan bir sistemdir. Adsorpsiyon prosesinin etkisi, adsorbentin yüzey alanına, pH ve temas süresine, tanecik büyüklüğüne, sıcaklığa ve boya-sorbent ilişkisine yakınen bağlıdır. Bu teknik atık sulardan boyar madde, pestisit, fenol gibi çeşitli organik maddelerin bertaraf edilmesinde ve biyolojik oksijen ihtiyacının kontrolünde son derece etkilidir (Şengül ve Küçükgül, 1990; Akbal, 2005).

Boyar maddeli atık sularında iyon değiştiricilerin kullanılması yaygın değildir. Bu yöntemde atık su, iyon değişim bölgeleri doygunluğa ulaşıncaya kadar reçine üzerinden geçer. Böylece atık sudaki hem anyonik hemde katyonik boyalar uzaklaştırılabilir. Bu yöntemin avantajı adsorbent kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra verim arttırımı için gerekli iyileştirmelerinin yapılabilmesidir. Dezavantajı ise pahalı olmasıdır. Organik çözücüler oldukça pahalıdırlar ayrıca bu yöntem dispers boyalar için uygun değildir (Robinson ve ark., 2001).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazdaki atom, iyon ve moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyine transferi, orada birikmesi ve yoğunlaşmasıdır. Genellikle faz yüzeyinde oluşan, tutunma olarak gerçekleşen ayırma işlemidir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyinde tutan maddeye ise adsorplayıcı (adsorbent) denir. Adsorpsiyon, tutunma esasına dayalı olarak, sıvı-sıvı, sıvı-katı, sıvı-gaz, katı-gaz gibi iki ayrı fazdaki ara yüzeylerde meydana gelmektedir (Eşiyok, 2011).

Adsorpsiyon, adsorplayıcı maddenin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ileri gelmektedir. Molekülü bir arada tutan kuvvetler, molekülü dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu molekülün dışa çeken yüzey kuvvetlerindeki dengesizlik, çözücüde çözünmüş halde bulunan diğer maddeleri kendine doğru çekmesine neden olur. Dengelenmemiş yüzey kuvvetleri kendisine tutunan çözünmüş moleküller tarafından dengelenir. Bu dengelenmeyle tutunum yani adsorpsiyon gerçekleşmiş olur. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır (Toprak, 1999; Taşçı, 2008; Dağdelen, 2012). Adsorpsiyon olayı sonucu ortaya çıkan ısı, yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arası ortaya çıkan etkileşimin sonucudur (Sarıkaya, 2017).

Atık su arıtım süreçlerinde en sık kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Suda çözünmüş halde bulunan maddelerin yüzeyde birikmesi, çözücü ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Sudaki apolar moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucunda adsorbent yüzeyine tutunmalar başlar ve çözücünün yüzey gerilimi azalır. Arıtma işlemlerinde adsorbentlere tutunma hızı o işlemin verimi için oldukça önemlidir (Nas, 2006).

Atık su arıtımı ve diğer endüstriyel uygulamalarda adsorpsiyon işlemlerinde, adsorbent olarak doğal ve sentetik reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko, 1985).

1.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcı maddenin yüzeyi ile yüzeyde biriken adsorbat molekülleri arasında etkili olan kuvvetlere bağlı olarak işlem 3 şekilde gerçekleşebilir.

1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon tipinde zayıf çekim kuvvetleri etkindir. Adsorplanan madde zayıf Van Der Walls kuvvetleri ile yüzeye tutunmuş durumdadır.

Adsorplanan madde katının kristal örgüsüne nüfuz edemez, yüzeyde hareketli bir şekilde bulunur. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak tersinirdir (Mustafaoğlu, 2011). Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük adsorpsiyon ısısıyla karakterizedir. Su ve atık sularda olan bir çok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel tiptedir.

1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayıcı katı madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasında fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucu oluşur (Özdemir, 2005). Kimyasal adsorpsiyonda tutunma yüzeyinde bir kimyasal bağ oluşur ki bu genelde güçlü kovalent bağlardır. Adsorlayan ve adsorplayıcı arasındaki bağ sıcaklık artmasıyle daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşir (Bhandari ve Ranade, 2014; Sharma ve Shangi, 2014). Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde bir tabaka oluştururlar ve bu moleküller yüzey üzerinde sabittirler. Adsorbentin yüzeyi tamamen bu tabaka ile kaplandığında doygunluğa ulaşmış adsorplama kapasitesi bitmiş demektir. Genelde tersinmezdir. Daha sonra desorpsiyonun gerçekleşmesi için, adsorbentin çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyon değişimi temeline dayanan adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü alanlara doğru birikmesidir (Özdemir, 2005; Taşçı, 2008). Bu tipte adsorpsiyonu etkileyen unsur iyon yükü ve iyon çapıdır (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.3.2. Adsorpsiyonun Kullanım Alanları

Adsorpsiyon, endüstride ayrıştırma, saflaştırma ve geri kazanım süreçlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Atık su arıtma ve içme suyu

temizleme tesislerinde; rahatsız edici tat ve kokunun giderilmesinde, eser miktardaki toksik bileşiklerin giderilmesinde, evsel temizleyicilerinin kullanımı sonucu suda oluşan kalıntıların uzaklaştırılmasında, arıtma tesislerinde son sularda bulunabilecek pestisitlerin alıcı sulara bulaşmaması için bir arıtma tekniği olarak kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1990). Aynı zamanda şeker üretim prosesinde ham şekerin renginin giderilmesinde, yağ eldesinde yağa istenilen koku ve rengin verilmesinde, petrol işleme tesislerinde istenilmeyen hidrokarbonların uzaklaştırılmasında, doğalgazdan karbondioksit ve sülfürün uzaklaştırılmasında, madenlerde cevher geri kazanımında kullanılır (McKay, 1996).

1.3.3. Adsopsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbentin yüzey alanı, adsorbentin gözenek büyüklüğü, adsorbatın çözünürlüğü, pH değeri, sıcaklık, karıştıma hızıdır.

1.3.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan; adsorbentin yüzey alanının artması adsorplanan madde miktarınında fazla olması anlamına gelmektedir. Adsorbentin tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı genişleyeceğinden, adsorbatla daha fazla temas halinde olur ve tutunum fazlalaşmakta buda adsorpsiyon hızında artışa neden olmaktadır. Adsorbent yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, adsorplama davranışınada etkilemektedir (Aşçı, 2006).

1.3.3.2. Adsorbentin Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyonun temeli adsorplanacak maddenin adsorbente tutulması ilkesine dayandığından; adsorbentin gözenek büyüklüğünün artması demek adsorplanacak maddenin tutunabilme şansının o kadar artması demektir. Adsorbent olarak kullanılan maddelerin gözenek büyüklük sınıflandırılması IUPAC tarafından yapılmış ve;

- 50 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 2 ile 50 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 2 nm'den küçük olanlar mikro gözenekli olarak sınıflandırılmıştır.

Makro gözenekler adsorpsiyon boyunca adsorbat moleküllerinin adsorbent içine girmesine, mezo gözenekler adsorbat moleküllerinin daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarlar. Mikro gözenekler ise yüzey alanını genişleterek adsorbatın daha kolay tutulumunu sağlamaktadır (Koçer, 2013; Elmas, 2014).

1.3.3.3. Adsorbentin Çözünürlüğü

Adsorpsiyondaki en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesinin kontrolü için çözünürlüktür. Bir maddenin adsorplanan miktarı ile bu maddenin o ortamdaki çözünürlüğü ters orantılıdır. Adsorbat, çözelti ortamında ne kadar kolay çözünürse bağ o kadar kuvvetli olur buda adsorplanan madde miktarını düşürür. Çözücü ve çözünen bağı ne kadar zayıf olursa adsorpsiyon o kadar iyi gerçekleşmektedir (Lundelius Kuralı). Böylece adsorbatı çözeltiden ayırmak kolay olmaktadır (Taşçı, 2008).

1.3.3.4. Çözeltinin pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri pH'dır. Çözelti ortamının pH değeri belirleyen hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli adsorplanma yeteneklerinden dolayı hem adsorbentin yüzey yükünü hemde adsorbatın iyonlaşmasını etkilerler. Ortamda bulunan (H^+) ve (OH^-) iyonları, yüzeye bağlanmak için adsorbat iyonları ile yarışa gireceklerdir. Buda adsorbatın daha az tutunması dolayısıyla adsorpsiyonun daha az verimle gerçekleşmesi demektir. Ayrıca çözücü ortamın pH değeri negatif yada pozitif yüklü adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Dolayısıyla adsorpsiyonda nötr

duruma göre daha az yada daha fazla olacaktır (Doğan, 2001; Güler ve Alpaslan, 2013).

1.3.3.5. Sıcaklık

Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir parametre olmakla birlikte adsorplama hızını ve miktarını etkilemektedir. Genelde sıcaklığın artması ile adsorbat moleküllerinin, adsorbent gözeneğine difüzyonu artar. Sıcaklığın bir diğer etkiside tepkimenin ekzotermik yada endotermik olmasına göre değişmektedir. Ekzotermik adsorpsiyon tepkimelerinde ortamda ısı artışı olur bu durumda adsorpsiyon hızını arttırmak ortam sıcaklığının azaltılması ile mümkündür. Endotermik adsorpsiyonlarda ise ortam sıcaklığını arttırmak adsorpsiyon hızını arttıracaktır. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan çok büyük sıcaklık oynamaları, adsorpsiyonu çok önemli ölçüde etkilememektedir (Gül, 2001; Bilir, 2009).

1.3.3.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı çözeltinin karıştırma hızından etkilenmektedir. Adsorpsiyon hızı genellikle karıştırma hızı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Karıştırma hızına göre film difüzyonu veya por difüzyonu gerçekleşmesiyle adsorpsiyon hızı kontrol edilebilir. Karıştırma hızının yavaş olduğu ortamda partikül çevresindeki sıvı film kalınlığı fazla olduğundan, film difüzyonu gerçekleşeceğinden adsorpsiyon hızını sınırlandırır. Fakat optimum bir karıştırma sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran por difüzyon noktasına kadar artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlandıran en önemli unsurdur (Gupta ve ark., 2007).

1.3.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Araştırmacılar adsorpsiyon işlemini daha az maliyetle daha verimli olarak çalışacak bir sistem haline getirmek için yenilenebilir ve ucuz adsorbent

arayışındadırlar. Bunun gerçekleşebilmesi içinse adsorpsiyon prosesinin iyi anlaşılması gerekmektedir (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Bu reaksiyon adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve artık madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu çözeltilerde konsantrasyon birimleri (mg/L, ppm v.s.) olarak verilmektedir (Ng ve ark., 2003).

Atık su ve içme suyu artımalarında kirlilik giderilmesinin verimi hesaplamalarında genelde adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarıyla artık suda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır (Önalan, 2013). İzotermler; sistem için en uygun adsorbentin belirlenmesinde, adsorbentin kullanım ömrünün tespit edilmesinde kullanılmaktadır.

Atık su arıtımında en fazla kullanılan izotermler; Langmuir ve Freundlich izotermleridir (Aksu ve ark., 1999).

1.3.4.1. Langmuir İzotermi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında bulunan ve gaz-katı adsorpsiyon prosesinde her basınçta uygulanabilen kuramsal bir bağıntıdır. Langmuir izotermi, denge adsorpsiyon sürecini yorumlamada ve katının toplam yüzey alanının tayininde başarı ile kullanılmaktadır.

Langmuir modeline göre, adsorbent yüzeyinde homojen dağılımda, sonlu sayıda ve hepsi aynı enerji düzeyinde adsorpsiyon merkezi vardır. Adsorplanacak madde, adsorbent üzerinde doygun tek bir tabaka olarak bulunur. Bu durumda adsorpsiyon tek tabakayla sınırlıdır (Tatlı, 2003; Gerçel ve ark.,2007). Adsorpsiyon bölgesel olarak gerçekleştiğinden, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler ve birbirleriyle etkileşime girmezler. Yüzey homojendir, yüzey her noktada aynı etkinliği gösterir. Yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Dolayısıyla birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının, adsorpsiyon hızına etkisi yoktur. Tüm bunlara karşılık desorpsiyon hızı yüzeyde

adsorplanmış madde miktarına bağlıdır. Bu modelde, adsorpsiyon entalpisinin tüm moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır. Langmuir modeli, seyreltik çözeltide gerçekleşecek adsorpsiyonlar için daha iyi sonuç vermektedir (Albayrak, 1990; McKay ve Al Duri, 1989; Tasmakıran, 2010).

Langmuir izoterm denklemi şu şekildedir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (1.1)$$

Burada;

q_e : Birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide, adsorplanmadan kalan madde konsantrayonu (mg/L)

q_m :Asorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklemde gerekli düzeltmeler yapılıp lineer hale getirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

İfadesi elde edilir. Burada C_e 'ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiği çizilerek, doğrunun eğiminden q_m , kesim noktasından ise K_L sabiti hesaplanır.

1.3.4.2. Freundlich İzotermi

Tüm adsorpsiyonlar homojen yüzey enerjilerinde gerçekleşmez. Bu durumda ise Langmuir izotermi kullanmak anlamsızdır. Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzeylerde ve adsorplanmış moleküller arası etkileşimin olduğu durumlarda Alman fizikokimyacı Freudlinch tarafından geliştirilen

Freundlich İzotermini kullanmak uygundur. Bu model çok tabakalı, tersinmez, sıvı çözelti adsorpsiyonları için uygundur (Tasmakıran, 2010).

Freundlich izotermi denklemi şu şekildedir;

$$q_e = K^f C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Burada;

C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg/L)

q_e : Birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti

n : Adsorpsiyon şiddetini belirten Freundlich sabiti

Denklem lineer hale getirilirse, Freundlich izotermi aşağıdaki gibidir.

$$ln\, q_e = ln\, K_f + \frac{1}{n}\, ln\, C_e \quad (1.4)$$

$ln\, q_e$ ' nin $ln\ C_e$ ' ye karşı değişim grafiği çizildiğinde; grafiğin eğimi n değerini, eğrinin y eksenini kestiği nokta ise $ln\, K_f$ değerini verir. 1/n heterojenlik hakkında bilgi veren bir parametredir, değeri 0-1 arasındadır. Bu değer sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri seyreltik çözelti proseslerinde daha etkindirler. Fakat heterojen yüzeylerin adsorpsiyonu incelendiğinde Freundlich izotermi, Langmuir izotermine göre daha iyidir (Aksu, 2001; Chiou ve Ya- Li, 2002).

1.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon işleminde; adsorbent-adsorbat etkileşimi, bu etkileşimin basamaklarını, işleyiş mekanizmasını anlayabilmek için kullanılan kinetik modeller

vardır. Bu modelleme adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyen, adsorpsiyon işleyiş mekanizması hakkında bilgi verdiği için oldukça önemlidir.
Bir çözeltide adsorpsiyon olabilmesi için gerçekleşmesini beklediğimiz 4 basamak vardır. Bunlar;

- Gaz yada sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına difüze olur. Adsorpsiyon düzeneğinde, hareketlilik olduğu için çoğunlukla bu durum ihmal edilir.
- Film tabakası sınırına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
- Sonra adsorbentin boşluklarına doğru hareket ederek adsorpsiyon yüzeyine doğru ilerler.
- Son olarak adsorbatın, adsorbent yüzeyine tutunması (sorpsiyon) gerçekleşir (Chu ve Chen, 2002).

Adsorpsiyon esnasında mekanizmanın nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması için ortaya konulan kinetik modeller; Pseudo-first order kinetik model, Pseudo-second order kinetik model ve Intra-particle difüzyon model olmak üzere 3 şekilde sıralanabilir.

Pseudo-first order kinetik model, sorpsiyon kinetiğini aydınlatmak için, Lagergen tarafından geliştirilmiş bir modeldir. Model (1.5) nolu eşitlikte gösterilmektedir (Ho ve McKay, 1998).

$$ln\,(q_e - q_t) = ln\,q_e - k_1 t \qquad (1.5)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

q_e : Adsorbentin denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

t : Temas süresi (dak) 'dır.

$ln\,(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilirse; bu grafiğin eğimi k_1 değerini, y eksenini kestiği nokta ise q_e değerini verir.

Pseudo-second order kinetik model ise adsorpsiyonun ilerleyen süreçlerini öngörmek, adsorpsiyon adımlarını kontrol etmek ve sürecin sorpsiyon mekanizmasıyla uyumlu ilerleyip ilerlemediğini kontrol etmek için geliştirilmiştir (Ho ve McKay, 1999).

Model (1.6) nolu eşitlikte gösterilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}\,t \qquad (1.6)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

q_e : Adsorbentin denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

t : Temas süresi (dak) 'dır.

t/q_t 'ye karşı t grafiği çizilirse; bu grafiğin eğimi q_e değerini, y eksenini kestiği nokta ise k_2 değerini verir.

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve eşitlik (1.7) da gösterilmiştir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{int}\sqrt{t} + C \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^2)

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren sabit

t : Temas süresi (dak) 'dır.

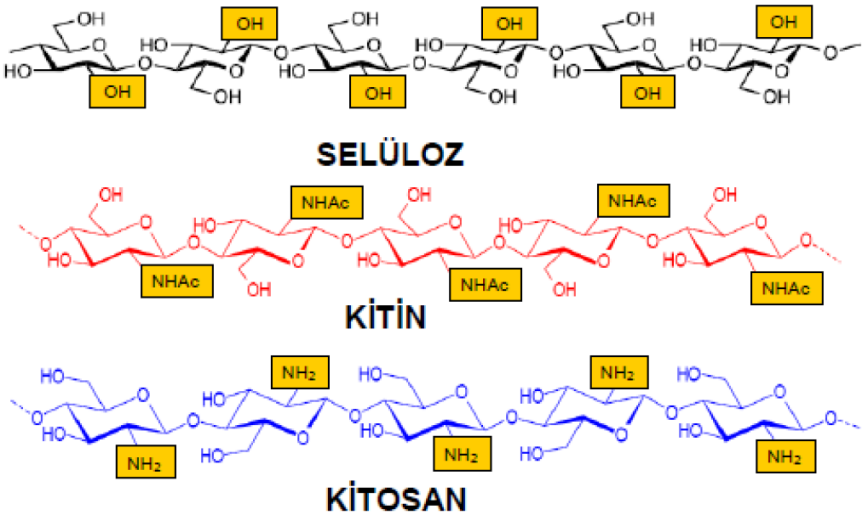
q_t 'ye karşı $\sqrt{t}$ grafiği çizilirse; bu grafiğin eğimi k_{int} değerini, y eksenini kestiği nokta ise C değerini verir.

1.4. Kitosan

Selülozdan sonra doğada en fazla var olan kitin doğal polisakkaritlerdendir. Dünyada yaklaşık her yıl 150 bin ton kitin üretimi yapılmaktadır. Kitin, kabuklu deniz canlılarında (karides, istiridye istakoz, yengeç) çeşitli mantar ve bakterilerin hücre duvarlarında ve böceklerde bulunmaktadır. Kitinin deastilasyonu ile de kitosan elde edilmektedir. Kitini dünyada ilk kez Henri Bracannot 1811 yılında mantarlardan keşfederken, 1894'de Hoppe-Seyler, kitinin asetamido gruplarının potasyum hidroksit içerisinde deasetile ederek kitosanı elde etmiştir (Rinaudo, 2006).

Selülozla benzer moleküler yapıya sahip olan kitosan, ikinci karbon atomuna bağlı gruplarda farklılık gösterir. Kitosanda bu amin grubu (-NH_2) iken, selülozda ise hidroksil (-OH) grubudur (Şekil 1.1). Kitinin alkali ortamda N-Deasetilasyonuyla üretilen kitosan, α (1→4)-bağlı 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranozun lineer bir polimeridir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitin

hidrofobik yapıda olmasından dolayı ve kuvvetli hidrojen bağı ihtivasıyla çözünmesi zordur. Bu yüzden kullanım alanları da kısıtlıdır. Toksik özelliği yüksek lityum klorür içerikli dimetilasetamid gibi çözücülerde çözünür. Çözünme esnasında üzerindeki amin grubunun protonlanması, kitosanın katyonik bir polisakkarit olmasını sağlamaktadır. Bu özelliğinden dolayı anyonik yapılı polimerlere tutunumu son derece yüksek olur (Lee ve ark., 2004).



Şekil 1.1. Kitin, Kitosan ve Selülozun Kimyasal Yapıları

1.4.1. Kitosanın Özellikleri

- Deasetilasyon derecesi (DD); kitinin yapısındaki asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. DD, üretim yöntemine ve kitin kaynağına göre değişiklik gösterir, bu değer % 40-100 aralığındadır.
- Molekül Ağırlığı; deasetilasyon derecesiyle doğru orantılı olarak, 50-2000 kDa aralığındadır.
- Viskozite; sıcaklık, pH, iyonik güç ve deasetilasyon derecelerine bağlıdır (<2000 mPaS).

- Çözünürlük; suda çözünmez, asidik ortamda çözünürlüğü iyidir (pH <6,5). Kitosanın deasetilasyon derecesi arttıkça, çözünme hızı artmakla birlikte, kitinin çözünmesi için kullanılan toksik özellikli dimetilasetamid veya lityum klorüre ihtiyaç duymaz. Asetik asit, sitrik asit, laktik asit, askorbik ve formik asit içerisinde iyi çözünür. Çözgen madde olarak en yaygını 4 pH'da % 1'lik asetik asittir.

Kitosan, yenilenebilir özellikte olup, biyouyumlu ve toksik değildir. Vücuttaki mukopolisakkaritler gibi fonksiyonel karbonhidratlarla uyumludur. İmmün sistem güçlendiricidir. Kemik oluşumunu sağlayan osteoblastın oluşumunu hızlandırır. Yaşlanmış veya zarar görmüş bazı dokuların (dişeti bağ dokusu gibi) onarılmasını sağlamaktadır (Guerra ve ark., 2011).

Lineer bir polietilenimin polimeri olan kitosan, reaktif hidroksil ve amin grupları içerir. Kitosanın en önemli özelliklerinden birisi de şelatlamadır. Kitosan kolesterol, yağlar, metal iyonları, proteinler ve tümör hücrelerini kuvvetli şekilde şelatlamaktadır (Pillai ve ark., 2009).

1.4.2. Kitosanın Kullanım Alanları

Kitosanın fiziksel ve kimyasal yapısı, biyouyumluluğu, toksik olmama ve yenilenebilir olması nedeni ile endüstride en çok tercih edilen polimerler arasındadır.

Asit ile nötralize edildikten sonra yüksek viskoziteye sahip olabilecek tek doğal katyonik reçine kitosandır. Bu yönüyle nemlendirici, krem, dalgalandırıcı, akne tedavisi, diş macunu, cilt bakımı ve banyo losyonlarında kullanılmaktadır (Kumar, 2000).

Geniş pH aralığında atık sudaki reaktif boyayı adsorbe edebildiğinden, boyaların uzaklaştırılmasında; katyonik polimer özelliğinden dolayı ise koagülant ve flokülant olarak atık su şartlandırmada kullanılmaktadır (No ve ark., 1996; Rinaudo, 2006).

Böcek ve parazitlerin yok edilmesinde, büyümeyi hızlandırıcı etkisinden dolayı tohum kaplamada ve gübre üretimlerinde, antimikrobiyal madde ve nematositlerde kullanılmaktadır (Sharp, 2013).

Katyonik özelliğinden dolayı amin gruplarıyla elyafa tutunarak geri dönüştürülen kağıdın mukavemetini arttırmak ve çok iyi film oluşturma özelliğinden dolayı kağıtta kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır (Andze ve ark., 2017).

Gıda üretiminde doğal kıvamlaştırıcı ve besin koruyucu olarak, hayvan yemi üretiminde ise katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bağırsak bakterilerinin büyümesini hızlandırmasından dolayı laktoz enzimi üretimini arttırmaktadır. Laktoz intoleransına sahip canlıların tüketebilecekleri gıda maddeleri üretiminde kullanılmaktadır (Gagne,1993).

Kitosan yapısında bulundurduğu fonksiyonel grupların avantajı ile enzimin immobilizasyonunda, protein ayrılmasında, kromatografik yöntemlerde ve hücre geri kazanımında kullanım alanına sahiptir (Spagna ve ark., 2001).

Bir çok alanda kullanımı artmakta olan kitosan, son dönemde medikal alanda da kullanılmaya başlanmış ve yara örtüsü üzerine çalışmalar yapılmıştır. Heparin ile polielektrolit kompleks oluşturduğundan yaraların daha hızlı bir şekilde iyileşmesi sağlanmaktadır (Anitha ve ark., 2014). Yağların metabolizmaya karışmadan vücuttan atılmasını sağladığından anyonik olan lipitlerle etkileşime girerek hem kolestrol düşürmek amaçlı hem de diyet amaçlı kullanılabilmektedir. Ayrıca hidrojel yapımı, kan pıhtılaştırıcı madde, timör inhibitörü, yara bandı ve sargı bezi, hemostatik madde, kontakt lens yapımı gibi konularda kitosandan faydalanılmaktadır.

1.5. Reaktif Red 198 (RR 198)

Günümüzde en çok kullanılan boyar madde türlerindendir. Reaktif boyar maddeler ağırlıklı olarak tekstilde pamuk bazlı ürünlerin boyanmasında kullanılmaktadır. Pamuk elyafına olan yüksek afinitesi en büyük avantajıdır.

Reaktif boyalar diklorotriazin veya monoklorotriazin halkaları içerirler. Reaktif boyar maddelerin elyaf üzerine kuvvetli bağlanması bu klorotriazinler sayesinde olmaktadır. Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplarla gerçek, güçlü kovalent bağ oluşturabilen tek boyar madde grubudur (Kurbanova ve ark., 1998).

Reaktif Red'de bu boyaların mavi ve sarı ile birlikte tekstilde en sık kullanılan renklerindendir. Küçük partikül özelliği ile life hızlı bir şekilde nüfuz eder ve canlı parlak renklendirme sağlar.

Reaktif Red 198'in yapısında diğer tüm reaktif boyar maddeler gibi; elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan bir reaktif grup, kromofor taşıyan ve moleküle renk veren grup, renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan bir reaktif grup taşıyıcısı ve çözünürlüğü sağlayan bir grup vardır (Clarke ve Anlıker, 1980). Reaktif Red 198 'in özellikleri ve kimyasal yapısı Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. RR 198 Boyar Maddesinin Özellikleri

CAS numarası	145017-98-7
Boya Grubu	Azo
Molekül ağırlığı (g/mol)	984,183
Moleküler formülü	$C_{27}H_{18}C_lN_7Na_4O_{16}S_5$
λmak	520

1.6. Çalışmanın Amacı

Reaktif Red 198 endüstride boyama proseslerinde sıklıkla kullanılan dolayısıyla atık sularıda bertaraf gerektiren bir boyadır. Su kaynaklarının kısıtlılığı, çevre kirliliği, sucul yaşamın ve canlı hayatın devamı düşünüldüğünde atık sulardan giderilmesi oldukça önemlidir.

Çalışmada; ülkemizde atık olarak ayrılan ve değerlendirilmeyen karides kabuklarından elde edilen kitosan biyopolimerinin Reaktif Red 198 gideriminde etkin bir adsorbent materyal olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, adsorpsiyon

izotermi ve kinetik modelleme gibi mühendislik uyulamalarında kullanılabilecek matematiksel eşitliklerin ortaya konulması amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mahmoodi ve ark. (2011); kitosan (% 85 Deasetilasyon dereceli) kullanarak tekstil atık sularındaki Direct Red 23 ve Acid Green 25 boyar maddelerinin giderimi üzerinde çalışmışlardır. Adsorpsiyonun belirli bir adsorbent miktarına kadar arttığı daha sonra sabit kaldığını gözlemlemişlerdir. Düşük başlangıç konsantrasyonunda, boyaların kitosan tarafından adsorpsiyonunun çok yoğun olduğu ve sistemin çok hızlı bir dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Atık suda kalan boya moleküllerinin artık konsantrasyonunun, daha yüksek başlangıç boya konsantrasyonları için daha yüksek olacağı sonucuna varılmıştır. Farklı pH değerlerinde, elektrostatik çekim kuvvetlerinin, boya molekülleri ve kitosanın organik özelliği ve yapısının, kitosan üzerindeki boya adsorpsiyonunda çok önemli roller oynayabileceği belirtilmiş olup en verimli pH değerinin 2 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca kitosanın anyonik boya gideriminde etkili bir biyosorbent olduğu, gerçekleşen adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modellemeyle ve Tempkin adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Iqbal ve ark. (2011) sulardaki acid yellow boyasını uzaklaştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada, karides atıklarından ekstakte ettikleri yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip kitosanı kullanmışlardır. Sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesinin pH, başlangıç konsantrasyonu, BET, Langmuir yüzey alanı ve adsorbentin gözenek hacmine bağlı olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda adsorpsiyon izotermleri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile belirlenmiştir.

Farklı asit boyalarının (acid green 25, acid orange 10, acid orange 12, acid red 18, acid red 73) adsorpsiyonu üzerine kitosan biyopolimerinin etkisine dair araştırma yapılmıştır (Wong ve ark., 2003). Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermleri kullanılarak tek bileşenli boya-kitosan sistemleri analiz edilmiştir. Langmuir izoterminin kullanılan 5 boya maddes içinde en iyi teorik korelasyonu sağladığı bildirilmiştir. Langmuir analiz sonuçlarına göre adsorpsiyon

kapasiteleri, acid green 25, acid orange 10, acid orange 12, acid red 18 ve acid red 73 boyaları için sırasıyla 645,1, 922,9, 973,3, 693,2 ve 728,2 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki farklılıkların her bir boyanın molekül boyutunun etkisinden ve sülfonat gruplarının sayısından dolayı olabileceği bildirilmiştir.

Reaktive Red 120 azo reaktif boyasının kitosan ve kitosan nanopartikülü ile adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı, sıcaklık, pH ve iyonik kuvvetlerin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında ve 4.4-5.4 pH değerlerinde ktosan nanopartiküllerin adsorplama kapasitesinin kitosana göre daha yüksek olduğu araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir. Başlanıç boya konsantrasyonu 80 mg/dm^3, kitosan konsatrasyonu 12 g/dm^3 ve kitosan nanopartikül konsantrasyonu 4,5g/dm^3 seçildikten sonra optimum pH aralığı belirlenmeye çalışılmıştır. Her iki adsorbentinde optimum çalışma pH aralığı yaklaşık 5 olarak bulunmuştur. Boya gideriminin, hem kitosan hem de kitosan nanopartikülü için maksimum 30°C civarında bir sıcaklıkta verimli olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. Çalışma sonucunda adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun ve ikinci dereceden kinetik modellemeyle uyumlu ilerlediği bildirilmiştir (Momenzadeh ve ark., 2011).

Pietrelli ve ark. (2015), asit, baz, reaktif ve direct boyarmaddelerin adsorpsiyonu üzerine kitosanın etkinliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun boya konsantrasyonu, tanecik boyutu, pH ve sıcaklık gibi birçok faktörden etkilendiği rapor edilmiştir. Kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin asit ve direkt boyalar için daha yüksek olduğu ve izoterm çalışmalarının Langmuir denklemi ile tanımlandığı bildirilmiştir.

Juang ve ark. (1997) sulu çözeltilerden vinil sülfonun ve klorotriazin reaktif boyaların adsorpsiyonu üzerine kitosanın etkisini araştırmışlardır. Denemelerde kitosan miktarı, parçacık büyüklüğü ve boya konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. Denge verileri en iyi Redlich- Peterson denklemi ile

sabitlenmiştir. Çalışmanın sonucunda kitosanın miktarı ve partikül büyüklüğünün önemli iki paratmetre olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Köylü ve ark. (2015) yaptıkları araştırmada kitosanın Acid Blue 29 maddesinin adsorpsiyonu ile renk giderimi üzerine etkisini araştırmışlardır. pH, adsorbent derişimi, başlangıç boyar madde derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Tekstil endüstrisindeki asidik boyar maddelerin, düşük pH'larda kullanıldığı öngörüsünden yola çıkarak pH 2-6 arasında çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. pH' ın 4 olduğu durumda en yüksek giderimi elde etmişlerdir ve bu değerde adsorpsiyonun yaklaşık 15-20 dk gibi kısa sürede dengeye geldiğini gözlemlemişlerdir. Adsorbent değişimini incelerken kitosanın 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 g ve 4,0 g/L konsantrasyonlarını çalışmışlardır. 1 g/L kitosan konsantrasyonunda; birim adsorbent kütlesinde giderilen Acid Blue 29 miktarı 102,94 mg/g iken, 4 g/L kitosan konsantrasyondaki giderim 25,55 mg/g'a düşmüştür. Sıcaklık ve başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde başlangıç boyar madde derişiminin 100 mg/L ve sıcaklığın 35^0C olduğunda optimum şartların yakalandığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinde, en iyi uyumun en yüksek regresyon katsayılarının elde edildiği Langmuir modelinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele oldukça iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda boyarmadde gideriminde kitosanın diğer adsorbentlere alternatif, ucuz ve oldukça verimli çalışan adsorbent olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Kitosan kaplı poliakrilonitril ile Acid Blue-113 adsorpsiyon performansının incelendiği çalışmada, % 90 deasetilasyon derecesine sahip kitosan kullanılmıştır. Poliakrilonitril iki aşamalı bir süreçten geçerek, yüzeyi homojen olarak kitosan ile kaplanmıştır. Polikarilonitril kaplama, kitosanın hidrofilikliğini ve adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde geliştirmiştir. Poliakrilonitril ve kitosan kaplı poliakrilonitrilin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında; 120 saatin sonunda dengeye ulaştığında adsorpsiyonların sırasıyla 48,6 mg/g ve 1368 mg/g olduğu gözlenmiştir. Boya adsorpsiyonunun kinetik verileri incelendiğinde ikinci

dereceli kinetik model ve Langmuir modeline uyumlu adsorpsiyon prosesi gözlemlenmiştir (Lou ve ark., 2019).

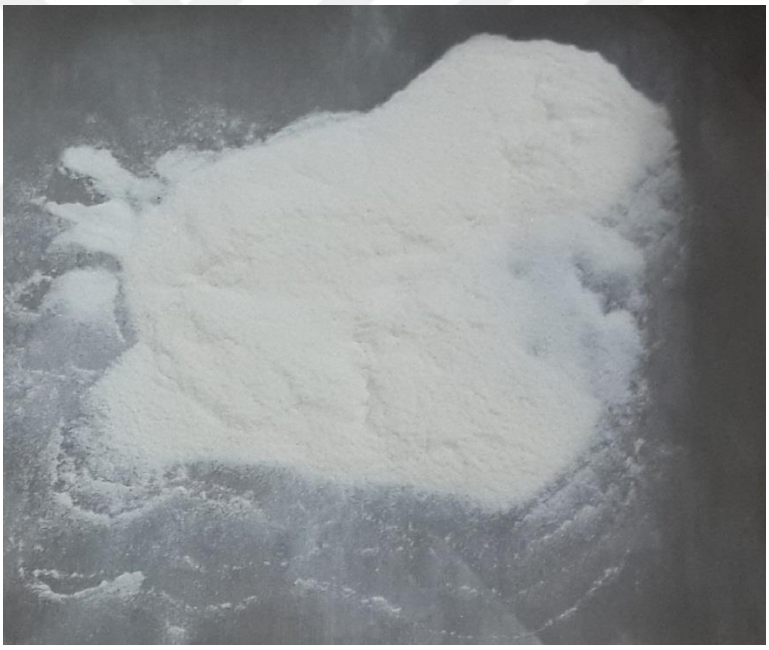
Demirçivi (2018) yılında yaptığı çalışmada asit turuncu II boyasının kitosan (yüksek deasetilasyon dereceli ve orta molekül ağırlıklı) ve zirkonyum-kitosan kompozitinin üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorbent olarak yaygın olarak kullanılan kitosanın, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için zirkonyum-kitosan kompozitini sentezlemiştir. Zirkonyum miktarının, temas süresinin, adsorbent miktarının, sıcaklığın ve pH değişiminin adsorpsiyonu nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. Zirkonyum miktarı değişimi incelenirken 500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 50 mL boya çözeltisi hazırlanmış ve adsorpsiyon 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Zirkonyum miktarının artması, asit turuncu II maddesinin adsorpsiyonununda artmasını sağlamıştır. Optimum pH değerinin tayini için 2-10 aralığında çalışılmış, pH 6,5'a kadar asit turuncu II adsorpsiyonu artış göstermiş ancak bu pH değerinden sonra adsorpsiyon yüzdesi azalmaya başlamıştır. pH 6,5 te zirkonyum-kitosan kompoziti % 99 lik bir adsorpsiyon performansı gösterirken, yalnızca kitosan kullanıldığında bu değer % 95 olmuştur. Adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde adsorpsiyona en uygun modelin Langmuir izotermi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca araştırma sonuçları, sentezlenen zirkonyum-kitosan kompozitinin asit turuncu II adsorpsiyonunda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, tekrar tekrar kullanılabilir, toksik olmayan ve ucuz bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbent

Çalışmada adsorbent olarak Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi'nde Küçükgülmez ve ark. (2011)'ın elde ettikleri ve karakterize ettikleri kitosan kullanılmıştır. Araştırmacılar kitosan biyopolimerini karides kabuklarından 4 aşamada (deproteinizasyon, deminerilizasyon, dekolorizasyon ve deasetilasyon) üretmiştir (Şekil 3.1). Kitosanın fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1**.** Kitosan

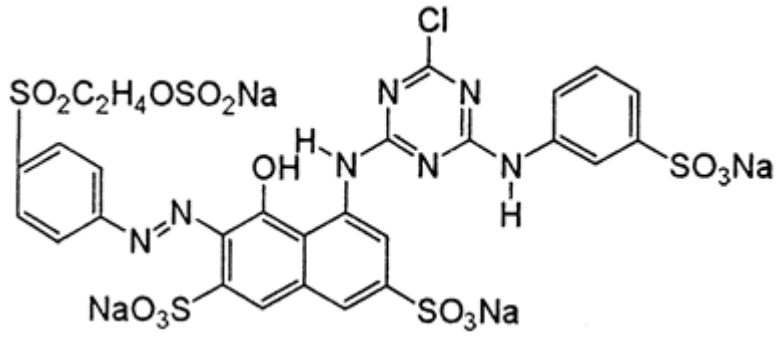
Çizelge 3.1 Çalışmada Kullanılan Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri (Küçükgülmez ve ark., 2011)

Parametre	
Nem (%)	1,33 ± 0,08
Kül (%)	0,61 ± 0,03
Deasetilasyon Derecesi (%)	92,19 ± 2,56
MolekülAğırlığı (kDa)	2,20 ± 0,03
Vizkozite (cp, 20°C)	56,52 ± 0,14
Su Tutma Kapasitesi (%)	712,99 ± 11,98
Yağ Tutma Kapasitesi (%)	531,15 ± 12,26

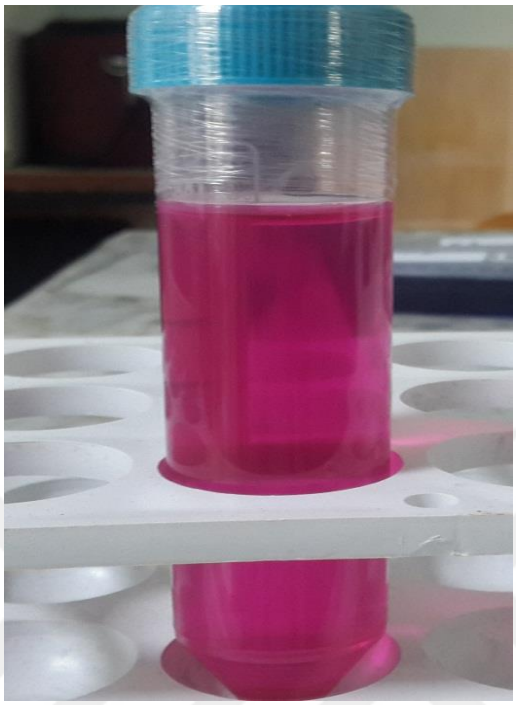
± Standard sapmayı göstermektedir.

3.1.2. Boyar Madde

Bu çalışmada; tekstil atık sularındaki reaktif boyalardan Reaktif Red 198 (RR198) ($C_{27}H_{18}C_lN_7Na_4O_{16}S_5$) kullanılmıştır. Reaktif Red 198 (CAS Number 145017-98-7, Molekül Ağırlığı; 968,21) Berdan Tekstil'den temin edilmiştir. Reaktif Red 198'in kimyasal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Boya çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. pH ayarlamalarında seyreltik sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 3.2. RR 198 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı



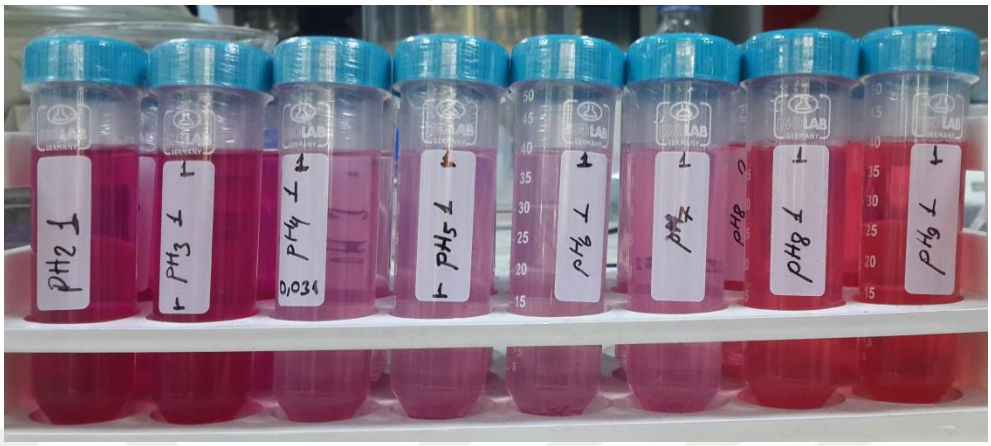
Şekil 3.3. RR 198 Çözeltisi

3.2.Metod

3.2.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.2.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Boya adsorpsiyoun üzerine pH'nın etkisini belirlemek için 0.3Mm konsatrasyonlarda 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 pH değerlerinde 8 ayrı çözelti hazırlanmıştır (stok çözelti seyreltilerek). Hazırlanan çözeltilerin üzerine 1 g/L olacak şekilde kitosan eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemi 120 rpm çalkama hızında orbital çalkalayıcıda 24 saat çalkalamaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda çözeltilerden alınan numuneler sanfrüj edilmiş ve UV-VIS spektrofotometre ile absorbans değerleri okunarak çözeltilerde kalan boyar madde miktarı belirlenmiştir.



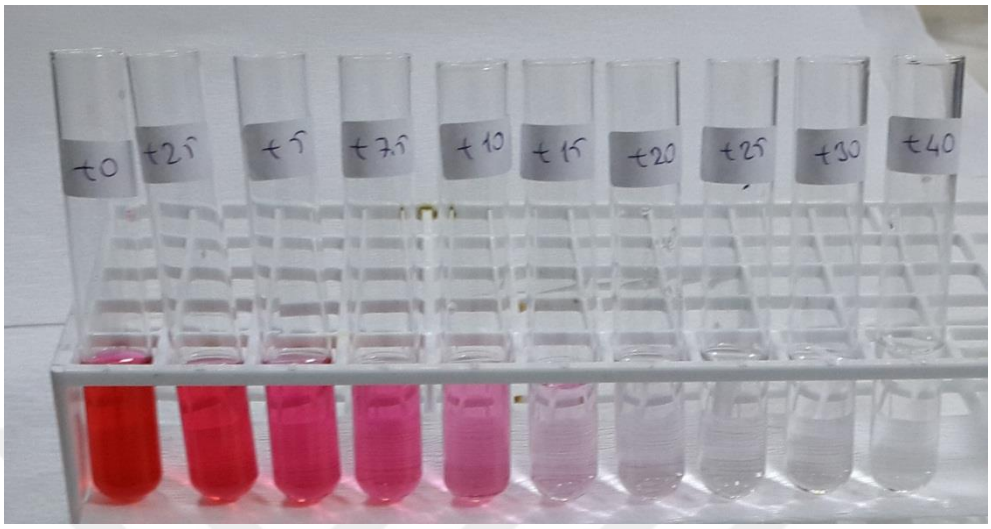
Şekil 3.4. Farklı pH Değerlerinde Kitosan ile RR198 Adsorpsiyonu

3.2.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Boya adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla 20, 30 ve 60°C sıcaklıklarda 1 g/L kitosan konsantrasyonunda ve 100 mg/L boya konsantrasyonunda 120 rpm'de karıştırılarak adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve UV spektrofotometrede okunmuştur.

3.2.1.3. Adsorpsiyon Üzerine Boya Konsatrasyonunun Etkisi

Boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Reaktif Red 198'in 100 mg/L ve 200 mg/L olarak 2 ayrı çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'sı 5'e ayarlanarak 1 g/L kitosan konsantrasyonu olacak şekilde katı kitosan partikülleri eklenmiş, 20°C sıcaklıkta 120 rpm'de karıştırılarak 40 dakika temas süresi boyunca belirli zaman aralıklarında örnek alınmış (Şekil 3.5) ve santrifüj işleminden sonra spektrofotometrik olarak ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.5. Farklı Sürelerde RR 198 Adsorpsiyon Değişimi

3.2.1.4. Adsorpsiyon Üzerine Kitosan Partikül Çapının Etkisi

Kitosan örnekleri 150 mesh elek kullanılarak elenmiş ve hem elek üstü hem de elek altı 2 farklı numune adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları zamana bağlı olarak 120 rpm karıştırma hızında 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve belirlenen zaman aralıklarında UV spektrofotometre ölçümleri yapılmıştır.

3.2.1.5. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri (1 g/L kitosan konsantrasyonu olacak şekilde) 3 saat 120 rpm'de çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Kitosanların Karakterizasyonu

3.2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanmaktadır. Boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kitosanların FTIR spektrumları Bruker marka Alpha Platinum ATR model

cihaz ile yapılmıştır. Ölçüm için kitosan örnekleri cihaza yerleştirilerek direkt spektrum verileri alınmıştır.

3.2.2.2. Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

SEM'de görüntülenecek numunelerin yüzeyi Cressington Sputter Quater 108 Auto cihazıyla püskürtme yöntemi kullanılarak ilk aşamada Altın-Paladyum (Au/Pd) ile kaplanmıştır. Yapılan bu kaplama işlemi ile iletken olmayan yüzeyler iletken hale getirilmiştir. Numune kaplanma aşamasında örnekler vakum altına alınarak numunenin özelliğine göre değişen akım ve süre ayarı yapılarak (45 saniye) Au-Pd tabakası ile kaplanması sağlanmıştır. Daha sonra FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskop cihazı ile yüksek vakum altında farklı kV büyütme oranlarında görüntüleme yapılmıştır.

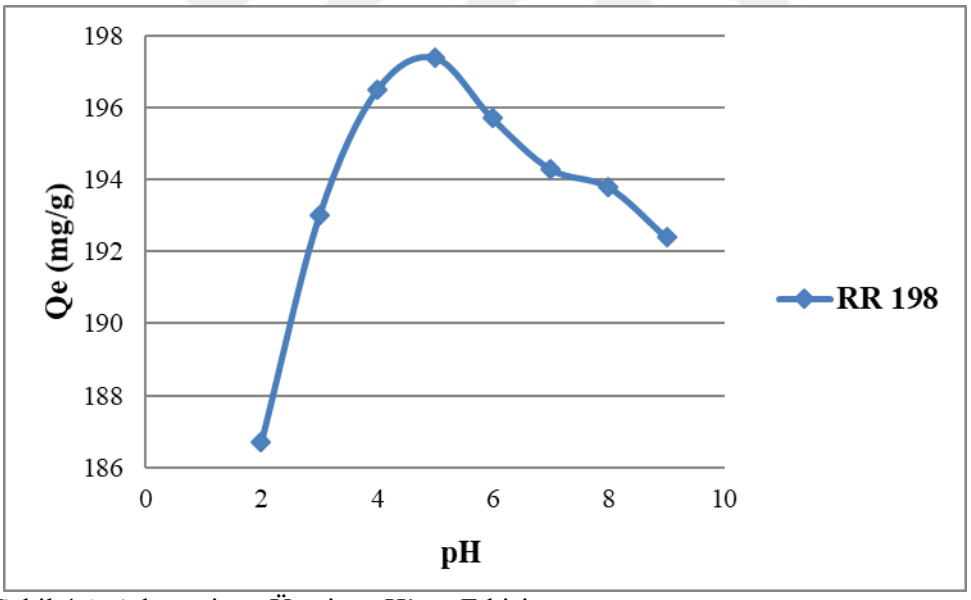
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Sonuçları

4.1.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nınEtkisi

Çalışmada boya adsorpsiyonu üzerine pH' nın etkisini belirlemek için 100mg/L boya ve 1g/L kitosan konsantrasyonlarında pH 2-9 aralığında çalışılmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisine ait grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının işleyişini etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'dır. Çözeltinin pH değerinin adsorbentin adsorplama kapasitesine etkisi büyüktür. pH'daki değişiklikler çözünmeyi, iyonlaşmayı ve adsorbentin yüzey yükünü etkilemektedir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Kitosan üzerine Reaktif Red 198'in adsorpsiyonu çalışmalarında pH'nın etkinliğini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda; sırasıyla pH 2'de 186,7 mg/g, pH 3'te 193 mg/g, pH 4'te 196,5 mg/g, pH 5'te 197,4 mg/g, pH 6'da 195,7

mg/g, pH 7'de 194,3 mg/g, pH 8'de 193,8 mg/g, pH 9'da 192,4 mg/g adsorpsiyon gözlemlenmiştir.

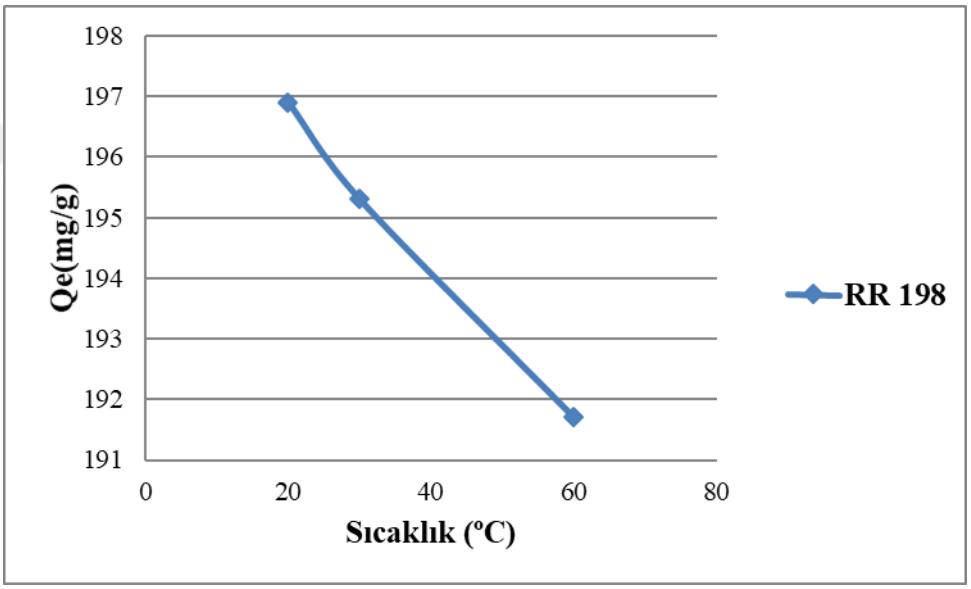
Sonuçlara bakıldığında pH 2'de adsorpsiyonun başladığı fakat bu noktadaki aşırı protonlanma sonucu kitosan molekülleri arasındaki itmeden dolayı adsorpsiyonun verimli gerçekleşmediği gözlenmiştir. pH 5'te en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşılmış, bu noktadan sonra (pH 6-9 aralığı) adsorpsiyon değerlerinin tekrar düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Kitosanın asitte çözündüğü göz önüne alındığında çözünmenin ardından bünyesindeki serbest amin ($-NH_2$) grupları protonlanır ve kitosan katyonik özellik kazanır. Adsorbentin ZPC (İzoelektrik nokası), değerinin altındaki pH değerlerinde, adsorbentin yüzeyi pozitif yüklü olacağından, düşük pH değerlerinde anyonik bir boya olan Reaktif Red 198'in adsorpsiyonu daha yüksek olacaktır. Yüksek pH larda ise adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum bazik hale gelen çözeltideki hidroksil (-OH) iyonları ile boya molekülündeki sülfonat (SO_3^-) iyonlarının katyonik kitosan yüzeyi ile etkileşime girmek için oluşturdukları rekabet ile açıklanabilir. Nitekim benzer bir araştırmada bazik ortamda adsorbent yüzeyindeki pozitifliğin azalmasının adsorpsiyonun düşmesine neden olduğu bildirilmiştir (Müjde ve Özer, 2003). Aynı şekilde Shankar ve ark. (2018)'da kitosanın aktif adsorpsiyon bölgelerinin sekonder hidroksil (-OH) ve primer amin ($-NH_2$) grupları olduğu, bu amin gruplarının kitosana istenen adsorpsiyon özelliği kazandırabilmek için kolaylıkla form verilebilecek fonksiyonel gruplar olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada kitosanı diğer bir çok adsorbentten ayıran özelliğinin, kitosan yüzeyinin adsorpsiyon işlemi sırasında iyonik türler için kompleks bir ortam görevi gördüğü sonucuna varılmıştır.

4.1.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen bir diğer parametredir. Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olması sıcaklık ve adsorpsiyon verimi arasındaki ilişki hakkında bilgi vermektedir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi belirlenirken, 100 mg/L Reaktif Red 198 ve 1g/L kitosan konsantrasyonlarında; 20°C, 30°C ve 60°C'de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda Reaktif Red 198 adsorpsiyonu; 20°C'de 196,9 mg/g, 30°C'de 195,3 mg/g, 60°C'de 191,7 mg/g olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.



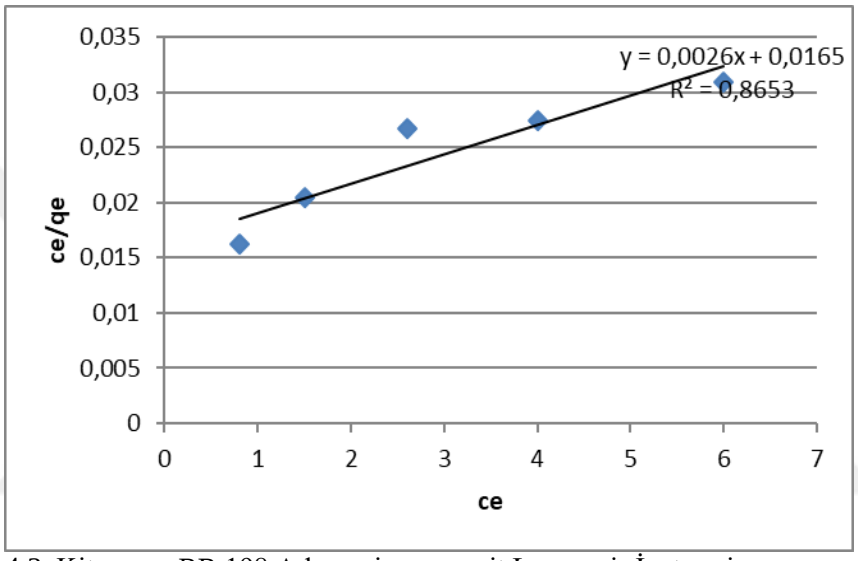
Şekil 4.2. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çalışmada sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermekle beraber, yüksek sıcaklıkta kitosan ile çözücü arasındaki ilişkinin kitosan ile boya molekülleri arasındaki ilişkiden daha etkin hale gelmesi ile açıklanabilir. Bunun sonucunda kitosan çözünmekte ve Reaktif Red 198 boyar madde adsorpsiyonu zayıflamaktadır.

4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

İzotermler, adsorpsiyon işleyişine dair bilgilenmek, mühendislik çalışmalarında yararlanılmak üzere adsorpsiyonun kinetik modellenebilmesi için

yapılan teorik hesaplamalardır. Mevcut çalışmayLangmuir izoterm modeline göre incelenmiştir. Kitosan üzerine Reaktif Red 198'in izoterm incelemeleri farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında (50, 75, 100, 150, 200 mg/L), 1g/L kitosan konsantrasyonunda, oda sıcaklığında ve pH 5'te incelenmiştir. Elde edilen izoterm Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



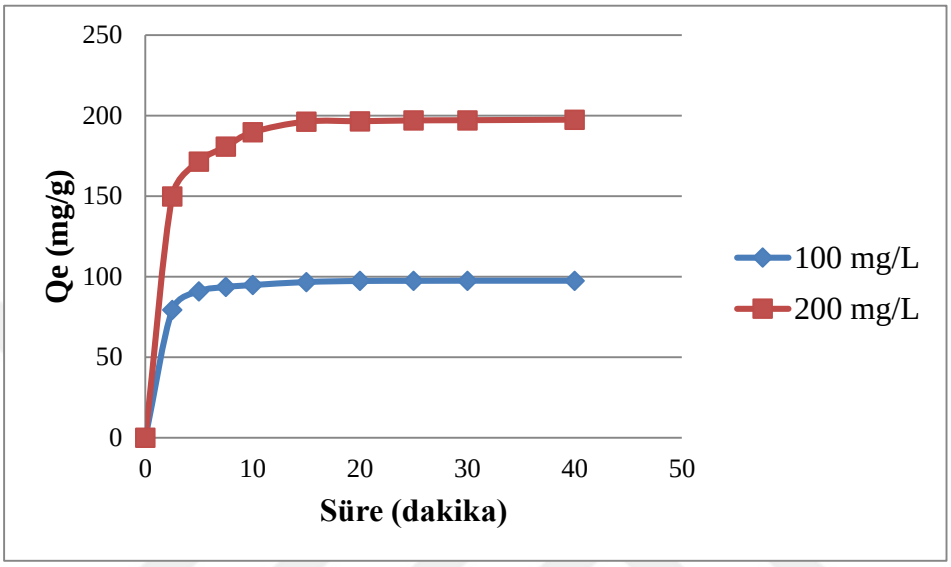
Şekil 4.3. Kitosanın RR 198 Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Kitosan için Langmuir izoterm parametreleri; a_L =0.125, k_L= 62.5 olarak bulunmuş ve buradan Q_{max} değeri 500 mg/g olarak hesaplanmıştır.

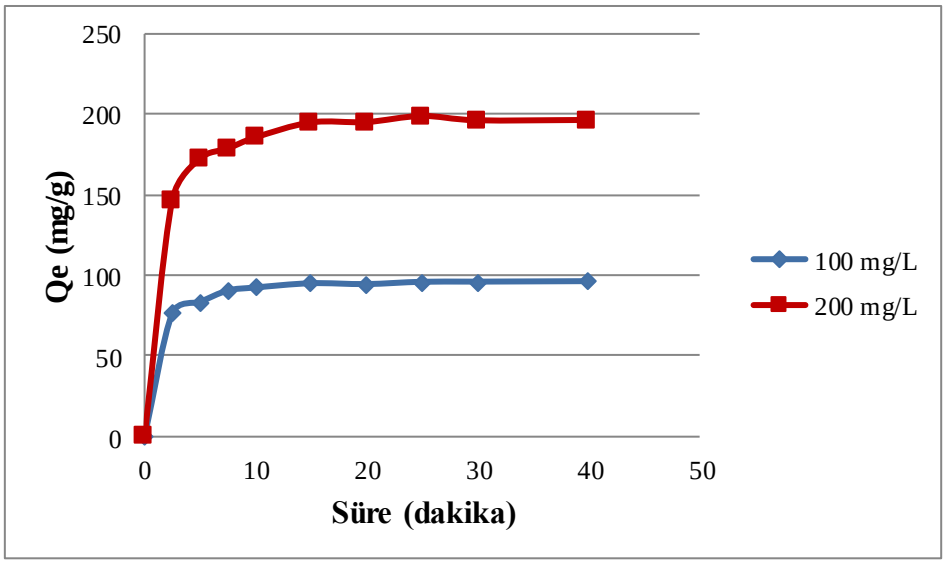
4.1.4. Boyar Madde Konsantrasyonunun Zamana Bağlı Olarak Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Kitosan tarafından Reaktif Red 198'in sulu çözeltiden adorpsiyonla giderilmesi üzerine boyar madde konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak incelenmiştir. Deneyler;150 mesh elek altı ve elek üstü 1g/L kitosan üzerinde; 100 mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonlarında belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir.

150 mesh elek altı ve elek üstü kitosan için Reaktif Red 198'in konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. 150 Mesh Elek Altı Kitosan için RR 198' in Konsantrasyonu ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi



Şekil 4.5. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan için RR 198' in Konsantrasyonu ve Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

150 mesh elek altı ve elek üstü kitosan için Reaktif Red 198'in konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir**.**

Çizelge 4.1**.** 150 Mesh elek Altı Kitosan İçin RR 198'in Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (qe (mg/g))

Süre (dakika)	**Boya Konsantrasyonu (mg/L)**	
	100	**200**
2.5	79,26	149,80
5	90,80	171,40
7.5	93,50	180,70
10	94,70	189,60
15	96,60	196,20
20	97,25	196,40
25	97,33	196,90
30	97,40	197,02
40	97,41	197,38

Çizelge 4.2. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan İçin RR 198'in Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (qe (mg/g))

Süre (dakika)	**Boya Konsantrasyonu (mg/L)**	
	100	**200**
2.5	76,14	146,60
5	83,25	172,20
7.5	90,28	178,50
10	92,17	185,40
15	94,80	194,70
20	94,30	194,90
25	95,70	198,70
30	95,80	196,02
40	96,10	196,22

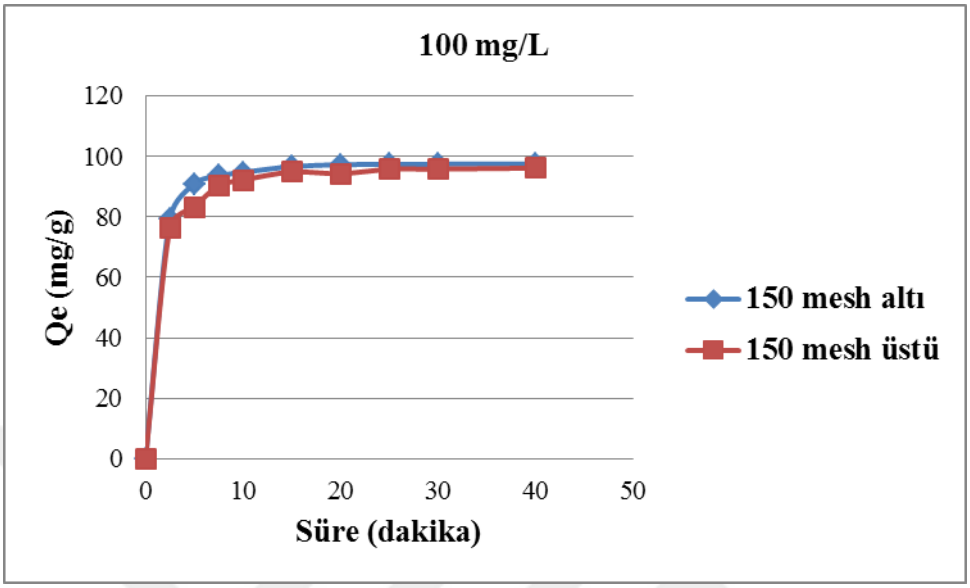
Yapılan çalışmada başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyonunda arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıçtan itibaren adsorpsiyon kapasitesinde düzenli bir artış olmuştur. Adsorpsiyon ilk 2.5 dakikada çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. İlerleyen zamanlarda azalan bir artış gözlemlenmiş,

sistemin dengeye ulaşması 150 mesh elek altı kitosan için iki farklı boya konsantrasyonunda da 25 dakika sürmüştür. Elek üstü kitosan için bu süre 30 dakika ölçülmüştür. Aradaki süre farkının az olmasının nedeni; çalışılan kitosanın partikül boyutlarının birbirine çok yakın ve homojen dağılımda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sistem dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarında çok yüksek artış gözlemlenmemiştir. Çalışmanın sonucundan yola çıkarak; başlangıç boya konsantrasyonunun ve partikül çapının dengeye ulaşma zamanını çok değiştirmediğini göstermiştir.

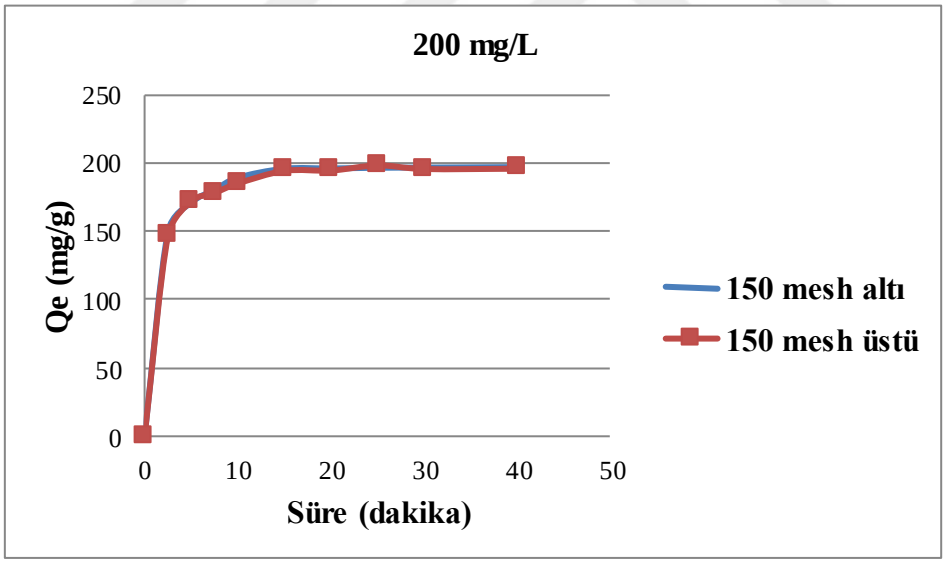
4.1.5. Kitosan Partikül Çapının Zamana Bağlı Olarak Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında partikül çapı adsorbentin yüzey alanı ile birebir ilişkili olduğundan oldukça önemlidir. Çalışmada 150 mesh elek altı ve elek üstünde kalan kitosan partikülleri, oda sıcaklığında 100 mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonlarında işlem görmüştür.

Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla 100 mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonunda kitosanın 150 mesh elek altı ve üstü taneciklerinin zamana karşı q_e değerleri verilmiştir.



Şekil 4.6. 100 mg/L Boya Konsantrasyonunda Partikül Boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi



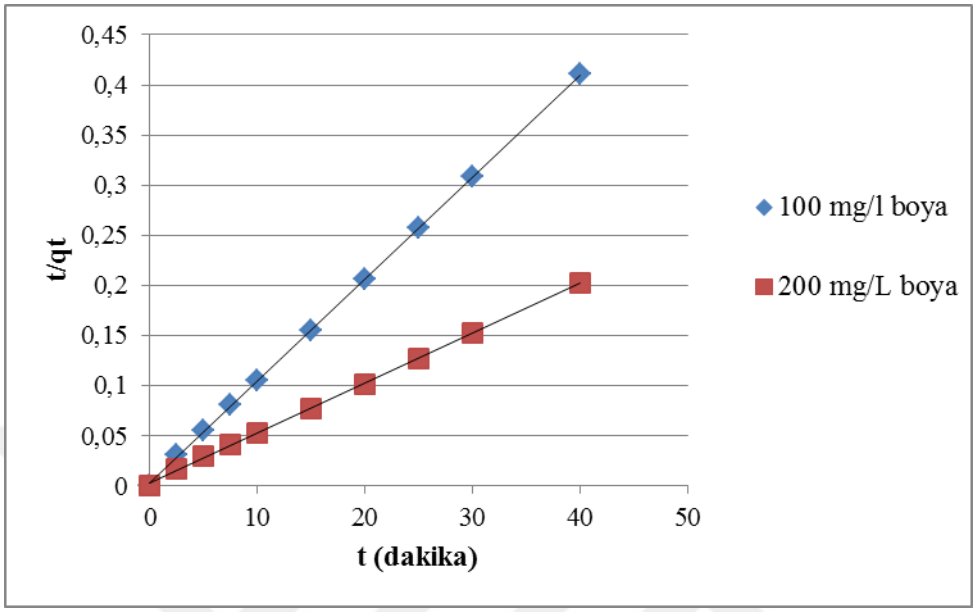
Şekil 4.7. 200 mg/L Boya Konsantrasyonunda Partikül Boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çalışmada iki pariktül çapında da ilk dakikalarda hızlı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Elek altında kalan daha küçük partiküller daha iyi adsorpsiyon yaparken, elek üstü taneciklerinin adsorplama yeteneği nispeten daha zayıftır. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için; bu, adsorbent partiküllerinin etkili spesifik yüzey alanı ile büyüklükleri arasındaki ilişkiye bağlanabilir. Mevcut çalışmaya benzer olarak, Guibal ve ark. (2005) partikül yüzeyinin küçüldükçe, sistemden daha fazla boya emildiğini rapor etmişlerdir.

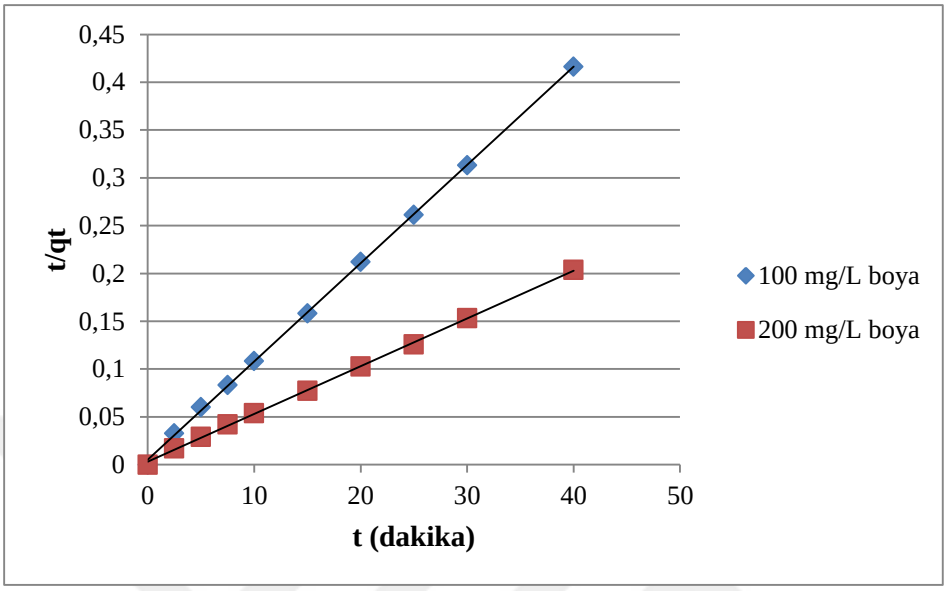
4.1.6.Kinetik Modelleme

Yapılan adsorpsiyon çalışmasının mühendislik hesaplarında kullanılabilmesi, sistemin fizibilitesinin ve kullanılabilecek adsorbentlerin uygunluğunun anlaşılması için kinetik modellemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada 20°C'de; 100 mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonlarında; 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 40. dakikalarda yapılan deneyler sonucunda Reaktif Red 198'in kitosan ile adsorpsiyonu için kinetik modelleme sonuçlarının Pseudo-second order kinetik modeline uyum sağladığı gözlenmiştir.

Reaktif Red 198 konsantrasyonunun adsorpsiyon kinetiği üzerine etkisi, Pseudo-second order kinetik modellemesi kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği zamana bağlı olarak, 100 mg/L ve 200 mg/L boya konsantrasyonlarında 150 mesh elek altı ve elek üstü partikül çaplarında, 20ºC'de ve 40 dakika temas süresi ile incelenmiştir. Kitosan ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının Pseudo-second order kinetik modeline uygun grafikleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. 150 Mesh Elek Altı Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki RR 198'in Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi



Şekil 4.9. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan ile Farklı Konsantrasyonlardaki RR 198'in Adsorpsiyon Değerleri İçin Pseudo-Second Order Kinetik Modellemesi

t/qt'nin t'ye karşı grafiği çizilerek ede edilen Pseudo-second order parametreleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. 150 Mesh Elek Altı Kitosan ile RR 198'in Uzaklaştırılmasında Hesaplanan Pseudo-Second Order Parametreleri

C_0 (mg/L)	q_e (Deneysel)(mg/g)	q_e (Teorik)(mg/g)	k_2	R^2
100	97,41	100	0,033333	0,999
200	197,38	200	0,0125	0,999

Çizelge 4.4. 150 Mesh Elek Üstü Kitosan ile RR 198'in Uzaklaştırılmasında Hesaplanan Pseudo-Second Order Parametreleri

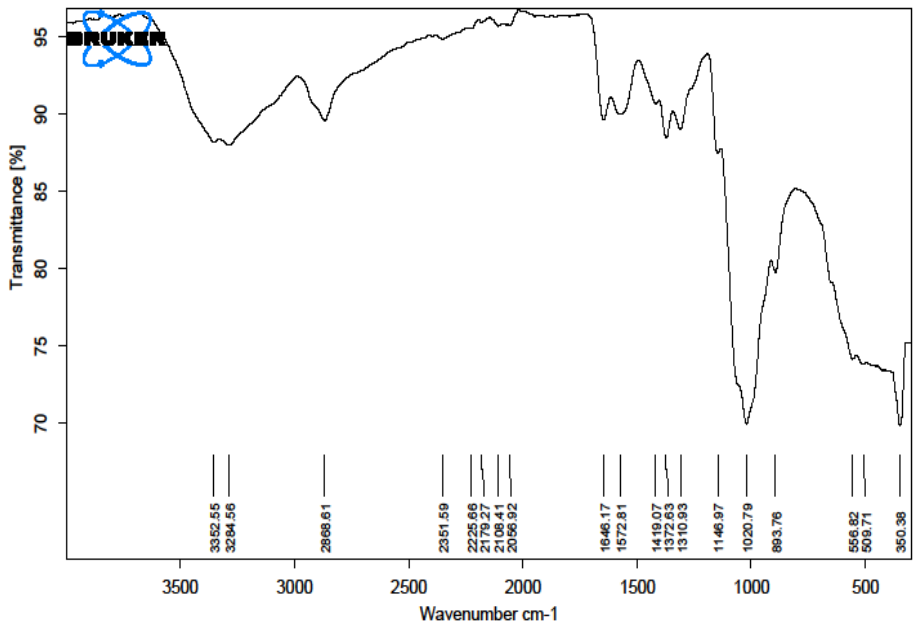
C_0(mg/L)	q_e (Deneysel)(mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	k_2	R^2
100	96,10	100	0,02	0,999
200	196,22	200	0,0083333	0,999

Çizelge 4.3 ve 4.4' te görüldüğü gibi adsorpsiyon kinetiğinin sonuçları için, çok yüksek korelasyon değerleri elde edilmiş, ayrıca teorik qe ile deneysel qe değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu durum, adsorpsiyonun Pseudo-second order modele uyduğunu göstermektedir.

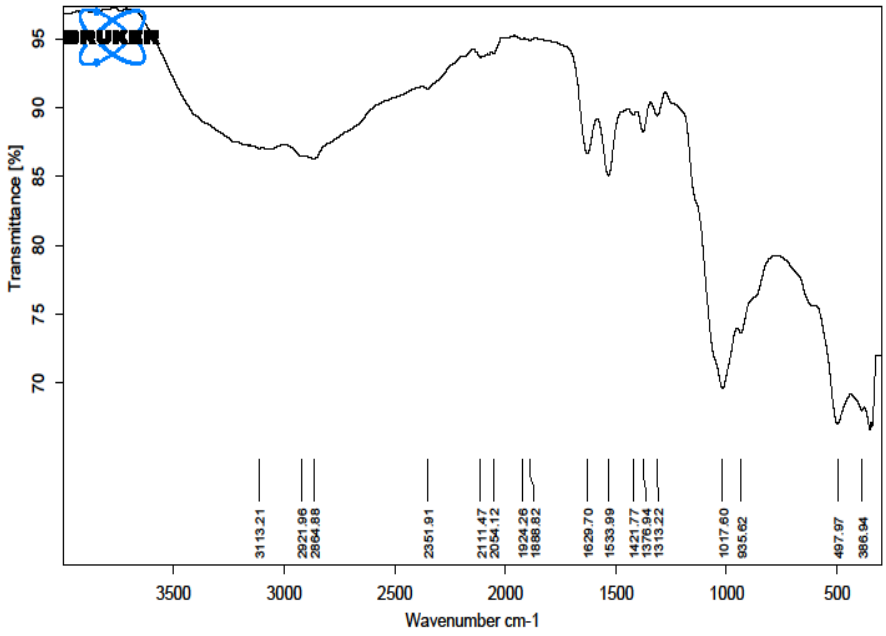
4.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Kitosanların Karakterizasyonu

4.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kitosan örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Boya Adsorpsiyonu Öncesi Kitosanın FTIR Spektrumu



Şekil 4.11. Boya Adsorpsiyonu Sonrası Kitosanın FTIR Spektrumu

Boya adsorpsiyonu öncesi kitosanın FTIR spektrumuna bakıldığında; 400 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} arasında görülen pikler parmak izi pikleri olarak ifade edilen piklerdir. 1145 cm^{-1} değerinde oluşan pikler halka yapıda bulunan C-O-C bağlarını, 1310 - 1372 cm^{-1} absorbans pikleri C-CH_3 ve CH_2 piklerini, 1419 cm^{-1} pikleri CH molekülü gerilme titreşim pikini, 1572 cm^{-1} değerinde amid II grubu NH ve C-N bağlarına ait pikleri, 1646 cm^{-1} absorban değerinde amid I grubundaki C=O bağlarına ait pikleri, 2868 cm^{-1} absorbans değeri ise -CH gerilme titreşim piklerini ve 3352 cm^{-1} absorbans değerinde O-H bağlarına ait pikleri ifade etmektedir.

Şekil 4.10 ve 4.11' de görüldüğü üzere; adsorpsiyon sonrasında 1646 cm^{-1} piki 1629 cm^{-1} olarak, 1572 cm^{-1} piki 1533 cm^{-1} olarak değişmiş ve bu piklerin % transmittance değerleri artış göstermiştir.

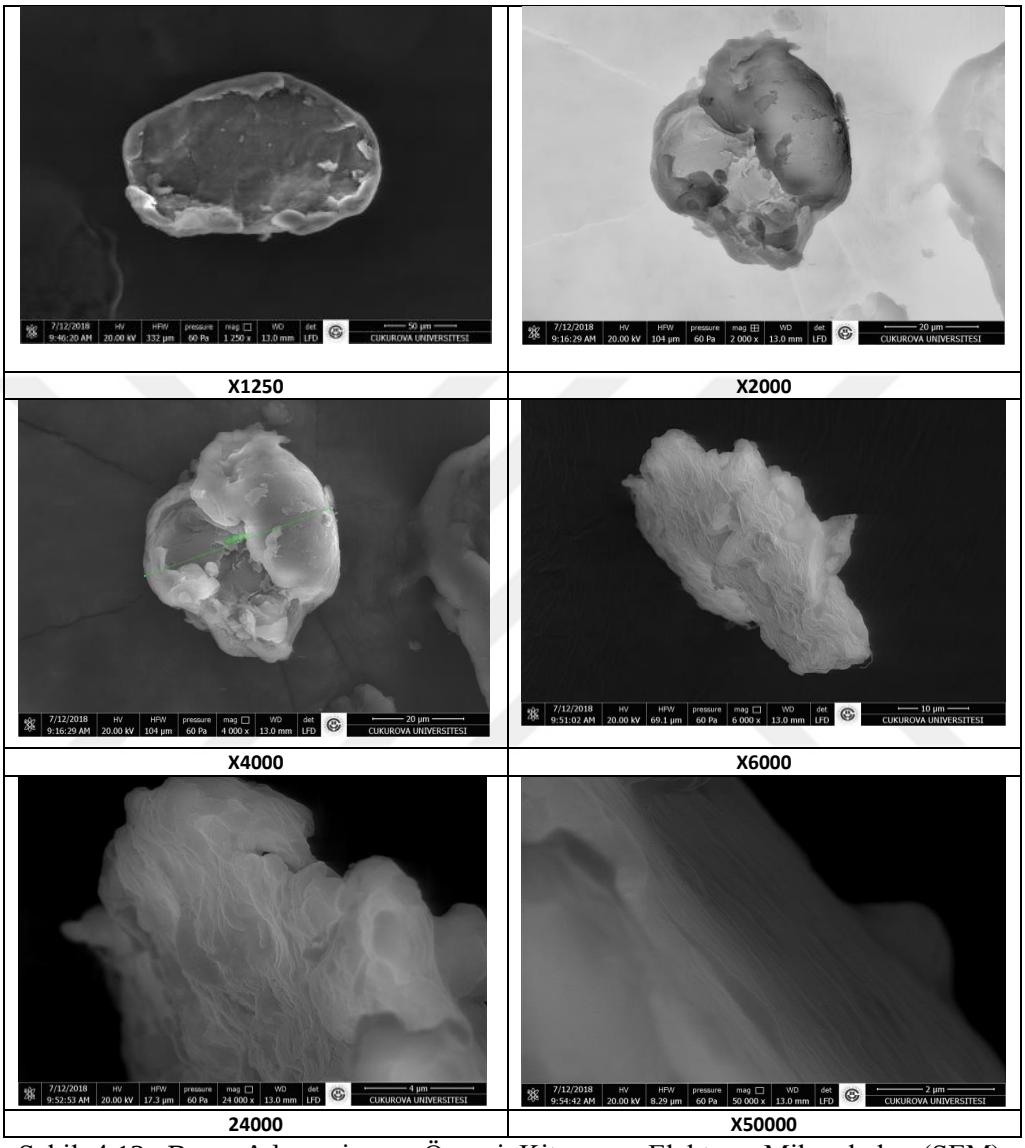
Diğer taraftan 1419 cm^{-1} piki 1421 cm^{-1} olarak, 1372 cm^{-1} piki 1376 cm^{-1} olarak, 1310 cm^{-1} piki de 1313 cm^{-1} piki olarak değişmiş ve bu piklerin adsorpsorpsiyon sonrasında % transmittance değerleri ise azalmıştır.

Bu durum Reaktif Red 198'in kitosanla kimyasal bağ oluşturduğunu ve adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır. Pseudo-second order kinetik model, kimyasal adsorpsiyonu ifade eden kinetik model olup FTIR sonuçlarıda bunu desteklemektedir.

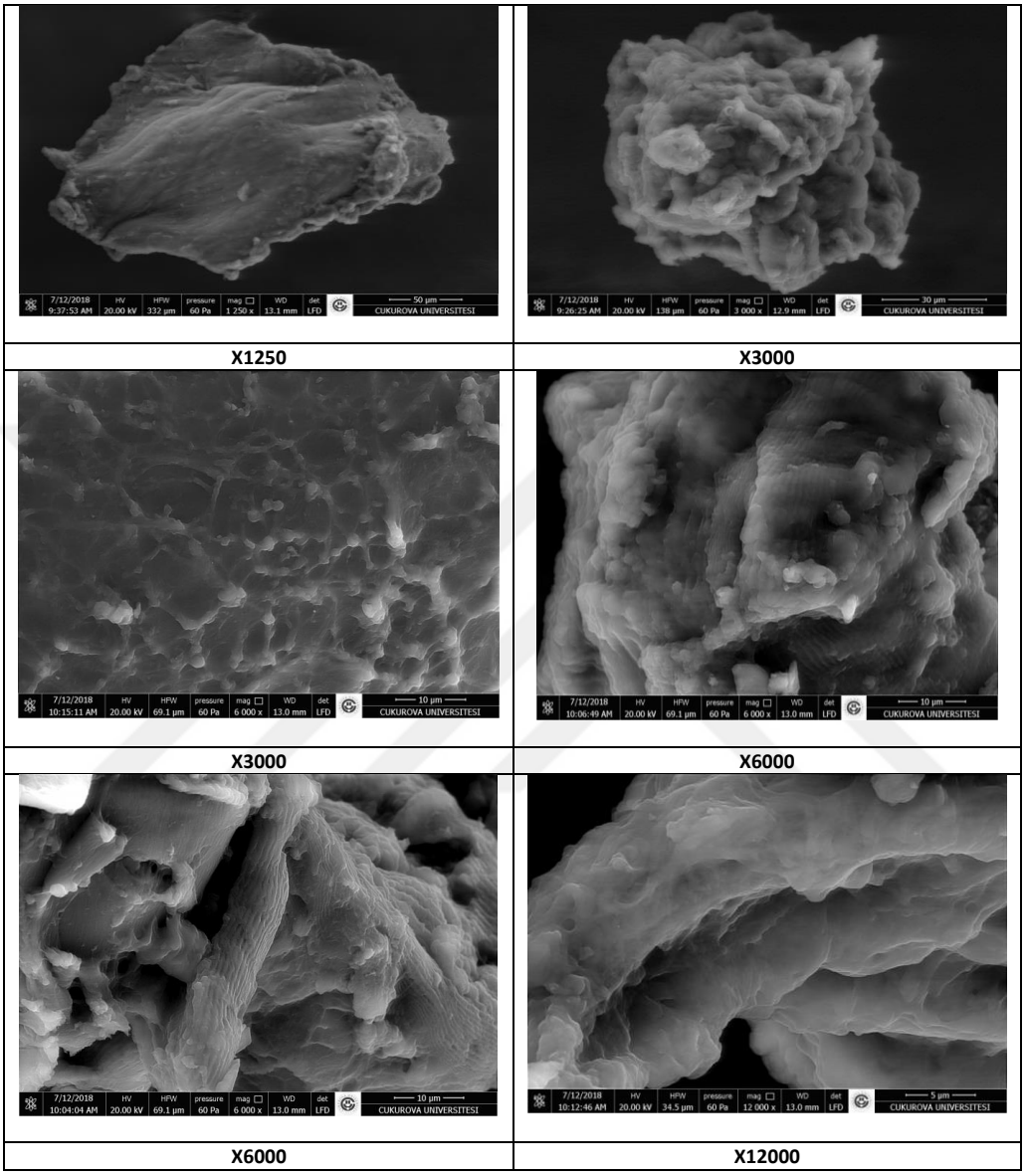
4.2.2. Elektron Mikroskobu

Boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası kitosan örneklerinin Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.12 ve 4.13'de gösterilmiştir. Çalışmada farklı büyütmeler yapılarak görüntüler alınmıştır.

SEM elektronları kullanarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan sistem olup numune yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 4.12. Boya Adsorpsiyonu Öncesi Kitosanın Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri



Şekil 4.13. Boya Adsorpsiyonu Sonrası Kitosanın Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Şekil 4.12'de farklı boyutlarda gösterilen boyasız kitosanın SEM görüntülerine bakıldığında, kitosan partiküllerinin yüzeyindeki çok katmanlı lifli yapılar ve partiküllerdeki girintili çıkıntılı yapılar net olarak gözlenmiştir. Girintili

ve katmanlı lifli yapının formları, kitosan partikülü üzerinde porlu yapılar oluşturmaktadır. Bu da molekülün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılırken yüzey alanını genişlemesine ve molekül iç yüzeyini oluşturacak alanlar açmaya olanak vermektedir.

Şekil 4.13'de Reaktif Red 198 adsorbe etmiş kitosanın görüntüleri incelendiğinde ise boya moleküllerinin, kitosanın katmanlı lifli yapısının yüzeyinden içeriye doğru giriş yaptığı ve yüzeyi kaplayarak tutunduğu; ayrıca kitosan partikül yüzeyindeki porların iç yüzeylerinin ve giriş kapılarının boya molekülüyle kaplanmış olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, adsorpsion öncesi ve sonrası SEM görüntülerinde; adsorpsiyonun gerçekleştiği ve kitosan moleküllerinin boya ile temasından sonra adsorpsiyonun sadece dış yüzeyde değil iç yüzeylerde de gerçekleştiği gözlenmiştir. Mevcut SEM sonuçları, kitosan partiküllerinin özellikle Reaktif Red 198 gibi boyaların adsorpsiyonunda uygun adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada atık sularının deşarj edildiği ortamlarda canlı hayatını tehlikeye düşürecek boyutta bulunan ve giderilmesinin bir gereklilik olduğu Reaktif Red 198'in kitosan ile bertaraf edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada atık su arıtma yöntemi olarak adsorpsiyon kullanılmıştır. Çözelti pH'sının, sıcaklığın, başlangıç boyar madde konsantrasyonu değişiminin ve adsorbent olarak kullanılan kitosanın partikül çapının değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında kitosanın, FTIR spektrumları ve elektron mikroskobu görüntüleri incelenmiştir.

Çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Kitosan üzerine Reaktif Red 198'in adsorpsiyonu deneylerinde, optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri ise 197.4mg/g olarak bulunmuştur.
- Farklı sıcaklıklarda kitosanın adsorplama kapasitesi ise; 20°C'de 196,9 mg/g, 30°C'de 195,3 mg/g, 60°C'de 191,7 mg/g olarak bulunmuştur.
- Farklı partikül çapları üzerine yapılan çalışmalar sonucunda; 150 mesh elek altı, 150 mesh elek üstü kitosanlar kullanılmış ve 2 farklı boya konsantrasyonunda çalışılmıştır. 100mg/L boya konsatrasyonunda, 40 dakikanın sonunda 150 mesh elek altı kitosan için maksimum adsorpsiyon değeri 97,41 mg/g olarak; 150 mesh elek üstü kitosan için maksimum adsorpsiyon değeri 96,1 mg/g olarak bulunmuştur. 200mg/L boya konsatrasyonunda, 40 dakikanın sonunda 150 mesh elek altı kitosan için maksimum adsorpsiyon değeri 197,38 mg/g olarak 150 mesh elek üstü kitosan için maksimum adsorpsiyon değeri 196,22 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun artan

başlangıç boya konsantrasyonu ile arttığı, kitosanın partikül çapının değişiminin adsorpsiyon kapasitesini çok yüksek oranda değiştirmediği gözlenmiştir. Bu durumun kitosan partikül çaplarının birbirine çok yakın ve homojen dağılımda olduğundan kaynaklandığı düşünülmüştür.

- Reaktif Red 198'in kitosan partiküllerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı gözlenmiştir. Langmuir izoterminden maksimum adsorpsiyon Q_{max} 500 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Adsorpsiyon kinetiğinin ise Pseudo-second order kinetik modeline uyduğu görülmüştür.
- Kitosanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumuna bakıldığında; piklerin değişiminden gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmüştür.
- Adsorpsiyon öncesi ve sonrası kitosan partiküllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde kitosanın lifli ve gözenekli yapısından dolayı adsorpsiyonun daha verimli gerçekleştiği gözlenmiştir.

Atık su arıtımında kullanılan sentetik adsorbentlere kıyasla, kitosanın doğal bir polimer olması ve adsorpsiyon prosesindeki yüksek kapasitesi endüstride uygulanabilirliğini göstermiştir. Tüm bunların yanında küresel ısınmayla mücadele kapsamında yürütülen karbon ayak izinin azaltılması için arıtma proseslerinde kullanılacak yegane adsorbenttir. Aynı zamanda diğer biyolojik adsorbentlere kıyasla yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Geniş pH aralığında adsorpsiyona cevap verebildiğinden, kitosanın ağır metal giderimi, pestisit, ilaç vb gibi maddelerin adsorpsiyonu içinde endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği önemli bir avantaj sağlamaktadır.

İzoterme ve kinetik modeline bakıldığında ise kitosanın atık sularda boya gideriminde uygulanabilir bir proses olabileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, ülkemizde değerlendirilmeden çöpe atılan karides ve yengeç gibi kabuklu su ürünleri atıklarından elde edilen kitosan biyopolimerinin atık sularda kirlilik arz eden Reaktif Red 198 in gideriminde oldukça başarılı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Mevcut çalışma sonuçları, atık sulardaki diğer boyar maddelerin giderimi için de öncü olacaktır.

KAYNAKLAR

Abo-Elela, S.I., El-Gohary, F.A., Ali, H.L., and Abdel Wahaab, RSh., 1988. Treatability Studies Of Textile Wastewater. Environmental Technology Letters, 9, 101-108.

Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review. Advances in Colloid and İnterface Science, 143(1-2), 48-67.

Akbal, F., 2005. Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder. Journal of Colloid and Interface Science, 286, 455–458.

Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84.

Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A.Y., ve Demircan, Z., 1999. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to Rhizopus arrhizus: application of adsorption isotherms.Process Biochemistry, 34, 483-491.

Aktürk, S., 2009. Adana-Tufanbeyli Yol Hattındaki Çeşme Sularının Mikrobiyolojik Kalitesinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Albayrak, F., 1990. Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

Andze, L., Laka, M., Filipova, İ., and Rozenberga, L., 2017. Effect of Chitosan on Properties of Paper for Packaging. Cellulose Chemistry and Technology, 51, 67-73.

Anitha, A., Sowmya, S., Kumar, P.T.S., Deepthi, S., Chennazhi, K.P., Ehrlich, H., Tsurkan, M., and Jayakumar, R., 2014. Chitin and chitosan in selected biomedical applications. Progress in Polymer Science, 39, 1644-1667.

Anonim, 1991.

Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadali, O.A., El Guendi, M.S., 1985. Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 35(A), 28-35.

Aşçı, Y., 2006. Toprak ve Toprak Bileşenlerine Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid Biyosürfaktanla Bu İyonların Geri Kazanımının İncelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Başer, İ., ve İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Yayını, 216 s.

Bhandari, V.M., and Ranade, V.V., 2014. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters (Chapter 2). Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse. Butterworth- Heinemann- Elsevier (ISBN: 9780444634030). U.K.

Bilir, M.H., 2009. Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin ve Remazol Brillant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Chiou, M.S., and Ya-Li, H., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads. Journal of Hazardous Materials, B93, 233-248.

Chu, H.C., and Chen, K.M., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. Process Biochemistry, 37(10), 1129-1134.

Clarke, E.A., and Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments. Handbook of Environmental Chemistry.

Coughlin, M. F., Kinkle, B. K., Tepper, A., and Bishop, P. L., 1997. Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms. Water Science and Technology, 36(1), 215-220.

Crini, G., and Badot, P.M., 2008. Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal From Aqueous Solutions By Adsorption Processes Using Batch Studies. Progress in Polymer Science, 33, 399-447.

Dağdelen, S., 2012. Remazol Brillant Blue R Boyasinin Sulu Çözeltiden Uzaklaştirilmasi İçin Zeytin Posasinin (Pirina) Adsorbet Olarak Kullaniminin Açıklanması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Demir. A., Seventekin. N., 2009. Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 92-103.

Demirçivi, P., 2018. Asit turuncu II Boyasının Kitosan ve Zirkonyum(IV)-Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun Karşılaştırılması. Denizli Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(7), 1298-1303.

Doğan, M., 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Entstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Elmas, A., 2014. Çinkonun Perlit ve Kitosan MModifiye Perlit ile Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Eşiyok, G., 2011. Çapraz Bağlı Polivinilpirolidon Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Fu, Y., and Viraraghavan, T., 2000. Removal of A Dye From An Aqueous Solution By The Fungus Aspergillus Niger. Water Quality Research Journal of Canada, 35(1), 95-111.

Gagne, N., 1993. Production of Chitin and Chitosan from Crustacean Waste and Their Use as a Food Processing Aid. McGill University Department of Food Science and Agricultural Chemistry, Thesis of Master of Science.

Gerçel, Ö., Özcan, A.,ve Gercel, H.F., 2007. Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of Euphorbia by H2SO4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. Applied Surface Science, 4843-4852.

Gönüler, M., 2012. Atık Su Yönetimi ve Toprak Kirliliği Mevzuatı ve Uygulamaları. Mardin İl Müdürlüğü Çed-Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, S3.

Guerra, G.D., Barbani, N., Gagliardi, M., Rosellini, E., and Cristallini, C., 2011. Chitosan-Based Macromolecular Biomaterials for the Regeneration of Chondroskeletal and Nerve Tissue. International Journal of Carbonhydrate Chemistry, 1-9.

Gupta, V. K., Jain, B. Varshney, S., and Saini, V. K.,2007. Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from Aqueous Solutions Using Adsorption Techniques. Journal of Colloid and Interface Science, 307, 326–332.

Gül, İ., 2001. Adsorpsiyonla Kirleticilerin Uzaklaştırılması. D.S.İ. Teknik Bülteni.

Güler, A., Alpaslan, C., 2013. Reaktif Mavi 19 Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Susam Küspesi ile Uzaklaştırılması. İstanbul Y.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Lisans Tezi.

Ho, Y. S., and McKay, G., 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. Process Safety and Environmental Protection, 76B, 332-340.

Ho, Y.S., and McKay, G., 1999. Pseudo Second Order Model for Sorption Process. Process Biochemistry, 34, 451-465.

Iqbal, J., Wattoo, F.H., Wattoo, M.H.S., Malik, R., Tirmizi, S.A., Imran, M., and Ghangro, A.B., 2011. Adsorption of Acid Yellow Dye on Flakes of Chitosan Prepared From Fishery Wastes. Arabian Journal of Chemistry, 4, 389-395.

Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F. C., and Lee, S.H., 1997. Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Solutions on Chitosan. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70(4), 391-399.

Kang, S.F. and Chang, H.M., 1997. Coagulation of Textile Secondery Effluents with Fenton's Reagent. Water Science and Technology, 36(12), 215-222.

Khor, E., 2002. Chitin: a biomaterial in waiting. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, 313–317.

Kocaer, O.F., ve Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1).

Koçer, O., 2013. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Köylü, E., Gönen, F., ve Önalan, F., 2015. Asidik Boyar Madde İçeren Tekstil Endüstrisi Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Renk Giderilmesi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 2, 145-153.

Kumar, M.N.V.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications. Reactive & Functional Polymers, 46, 1-27.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., ve Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı.

Küçükgülmez, A., Celik, M., Yanar, Y., Sen, D., Polat, H., and Kadak, A.E., 2011. Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. Food Chemistry, 126, 1144-1148.

Lee, D.W., Powers, K., and Baney, R., 2004. Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles. Carbohydrate Polymers, 58, 371-377.

Lou, T., Yan, X., Wang, X., 2019. Chitosan coated polyacrylonitrile nanofibrous mat for dye adsorption. International Journal of Biological Macromolecules, 135, 919-925.

Mahmoodi, N.M., Salehi R., Arami, M., and Bahrami, H., 2011. Dye Removal From Colored Textile Wastewater Using Chitosan in Binary Systems. Desalination, 267, 64-72.

McKay, G., 1984. Two-Resistance Mass Transfer Models For The Adsorption of Dyestuffs from Solutions Using Activated Carbon, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 34 (A), 294-310.

McKay, G., 1996. Use of Adsorbents For The Removal of Pollutants From Wastewaters. CRC Press, 186s.

McKay, G., and Al Duri, B., 1989. Prediction Of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. Chemical Engineering Journal, 41, 9–23.

Momenzadeh , H., Tehrani-Bagha, A.R., Khosravi, A., Gharanjig K., and Holmberg, K., 2011. Reactive Dye Removal From Wastewater Using a Chitosan Nanodispersion. Desalination 271, 225-230.

Mustafaoğlu, D., 2011. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Müjde, B. ve Özer, A., 2003. Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu. Elazığ Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15(2), 233-243.

Nas, M.Z., 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., and McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. Chemosphere, 52, 1021-1030.

No, H.K., Cho, Y.I., and Meyers, S.P., 1996. Dye Binding Capacity of Commercial Chitin Products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 1939-1942.

Oneill, C., Hawkwes, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S., and Wilcox, S. J., 2000a. Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye. Water Research, 34(8), 2355-2361.

Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L., and Wilcox, S., 2000b. Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent. Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 249-254.

Öden, M.K., Özdöner, A., Özdemir, C., Kalıpçı, E., ve Şahinkaya, S., 2012. Fenol Kirliliği ve Fenol Arıtımında Fenton Prosesinin Verimliliği. 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, 850.

Önalan, F., 2013. Çeşitli Tekstil Boyar Maddelerinin Kitosana Adsorpsiyonunun Kesikli Sistemde Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Özdemir, Y., 2005. Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E. and Namboodri, C.G., 1995. A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone. American Association of Textile Chemists and Colorists, 28(1), 31-37.

Pietrelli L., Francolini, I., and Piozzi, A.,2015. Dyes Adsorption from Aqueous Solutions by Chitosan. Seperation Science and Technology, 50, 1101-1107.

Pillai, C.K.S., Paul, W., and Sharma, C.P., 2009. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility, and Fiber Formation. Progress in Polymer Science, 34, 641-678.

Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 31, 603-632.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. Bioresource Technoloy, 77, 247-255.

Rozzi, A., Antonelli, M., and Arcari, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse. Water Science and Technology, 40(4-5), 409-416.

Sarıkaya, Y., 2017. Fizikokimya, Gazi Kitapevi , 12.Baskı, s 633-659.

Sawyer, C. N., and McCarty, P. L., 1978. Chemistry for environmental engineering. McGraw Hill Book Corporation, 3rd Edition, 519.

Shankar, A., Kongot, M., Saini, V.K., and Kumar, A., 2018. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. Arabian Journal of Chemistry, In Press.

Sharma, S.K., and Sanghi, R., 2014. Advances in Water Treatment and Pollution Prevention. Springer Verlag.

Sharp, R.G., 2013. A Review of the Applications of Chitin and Its Derivatives in Agriculture to Modify Plant-microbial Interactions and Improve Crop Yields. Agronomy, 3, 757-793.

Slejko, F.L., 1985. Adsorption Technology : A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application, CRC Press, 1st edition, 240 s.

Socha, K.A., 1991. Treatment of Textile Effluents. Textile Month, 12, 52-56.

Spagna, G., Barbagallo, R.N., Casarini, D., and Pifferi, P.G., 2001. A novel chitosan derivative to immobilize α-L-rhamnopyranosidase from Aspergillus niger for application in beverage Technologies. Enzyme and Microbial Technology, 28, 427-438.

Şengül, F., ve Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. İzmir D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Basım Ünitesi, 211 s.

Tasmakıran, A.F., 2010. Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Konya Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Taşçı, A.E., 2008. Akrilik Esaslı Gözenekli Polimerler ile Çevreye Zararlı Maddelerin Giderimi. İstanbul Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Taşdemir, T., ve Erdem, V., 2010. Flokülasyon Yöntemi İle Atık sudan Askıda Tanelerin Giderimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 23.

Tatlı, İ.A., 2003. Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi. Ankara Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Toprak, R., 1999. Deri Sanayi Atık sularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi. Ankara Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G., ve Orhon, D., 1996. Color Removal From Textile Wastewaters. Water Science and Technology, 34(11), 9-16.

Weber, W.J., and Morris, C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution. Journal of The Sanitary Engineering Division, 89, 31- 60.

Willmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent. Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41.

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., and Mckay, G., 2003. Langmuir, 19, 7888-7894.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2001. Enhanced Abilities of Highly Swollen Chitosan Beads for Color Removal and Tyrosinase İmmobilization. Journal of Hazardous Materials, 81(1-2), 167–177.

Wu, J. and Wang, T., 2001. Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor. Water Research, 35(4), 1093-1099.

Yakartepe, M., ve Yakartepe, Z., 1995. Tekstil Terbiye Teknolojisi Kasardan Apreye, T.K.A.M. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Cilt 2, 487-530.

ÖZGEÇMİŞ

18 Mayıs 1987 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2005 yılında başladığı Erzurum Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümününden 2009 yılında mezun oldu. 2016 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.