



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSAN-BORİK ASİT KOMPOZİTİ İLE ATIKSULARDAN
ERİTROSİN B BOYASININ GİDERİLMESİ: DENEYSEL VE
TEORİK ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA
(20209220009)**

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ**

ve

Doç. Dr. Savaş KAYA

**SIVAS
TEMMUZ 2022**

Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA'nın hazırladığı ve “KİTOSAN-BORİK ASİT KOMPOZİTİ İLE ATIKSULARDAN ERİTROSİN B BOYASININ GİDERİLMESİ: DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
İkinci Danışman	Doç. Dr. Savaş KAYA Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ Erciyes Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nevcihan GÜRİSOY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA, 2022

Çalışma sırasında bana destek olan canım aileme...



ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'nda yazan kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgi eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgi ve değerlerde değişiklik yapmadığımı
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi yada başka bir üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

25/07/2022

Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli eş danışmanım Doç. Dr. Savaş KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tezimin adsorpsiyon ve DFT çalışmalarında yardımcı olan Nida Shams Jalbani, Mikhail M. Maslov ve Riadh Marzouki' ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım anneme ve babama, beni yorulduğum anlarda yüreklendiren kardeşlerime (dostlarıma) ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca tüm stres ve mutluluğumu paylaşan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

KİTOSAN-BORİK ASİT KOMPOZİTİ İLE ATIKSULARDAN ERİTROSİN B BOYASININ GİDERİLMESİ: DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR

Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2022, 48 + xv sayfa

Bu çalışmada, kitosan-borik asit (**Ch-B**) kompoziti hazırlandı ve FT-IR, SEM ve EDX gibi analitik tekniklerle tanımlandı. Bu kompozit daha sonra eritrosin B'nin (**EB**) sulu ortamdan giderilmesi için adsorban olarak kullanıldı ve 0,05g **Ch-B**'nin pH5'te serbest **EB**'yi %96,5 oranda tuttuğu belirlendi. Adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon denge modelleri uygulandı. Adsorpsiyon kinetiği Freundlich modeliyle uyumlu bulundu ($R^2=0.991$, $E= 9.18 \text{ KJ. mol}^{-1}$). D-R modeli adsorpsiyonun fiziksel olduğunu öne sürdü. Bu modeller, adsorpsiyon dengesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu gösterdi ($R^2=0.99$). Adsorpsiyon fizibilitesini ölçmek ve mekanizmasını anlamak etmek için termodinamik ve kinetik deneyler yapıldı. Adsorpsiyon tepkimesinin endotermik ($\Delta H= 0.124$) ve kendiliğinden ($\Delta G \text{ KJ.mol}^{-1} = -13.01, -17.06, -17.60$) olduğu anlaşıldı. Ayrıca adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi aydınlatmak için DFT analizi yapıldı.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, borik asit, DFT, kitosan, kompozit, eritrosin B.

ABSTRACT

REMOVAL OF ERYTHROSINE B DYE FROM WASTEWATER WITH CHITOSAN-BORIC ACID COMPOSITE: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES

Hüseyin Fatih ÇETİNKAYA

Master of Science Thesis

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2022, 48 + xv pages

In this study, chitosan-boric acid (Ch-B) composite was prepared and defined by analytical techniques such as FT-IR, SEM and EDX. This composite was then used as an adsorbent to remove erythrosine B (EB) from the aqueous medium, and it was determined that 0.05g Ch-B retained 96.5% of free EB at pH5. Langmuir, Freundlich and D-R adsorption equilibrium models were applied to the adsorption equilibrium data. Adsorption kinetics were found to be compatible with the Freundlich model ($R^2=0.991$, $E= 9.18 \text{ KJ. mol}^{-1}$). The D-R model suggested that adsorption is physical. These models also indicated that the equilibrium of adsorption fitted best the pseudo-second-order kinetic model ($R^2=0.99$). Thermodynamic and kinetic experiments were performed to measure the feasibility of adsorption and to understand its mechanism. It was understood that the adsorption reaction was endothermic ($\Delta H= 0.124$) and spontaneous ($\Delta G \text{ KJ.mol}^{-1} = -13.01, -17.06, -17.60$). In addition, DFT analysis was performed to elucidate the interaction between adsorbent and adsorbate.

Key Words: Adsorption, boric acid, chitosan, DFT, composite, erythrosine B.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Adsorpsiyon	1
1.1.1 Boya adsorpsiyonunu etkileyen faktörler	2
1.1.1.1 Çözelti pH'sının etkisi.....	2
1.1.1.2 Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	2
1.1.1.3 Sıcaklığın etkisi	3
1.1.1.4 Adsorban miktarının etkisi	3
1.2 Kompozitler.....	9
1.2.1 Kitosanın yapısı ve özellikleri.....	9
1.2.1.1 Kitosan bazlı malzemelerin geliştirilmesi	10
1.2.1.2 Kitosan çapraz bağlama.....	10
1.2.1.3 Kitosan uygulamaları.....	11
1.2.2 Borik asit	12
1.2.2.1 Borik asit kullanım alanları	13
1.3 Boyalar	13
1.3.1 Boyaların sınıflandırılması.....	14
1.3.2 Boyaların zehir etkileri.....	14
1.3.3 Boya giderim yöntemleri	15
1.3.4 Eritrosin B boyası.....	16
1.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT-Density Functional Theory).....	16
1.5 Literatür Özeti	17
1.6 Gelecek Perspektifleri	19
2. MATERYAL VE METOD	20
2.1 Kullanılan Kimyasallar	20

2.2 Kitosan-Borik Asit (Ch-B) Kompozitlerinin Hazırlanması	20
2.3 Yapısal Analizler.....	21
2.3.1 FTIR, EDX ve SEM, UV-Vis analizleri	21
2.4 Toplu Adsorpsiyon Deneyleri	21
2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teori Hesaplamaları	22
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	23
3.1 Karakterizasyon.....	23
3.1.1 FT-IR karakterizasyonu	23
3.1.2 SEM-EDX analizleri	23
3.2 Başlangıç pH'sının EB Boya Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi	24
3.3. Ch-B Adsorban Dozajının Etkisi	25
3.4 İzoterm Modelleri.....	26
3.5 Termodinamik Çalışma.....	27
3.6 Kinetik Çalışma.....	29
3.7 DFT Hesaplamalarının Sonuçları.....	30
4. SONUÇ	38
KAYNAKÇA.....	39
ÖZGEÇMİŞ	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	Kitosanın kimyasal yapısı	10
Şekil 1.2	Kitosanın yaygın endüstriyel uygulanma alanları	12
Şekil 1.3	Borik asitin kimyasal yapısı	12
Şekil 1.4	Elektrik yüklerine göre boya sınıfları.....	14
Şekil 1.5	Tekstil endüstrisinde boyalarla birlikte kullanılan diğer zararlı kimyasallar ..	15
Şekil 1.6	Eritrosin B boyasının kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.1	Kitosan-Borik asit kompleksinin yapısı	20
Şekil 3.1	Yüksüz ve yüklü EB boyasının Ch-B kompozitinin FT-IR analizi sonuçları.	23
Şekil 3.2	EB adsorpsiyonunun SEM görüntüleri: adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b); EB adsorpsiyonunun EDX spektrumları: adsorpsiyon öncesi (c) ve sonrası (d).....	24
Şekil 3.3	Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi	25
Şekil 3.4	Adsorban dozajının etki grafiği	25
Şekil 3.5	Adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve D-R lineer izoterm grafikleri.....	27
Şekil 3.6	Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisi	28
Şekil 3.7	Adsorpsiyonun sözde birinci ve yalancı ikinci derece kinetik grafiği	30
Şekil 3.8	Borik asit: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).....	32
Şekil 3.9	Kitosan: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c)	33
Şekil 3.10	Eritrosin: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).....	34
Şekil 3.11	Kitosan/Borik Asit Kompleksi: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c). 35	
Şekil 3.12	Kitosan/Borik Asit Kompleksi üzerinde eritrosin adsorpsiyonu: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 Adsorpsiyon izoterm modeli parametreleri	26
Çizelge 3.2 Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri	28
Çizelge 3.3 Adsorpsiyonun kinetik parametreleri	29
Çizelge 3.4 İzole moleküllerin hesaplanmış elektronik özellikleri	31
Çizelge 3.5 Kitosan/Borik Asit kompleksinin hesaplanan enerji ve elektronik özellikleri	31
Çizelge 3.6 Kitosan/Borik Asit kompleksi üzerine adsorbe edilen Eritrosinin hesaplanan enerji ve elektronik özellikleri	31

SİMGELER DİZİNİ

Γ	Yüzey konsantrasyonu (mol/m^2)
A	Yüzey alanı
n_a	Adsorbe edilen miktar
m_A	Adsorban ağırlığı
C_{eq}	Denge halindeki adsorbat konsantrasyonu
q_{eq}	Denge halinde adsorplanan miktar
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)
C_0	Başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Dengedeki konsantrasyonu (mg/L)
C_{ads}	Adsorbe edilen konsantrasyon
m	Adsorbent kütlesi (g)
V	Çözeltinin hacmi (L)
Q_{de}	Desorbe edilmiş miktarda eritrosin B boyası (mol kg^{-1})
Q_{ads}	Adsorbe edilmiş miktarda eritrosin B boyası (mol kg^{-1})
μ	Kimyasal potansiyel
χ	Elektronegatiflik
η	Sertlik
σ	Yumuşaklık
k_1	Yalancı birinci derece kinetik sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece kinetik sabiti
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi ($\text{kJ}/\text{mol K}$)
k_e	Denge sabiti

KISALTMALAR DİZİNİ

BPB	Bromofenol mavisi
CDFT	Kavramsal yoğunluk fonksiyonel teorisi
Ch-B	Kitosan-borik asit
CV	Crystal violet
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EB	Eritrosin B
ECH	Epiklorohidrin
EDGE	Etilen glikol di-glisidil eter
EDX	Enerji dağılımlı X-Işını
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
MO	Metil turuncusu
MTM	Metilen mavisinin selüloz/montmorillonit
pzc	Sıfır yük noktası
TLAC	Typha latifolia aktif karbon

1. GİRİŞ

Hayat suda ortaya çıkmıştır. Doğal su rezervlerinin kirliliği bu nedenle hayatın kirlenmesi anlamına gelmektedir. Bu kirliliğin nedeni çoğunlukla endüstrinin ve kent yaşamının ürettiği katı ve sıvı atıklardır. Tez projesinin konusu boyalı atıksulardan endüstriyel boyaların giderilmesidir.

Geçen yüzyıldan bu yana boyaların endüstrinin farklı kollarında yoğun tüketimi doğal çevre için büyük sorunlar yaratmıştır (Rafatullah et al., 2010; Sivakumar and Rao, 2003; Sokolowska-Gajda ve ark., 1996; Zhou ve ark., 2019). Örneğin, tekstil endüstrisinde kilogram ürün başına yaklaşık 200 L atıksu üretilmektedir (Petcu ve ark., 2016). Boyalı sular gün ışığını yansıtır ve içindeki canlıların oksijensiz kalmasına neden olur (Crini ve Badot, 2008; Dincer ve ark., 2007).

Sentetik boyalar ışık, sıcaklık ve oksitlenmeye dayanıklıdır ve doğada kendiliğinden bozunmaları çok uzun yıllar gerektirir (Crini, 2006). Bu nedenle atıksuların doğaya salınmadan önce boya içeriklerinin giderilmesi gerekir. Bunun için son yıllarda çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikler uygulanmaktadır. Örneğin, aktif kömür mükemmel adsorpsiyon performansı sayesinde geleneksel adsorbanlardan biridir (Gupta ve Suhas, 2009). Ancak, yüksek maliyeti ve karmaşık rejenerasyon süreçlerini gerektirmesi nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Deniz ve Kepekci, 2016; Silva ve ark., 2016). Maliyeti azaltmak ve adsorpsiyon verimliliğini artırmak için geleneksel aktif karbonun yerini alacak birçok yeni alternatif geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyon teknolojisi, nispeten uygun maliyeti ve yüksek verimi nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Qadeer, 2007). Bu doğrultuda, son yıllarda çok sayıda yeni modifiye edilmiş kompozit adsorban hazırlanmış ve kullanılmıştır. Günümüzde, yeni adsorbanlar geliştirmeye hala ihtiyaç vardır.

1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, bir maddenin iki farklı fazın (sıvı-katı veya gaz-katı) arayüzünde birikmesini ifade eder. Biriken maddeye adsorbat, adsorpsiyonu yapan maddeye adsorban denir (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon kimyasal veya fiziksel olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat yüzeyine yapışan moleküller veya iyonlar arasında, genellikle elektron alışverişinden kaynaklanan güçlü kimyasal bağların oluşumu ile gösterilir ve bu nedenle tersinir değildir (Allen ve Koumanova, 2005). Fiziksel adsorpsiyon adsorbat ve

adsorban arasındaki zayıf bağları ile karakterize edilir ve bu nedenle çoğu durumda tersinirdir (Allen ve Koumanova, 2005). Fiziksel adsorpsiyonu kontrol eden temel fiziksel kuvvetler van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol etkileşimidir (Ali, 2010). Bu ikinci yaklaşım, özellikle sorbentin ucuz olması ve uygulamadan önce ek bir ön arıtma adımı gerektirmemesi durumunda, kirli suların arıtılması için ekonomik bir alternatif sağlar (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler arasında adsorban-adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı, adsorban/adsorbat oranı, adsorban partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi sayılabilir (Crini, 2006; Allen, 2005). Adsorpsiyonun tasarım esnekliği ve basitliği, başlangıç maliyeti, toksik kirleticilere karşı inertliği ve kullanım kolaylığı açısından diğer tekniklerden üstün olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddeler üretmez (Crini, 2006).

1.1.1 Boya adsorpsiyonunu etkileyen faktörler

Çözelti pH'sı, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi boya adsorpsiyonunu etkileyen birçok faktör vardır. Bu tür koşulların optimizasyonu, endüstriyel ölçekte boya tutma işleminin geliştirilmesine büyük ölçüde yardımcı olmaktadır.

1.1.1.1 Çözelti pH'sının etkisi

Adsorpsiyonun etkinliği çözeltinin pH'ına bağlıdır; çünkü pH'daki değişiklik, adsorbantın iyonlaşma derecesinde ve yüzey özelliklerinde değişikliğe yol açar.

Yüzeyin adsorpsiyon kabiliyeti ve yüzey aktif merkezlerin tipi, sıfır yük noktası (pH_{pzc}) önemli faktördür. Yüzey yükünün sıfır olduğu pH, sıfır yük noktası (pzc) olarak adlandırılır ve tipik olarak bir yüzeyin elektrokinetik özelliklerini ölçmek veya tanımlamak için kullanılır. pH değeri, yalnızca potansiyel belirleyici iyonların H^+/OH^- olduğu sistemler için pzc'yi tanımlamak için kullanılır (Liu ve ark., 2012).

1.1.1.2 Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Boya uzaklaştırma için adsorpsiyon miktarı, büyük ölçüde ilk boya konsantrasyonuna bağlıdır. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, boya konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki mevcut alanlar arasındaki doğrudan etkileşime bağlıdır (Bulut ve Aydın, 2006).

1.1.1.3 Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini değiştireceğinden, sıcaklık bir başka önemli fiziko-kimyasal parametredir (Argun ve ark., 2008). Adsorpsiyon miktarı sıcaklıkla artarsa, adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Bunun nedeni çoğunlukla boya moleküllerinin artan hareketliliği ve sıcaklıkla adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısındaki artıştır. Ters bir durum, adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu gösterir (Salleh ve ark., 2011).

1.1.1.4 Adsorban miktarının etkisi

Adsorban dozajı, çalışma koşullarında belirli bir adsorban miktarı için bir adsorbanın kapasitesini belirlemek için önemli bir parametredir (Salleh ve ark., 2011).

1.1.2 Adsorpsiyon Prosesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon modelleme işlemleri, adsorbanın tutma özelliklerini anlamaya yardımcı olur. Bu işlemler izotermik, kinetik ve termodinamik algoritmalarından yararlanır. Adsorpsiyon adsorbant yüzeyinde gerçekleşiyorsa adsorbatın yüzey konsantrasyonu (Γ , mol/m²) eşitlik [1.1]'e göre ifade edilir. Ancak, bu formül ile yüzeye bağlı adsorban miktarı kesin belirlenemez. Bu yüzden ikinci eşitliği [1.2] de kullanmak gerekir (Worch 2012).

Eşitliklerde, adsorbanın yüzey alanı A ve adsorbe edilen miktar n_a , adsorban ağırlığı m_A olarak gösterilmiştir.

$$\Gamma = \frac{n_a}{A} \quad [1.1]$$

$$a = \frac{n_a}{m_A} \quad [1.2]$$

1.1.2.1 Adsorpsiyon dengesi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çünkü, adsorpsiyon ortamında adsorbant miktarı sabittir ve serbest adsorbat miktarı da sabitlendikten sonra adsorpsiyon dengesi kurulmuş olur. Bu nedenle adsorpsiyon dengesi, bir katı-sıvı adsorpsiyon işleminde, adsorbat konsantrasyonuna ve ortam sıcaklığına bağlıdır (Worch, 2012):

$$q = f(C, T) \quad [1.3]$$

$$q = f(C) \quad T = \text{sabit} \quad [1.4]$$

Adsorpsiyon denge eşitliği [1.5]' de ki gibidir. Burada C_{eq} denge halindeki adsorbat konsantrasyonu, q_{eq} ise denge halinde adsorplanan miktar, T ise sıcaklığı göstermektedir.

$$q_{eq} = f(C_{eq}) \quad T = \text{sabit} \quad [1.5]$$

Kütle dengeleri kurulduktan sonra eşitlik [1.6] elde edilir (Worch, 2012). Sistemde $t=0$ anında henüz adsorban yüklenmediğinden $q_0 = 0$ olacak ve denklem eşitlik [1.7] gibi olacaktır.

C_0 : başlangıç derişimi (mg/L), C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi (mg/L), q_{eq} : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), V_L : çözeltilinin hacmi (L), m_a ilave edilen adsorban miktarı (g).

$$V_L (C_0 - C_{eq}) = m_a (q_{eq} - q_0) \quad [1.6]$$

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_a} (C_0 - C_{eq}) \quad [1.7]$$

Sistemde, q_{eq} yerine deneysel verilerden elde edilen ve adsorpsiyonu açıklayan q_e değeri yazılırsa, belli bir hacimdeki atıksu içindeki kirleticinin istenilen derişime düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı hesaplanabilir (Sarıkaya, 2003; Öden, 2015). Ayrıca, kesikli adsorpsiyon deneylerinde tutma verimi hesaplamasında aşağıdaki eşitlik tercih edilir (Argun, 2007; Köysüren, 2013).

$$\text{Giderim Verimi } \% = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad [1.8]$$

1.1.2.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azaltımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri de adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999). Bir adsorpsiyon işleminin doğruluğu denge durumunun anlaşılmasıyla mümkündür (Ayawei ve ark., 2017).

Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözültide kalan adsorbat derişimine karşı çizilen adsorplanan miktar grafiği adsorpsiyon izotermi gösterir. Birçok adsorpsiyon izotermi bulunmakla birlikte bu çalışma kapsamında; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi kullanıldı.

1.1.2.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi homojen yüzeyli adsorbanlar için geçerlidir. Bu durumda yüzeyde aktif bölge sayısı ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Tek tabakalı adsorpsiyon söz konusudur. Bu durumda maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturmasıyla elde edilir (Argun, 2007).

$$(C_e/q_e) = (1/bK) + (C_e/b) \quad [1.9]$$

C_e 'ye karşı C_e/q_e dan elde edilen doğrunun eğiminden, $1/bK$ değerleri elde edilir. Burada, q_e sistem dengede iken birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı C_e (mg/L) dengedeki metal konsantrasyonu; b (mg/g) ve K (mg/L) sırası ile adsorpsiyon kapasitesi ve enerjisidir.

Adsorpsiyon verimini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Bayat, 2002; Öden, 2015). Dağılma sabiti eşitlik [1.10]'a göre hesaplanır ve R_L 'ye göre izoterm tipleri; $R_L > 1$ elverişli olmayan, $R_L = 1$ lineer, $0 < R_L < 1$ elverişli ve $R_L = 0$ tersinmez olarak değerlendirilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad [1.10]$$

1.1.2.2.2 Freundlich izotermi

Bu yaklaşımda, adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, yavaşlayacağı varsayılır (Öden, 2015). Katı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için geçerlidir (Argun, 2007).

$$\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e \quad [1.11]$$

$\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, $\log q_e$ eksenini kestiği noktadan ise $\log K_f$ değeri elde edilir. Burada, q_e sistem dengede iken birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı; C_e (mg/L) dengedeki metal konsantrasyonu; K_f (mg/g) ve n (mg/L) Freundlich sabitleridir.

1.1.2.2.3 Dubinin-Raduskevich (D-R) izotermi

Adsorban yüzeyinde por boyut ve içeriğinin belirlenmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır (Orbak, 2009).

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad [1.12]$$

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad [1.13]$$

ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinde elde edilen doğrunun eğiminden K' , $\ln q_e$ eksenini kestiği noktadan $\ln X'_m$ değeri hesaplanır. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E ; kJ /mol) eşitlik [1.13] ile hesaplanır. Burada, e (Polanyi potansiyeli) = $RT \ln (1+1/C_e)$, X'_m adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K' adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), R ideal gaz sabitini (8.314 J/mol K) ve T sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$) ifade etmektedir.

1.1.2.3 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığını tanımlar; bu, zamanla yüklemenin artması veya alternatif olarak zamanla sıvı faz konsantrasyonunun azalması anlamına gelir ve aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir (Worch, 2012).

$$q = f(t), C = f(t) \quad [1.14]$$

Özellikle, gözenekli adsorbanlar kullanıldığında adsorpsiyonun dengeye gelmesi daha uzun sürer (Worch, 2012). Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan madde-adsorban temas süresi belirlenebildiği gibi, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir (Orbak, 2009): İlkinde gaz veya

sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı bir film gibi örter. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. İkinci ve üçüncü adımlarda adsorbat, yüzey gözeneklerinden içeriye doğru hareket eder. Buna gözenek difüzyonu adı verilmektedir. Son adım en kısadır ve gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Bu çalışmada yalancı 1. ve 2. derece kinetik modeller kullanıldı.

1.1.2.3.1 Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren lineer yalancı 1. derece kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad [1.15]$$

t 'ye karşı $\log (q_e - q_t)$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden $k_1/2.303$, $\log (q_e - q_t)$ eksenini kestiği noktadan $\log q_e$ değeri hesaplanır. Burada, q_e adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), ve k_1 yalancı birinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

1.1.2.3.2 Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı 2. derece lineer kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Argun, 2007).

$$\frac{t}{q_t} = [1/(k_2 q_e^2)] + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad [1.16]$$

t 'ye karşı t/q_t grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden $1/q_e$, doğrunun t/q_t eksenini kestiği noktadan $1/(k_2 q_e^2)$ değeri hesaplanır. Buradan q_e (hesaplanan) bulunur. Burada, q_e adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), ve k_2 yalancı ikinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

1.1.2.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Literatürde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir (Orbak, 2009):

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad [1.17]$$

$$\ln k_e = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T} \quad [1.18]$$

$$k_e = (C_0 - C_e)/C_e \quad [1.19]$$

Burada ΔG° , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol); ΔH° , entalpi değişimi (kJ/mol); ΔS° , entropi değişimi (kJ/mol K); T, mutlak sıcaklık (K); R gaz sabiti; k_e denge sabitidir. [1.18] no'lu eşitlikten yararlanılarak $\ln k_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH° ve kayımdan ΔS° değeri elde edilir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH° , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° ve entropi değişimi ΔS° aşağıdaki şu denklemlerden hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad [1.20]$$

$$\ln b = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T} \quad [1.21]$$

Burada, R ideal gaz sabiti (8.314 J/molK) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) $1/T$ 'ye karşılık çizilen $\ln b$ (Langmuir sabiti) grafiğinden eşitlik [1.19]'a göre hesaplanır.

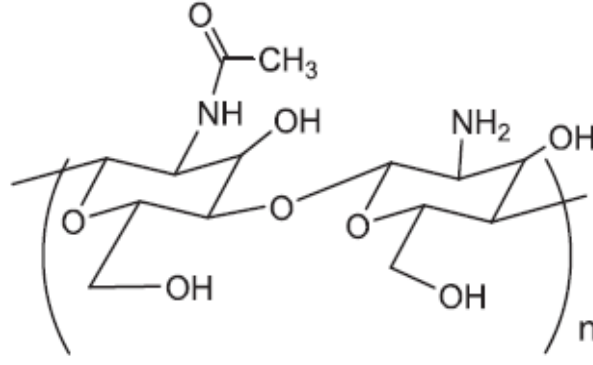
ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranım gösterdiği ve ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS° 'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir (Orbak, 2009; Zeybek, 2019).

1.2 Kompozitler

Farklı bileşiklerin adsorpsiyon özelliklerinden yeni kombinasyonlar üretmenin bir yolu bu maddeleri çapraz bağlarla birleştirerek kompozit madde haline getirmektir. İkili kompozitlerde bileşiklerden biri kafes, diğeri bu kafesi güçlendiren ek malzeme işlevi görür (Sezer, 2015).

1.2.1 Kitosanın yapısı ve özellikleri

Kitosan katyonik, biyoaktif, doğal bir polisakkarittir; glukozamin ve N-asetilglukozamin alt birimlerinden oluşur. Atıksulardan kirleticileri uzaklaştırmak için ideal absorban özelliklerine sahip, dünyanın en bol ve düşük maliyetli biyopolimerlerinden biridir (Şekil 1.1). Molekül ağırlığının belirlenmesi, özellikle biyolojik sistemlerde polimerlerin potansiyel uygulamalarını anlamak için önemli bir adımdır. Kitosanda deasetilasyon oranını belirlemek için ağırlıklı olarak FT-IR spektroskopisi kullanılır (Sivashankari ve Prabakaran, 2017). Deasetilasyon derecesi, moleküler ağırlık, iyonizasyon ve pH gibi çeşitli faktörler kitosan viskozitesini etkiler. Kitosan çözeltisinin viskozitesi genellikle sıcaklık arttıkça azalır (Cho ve ark., 2006). Kitosan suda ve diğeri organik çözücülerde çözünmez, ancak belirli organik asitlerde (yani asetik asit ve formik asit) çözülebilir. Kitosan, benzersiz fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli fonksiyonel biyomedikal ve endüstriyel biyoteknolojik uygulamalar için kullanılmaktadır (Bilal ve ark., 2016; Bilal ve ark., 2017). Modern araştırmalar, antimikrobiyal paketleme, korozyon koruması ve toksik metal iyonlarının uzaklaştırılmasında potansiyel uygulamalar için kitosan bazlı biyo- ve/veya nanohibrit malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır (Bilal ve ark., 2019). Bu bağlamda, kitosan, poli(metil-metakrilat), polikarbonat, polianilin, polisülfid ve polistiren gibi çok sayıda başka polimerle harmanlanmıştır (Winie ve Shahril, 2015). Kitosanın kompozitleri/karışımları, membran teknolojisi, biyosensörler, antimikrobiyal ve biyomedikal materyaller, ambalajlama ve tekstil sektörleri gibi çeşitli teknik alanlarda kullanımlarını sağlayan morfoloji, yüzey alanı, iletkenlik, mekanik mukavemet, fotoluminesan ve biyoaktif özellikler gibi gelişmiş malzeme özellikleri sergiler (Kausar, 2019; Qamar ve ark., 2020).



Şekil 1.1 Kitosanın kimyasal yapısı (Saheed ve ark., 2020).

1.2.1.1 Kitosan bazlı malzemelerin geliştirilmesi

Kitosan biyolojik polimerdir ve doğada kendiliğinden parçalanır (Asgher ve ark., 2020; Iqbal ve ark., 2018). Karışımları ve kompozitleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip kationik ve makromoleküler yapı gibi mükemmel biyosorbent özellikleri nedeniyle modern araştırmaların odağında yer almaktadır (Vakili ve ark., 2014). Çoğunlukla fiziksel faktörler, yani partikül boyutu, gözeneklilik ve kristal yapı, kitosan bazlı malzemelerinin adsorpsiyon potansiyelini etkiler. Kitosanın çözünmesi sırasında, hidroksil ve amino grupları arasındaki H-bağları bozulur ve boyaların bağlanması için çok daha fazla alan sağlar. Kitosan amino grupları, boya atıklarının giderilmesinde elverişlidir (Qamar ve ark., 2020).

1.2.1.2 Kitosan çapraz bağlama

Çapraz bağlayıcılar, moleküller arası köprüler oluşturan reaktiflerdir. Çapraz bağlama, polimer segmentlerinin hareketliliğini önemli ölçüde azaltır (de Luna ve ark., 2017). Glutaraldehit yaygın bir çapraz bağlayıcıdır; modifiye edilmiş kitosan ve ayrıca kitosan kil kompozitleri ve epiklorohidrinin üretiminde kullanılır. Epiklorohidrin – ECH (klorometil oksiran, C_3H_5ClO), adsorpsiyon amacıyla daha güçlü ve daha kararlı kitosan materyalleri elde etmek için yaygın kullanılan bir çapraz bağlayıcıdır (de Luna ve ark., 2017; Dhiman ve ark., 2017). ECH, hidroksil grupları vasıtasıyla, kitosanın amin gruplarına bağlanır (Gutha ve ark., 2017). Etilen glikol di-glisidil eter (EDGE), halka konfigürasyonda diğerlerine göre daha kullanışlı bir bileşiktir. EDGE'nin kitosan tanecikleri ile çapraz bağlanmasıyla mekanik mukavemet ve kimyasal direnç artmaktadır

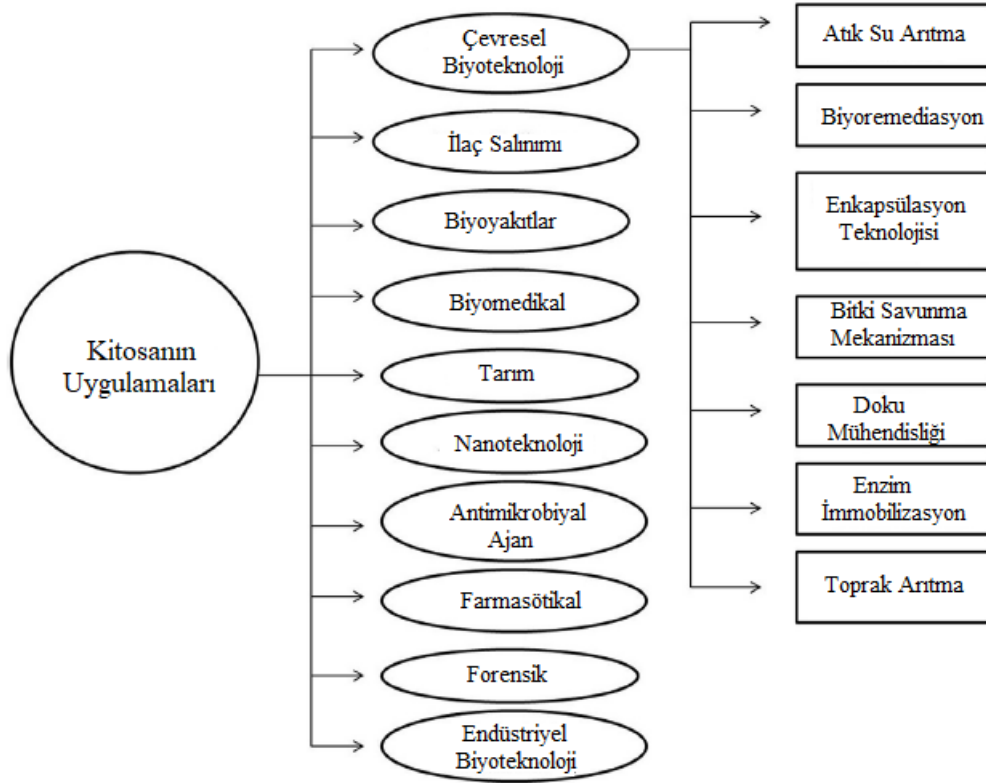
(Azlan ve ark., 2009). Elektrostatik etkileşimli tripolifosfat (TPP), polianyonik yapısı nedeniyle katyonik kitosan ile çapraz bağ yapabilmektedir (Sacco ve ark., 2016).

Atıksudan reaktif kırmızı 189 boyasının adsorpsiyonu için çapraz bağlı kitosan boncukları kullanılmıştır. Bu çapraz bağlı kitosan boncuklarının hem katyonik hem de anyonik boya, yani Temel Mavi 9, metilen mavisi ve doğrudan kırmızı 28'i bozduğu gösterilmiştir (Chiou ve Li, 2003). Kaolin ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) karıştırılarak yeni kitosan boncukları oluşturulmuştur. Sonuçlar, boyaların giderilmesi için kompozitin yüzeyi tarafından sağlanan ve birkaç gözenek ve kıvrım sergileyen birkaç aktif bölge olduğunu göstermiştir. Hafif asidik pH'daki kompozitler, %70'e kadar metil oranj boyayı adsorbe edebilmektedir (Qamar ve ark., 2020).

1.2.1.3 Kitosan uygulamaları

Kitosan bir hidrokolloiddir. Bu özelliği nedeniyle gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir (Osifo, 2007; Quignard ve ark., 2008). Ağır metal ve boya gideriminde için çok etkili bir şekilde kullanılmaktadır ve ayrıca atıksu içeren organik maddelerin arıtılması için topaklaştırıcı ve pıhtılaştırıcı ajan olarak da kullanılmaktadır (Yang ve ark., 2016). Kitosan ayrıca bitkilerde hastalıkların kontrolünde biyokontrol ajanı olarak ve mikrobiyal hücre ve enzim immobilizasyonunda ve ilaç taşıyıcı sistemlerinde kullanılmaktadır (Şekil 1.2) (Jobin ve ark., 2005; Kumar, 2000; Osifo, 2007; Rinaudo, 2006; Zhang ve ark., 2014).

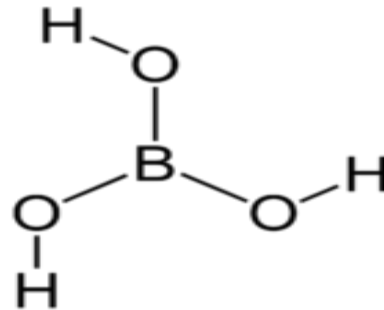
Kitosanın yara iyileştirici özelliklere sahiptir; kozmetikte krem ve diğer cilt bakım ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır (Kumar, 2000; Osifo, 2007). Ayrıca antimikrobiyal aktivite göstermektedir ve bu nedenle toprakla karıştırıldığında mantara ve virüse dayalı bitki hastalıklarının görülme sıklığını ve şiddetini azaltmaktadır (Beausejour ve ark., 2003, Sharp, 2013; Pal ve ark., 2020).



Şekil 1.2 Kitosanın yaygın endüstriyel uygulanma alanları (Pal ve ark., 2020).

1.2.2 Borik asit

Bor, sülfürik asitle muamele edilerek borik asite dönüştürülür (H_3BO_3) (Şekil 1.3). Suda ortam sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda daha iyi çözünür ve kristallendirilebilir. Cam türevleri ve seramik üretiminde kullanılır (Martín ve ark., 2006). Ülkemiz bor rezervleri bakımından oldukça zengindir (Aliyeva ve ark., 2021).



Şekil 1.3 Borik asitin kimyasal yapısı.

Borik asit, endüstrileşmenin başından beri gazlara karşı yalıtım malzemesi olarak yüzey kaplamada kullanılmaktadır (Sacristán ve ark., 2010; Martín ve ark., 2006).

1.2.2.1 Borik asit kullanım alanları

Borik asit sahip olduğu antiseptik ve anti bakteriyel özelliğinden dolayı yara ve yanıkların tedavisinde, bazı merhem ve sargı bezlerinde, akne tedavisinde ve sporcu giysilerinde kullanılır. Bunların yanı sıra böcek ilacı ve dolayısıyla yaş ve kuru haldeki ahşap ürünlerinin çürümesini önleyici olarak kullanılmaktadır (Harvey, 1980).

Borik asit nano-parçacıklarının madenî ve bitkisel yağlarla hazırlanan koloidal süspansiyonları seramik veya metal yüzeylerin yağlanmasında kullanılmaktadır. Bu süspansiyonlar çevre dostu yağlayıcılar olarak bilinmektedir (Damera ve Pasam 2008).

Nükleer reaktörlerde nötron akışını ayarlamak ve saçılan nötronları tutmak için kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2007).

Borun izotoplarından biri olan B-10, termal nötronları soğurarak ve nükleer parçalanmanın kontrolünü sağlamaktadır. Nükleer kazalarda, borlu su soğutma kanallarına enjekte edilerek kontrol çubuklarındaki reaksiyonun durması sağlanır. Ayrıca nükleer soğutma sistemlerinde ve radyoaktif kirlenmeyi önlemede de borlu su kullanılır (Hassan ve ark., 2015; Pekdemir, 2018).

1.3 Boyalar

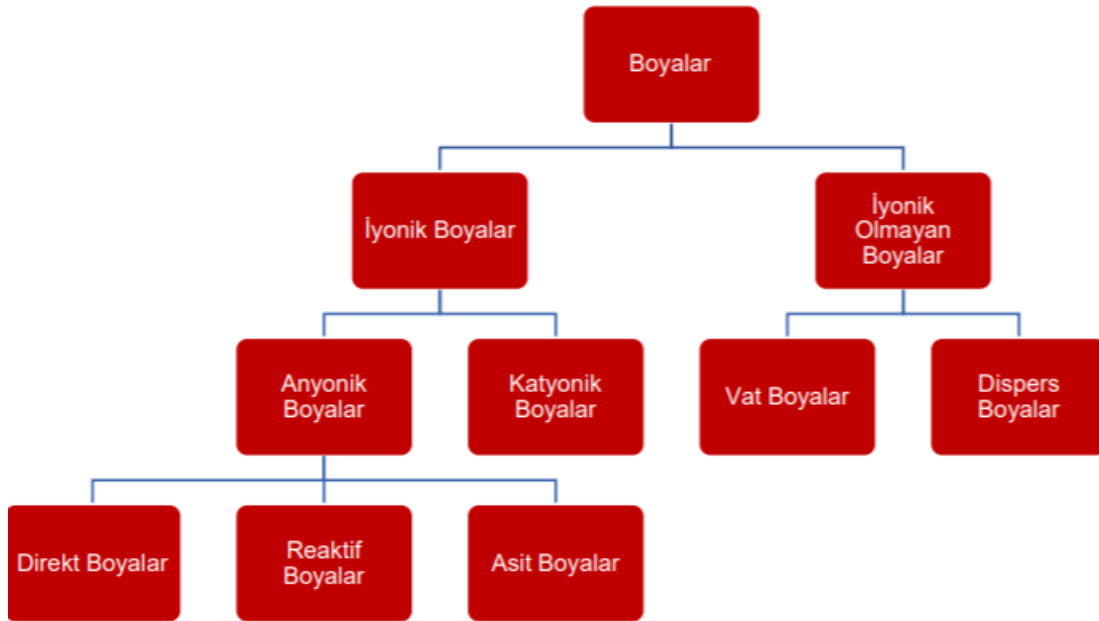
Sentetik boyaların keşfi, düşük üretim maliyeti, daha parlak renkler, çevresel faktörlere karşı daha iyi direnç ve kolay uygulanabilirlikleri doğal boyalara üstünlük sağladı. Bununla birlikte, sentetik boyalar genellikle oldukça toksik ve kanserojendir. Tekstil endüstrisi, su kirliliğinin ana nedenlerinden biri haline gelmiştir. Boyalı atıksuların muamele edilmeden doğaya verilmesi, deniz canlılarının yanı sıra insan sağlığını da tehdit etmektedir.

Atıksulardaki boya inert özelliklerinden dolayı doğada kendi başına çok uzun süre bozunmadan kalabilir. Boya tutma işlemlerinde karşılaşılan bir başka zorluk, atıksuda eser miktardaki boya moleküllerinin giderilmesinin yüksek maliyetidir (Crini ve Badot, 2008). Aktif kömür üzerinde adsorpsiyon, pıhtılaşma ve flokülasyon (Shi ve ark., 2007), ters ozmoz (Al-Bastaki, 2004), aktif çamur (Junior ve ark., 2005), bakteriyel etki (Tony ve ark., 2009), kimyasal oksidasyon (Arslan ve ark., 2000), ozonlama (Wang ve ark., 2003) ve membran filtrasyonu (Akbari ve ark., 2002), iyon değişimi (Labanda ve ark., 2009) ve elektrokimyasal teknikler (Raghu ve Basha, 2007) gibi fiziksel yöntemler ya pahalıdır ya da etkisizdir (Popuri ve ark., 2009). Son zamanlarda, geleneksel atıksu arıtma

proseslerine alternatif olarak kitosan kompozitlerini kullanan adsorpsiyon teknikleri geliştirilmiştir (Wan Ngah ve ark., 2011).

1.3.1 Boyaların sınıflandırılması

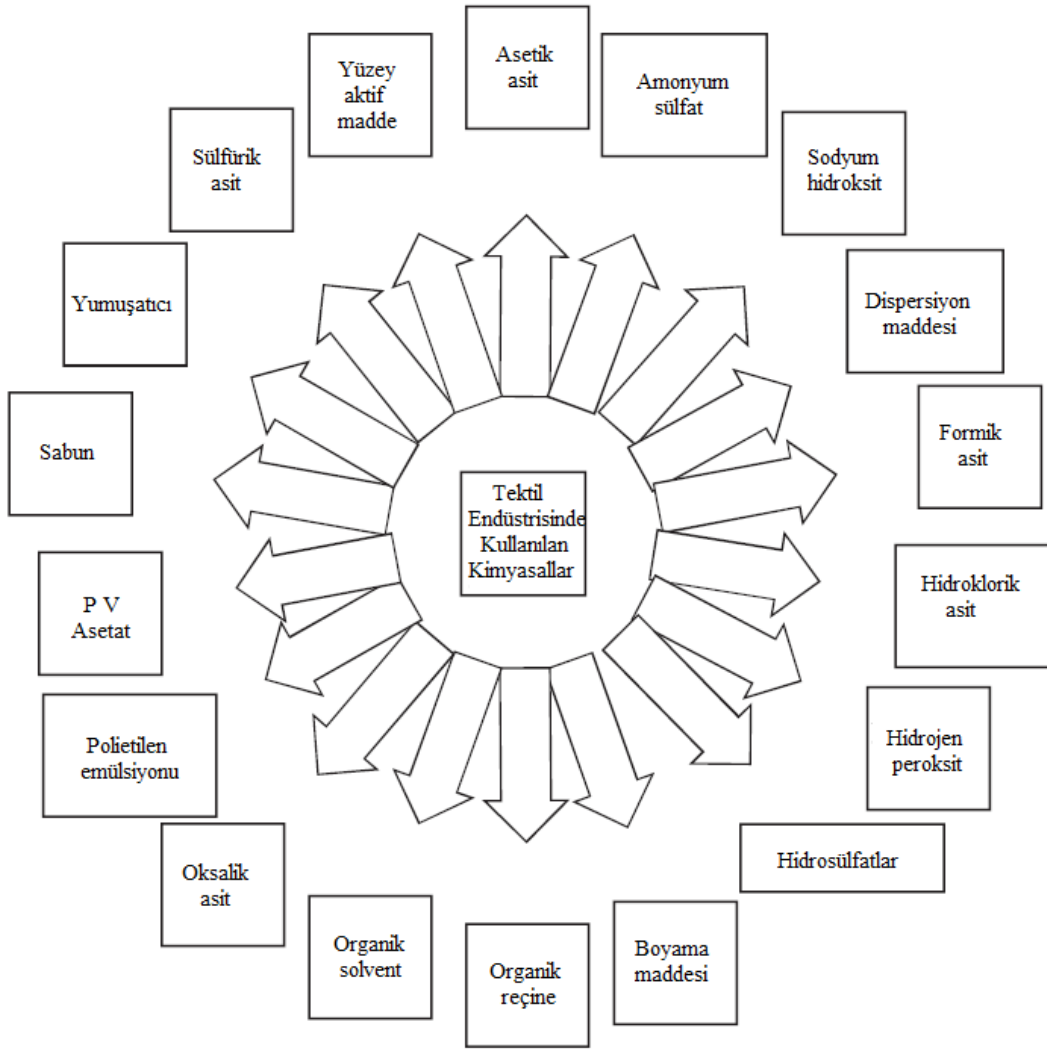
Boyalar yapı, fonksiyon, renk ve suda çözünürlük bakımından sınıflandırılır (Şekil 1.4) (Hunger, 2003; Clarke ve Anliker, 1980). Boyaların çoğu kanserojendir ve boyalı atıksuların muamele edilmesi gereklidir (Tan ve ark., 2015).



Şekil 1.4 Elektrik yüklerine göre boya sınıfları (Birben, 2019).

1.3.2 Boyaların zehir etkileri

Bazik boyalar yüksek renk yoğunluğuna sahiptir ve çok düşük konsantrasyonda bile gözle görülebilirler (Fu ve Viraraghavan, 2002). İnsanlarda böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi fonksiyon bozukluğu gibi ciddi hasarlara neden olabilirler (Kadirvelu ve ark., 2003). Azo boyalar, atıksudaki toksik aminlerin varlığından dolayı zehirlidir [39]. Benzer şekilde, antrakininon bazlı boyalar bozulmaya karşı en dirençli olanlardır ve atıksularda uzun süre renkli kalırlar (Robinson ve ark., 2001). Reaktif boyalar suda çözünür olduklarından büyük DNA hasarlarına neden olabilmektedirler (Asgher ve Bhatti, 2012) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Tekstil endüstrisinde boyalarla birlikte kullanılan diğer zararlı kimyasallar (Katheresan ve ark., 2018).

1.3.3 Boya giderim yöntemleri

Boyaların yan etkilerinin fark edilmesiyle birlikte boyalı atıksu arıtımında koagülasyon, flokülasyon, membran ayırma, adsorpsiyon, iyon değişimi, oksidasyon, ileri oksidasyon prosesi, elektrokimyasal proses, fotokataliz, biyolojik bozunma gibi hemen hemen tüm fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçok avantaj ve dezavantaja sahip olduğu söylenebilir.

Biyolojik arıtmanın güçlü yönleri, fiziksel ve kimyasal yöntemlere kıyasla, basit ve çevre dostu olmalarıdır. Normal olarak, oksijen varlığında ve yokluğunda, boyaların parçalanması için çok sayıda mikroorganizma kullanılır. Ancak bu yöntem yüksek maliyeti bakımından cazip olamamıştır (Ngulube et al., 2017). Buna rağmen, çoğu

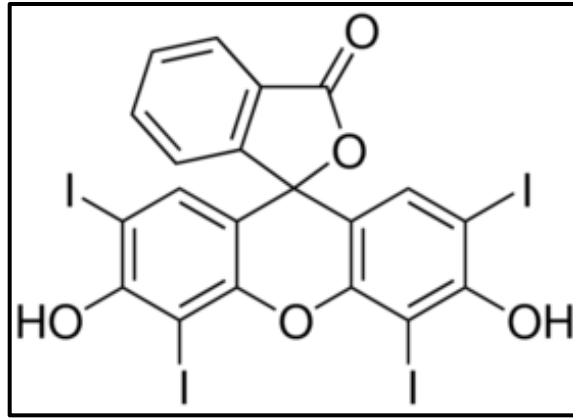
sentetik boyanın genellikle kararlı ve karmaşık kimyasal yapılara sahip ve biyolojik bozunmaya karşı dirençli olması nedeniyle biyolojik arıtmanın etkinliği de bazen tatmin edici değildir (Zhou ve ark., 2019).

Kimyasal yöntemlerin avantajı, genellikle etkili olmalarıdır; ancak, süreç sonunda üretilen çamur yeni ekonomik sorunlar yaratmaktadır (Jamal ve diğerleri, 2015). Daha da önemlisi toksik ara oksit ürünlerin oluşmasıdır (Wang ve ark., 2019; Zhou ve ark., 2017).

Membranla ayırma mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve geriye ozmoz dahil olmak üzere verimli bir teknolojidir; fakat, boyalı sular için yaygın kullanılmamaktadır (Shamraiz ve ark., 2016).

1.3.4 Eritrosin B boyası

Eritrosin, ksanten boya sınıfına aittir ve suda yüksek oranda çözünür. Esas olarak disodyum 2-(2,4,5,7-tetraiodo-3-oxidooxoxanthen-9-y1) benzoat monohidrattan oluşur ($C_{20}H_6I_4Na_2O_5$) (Şekil 1.6). Kanserojendir ve tümör oluşumuna yol açabilir (Sasaki ve ark., 2002). Gıda renklendirici olarak kullanıldığında (FD&C Red No. 3) nörotoksik etki göstermektedir (Gupta ve ark., 2006). Ayrıca, yapısındaki iyotun serbest kalması insanda tiroit bezlerinin aktivitesini etkileyebilmektedir (Uysal ve Aral, 1998).



Şekil 1.6 Eritrosin B boyasının kimyasal yapısı.

1.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT-Density Functional Theory)

Kavramsal Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (CDFT), kimyasal reaktivitenin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) olarak bilinir ve bu çalışmada da uygulandı. R.G. Parr, DFT'de meydana gelen gelişmelere paralel olarak CDFT teorisini geliştirerek bu çerçevede sonlu farklar yaklaşımı çerçevesinde kimyasal potansiyelin kimyasal potansiyelini, elektronegatifliğini, sertliğini ve yumuşaklığını hesaplamak için basit

formüller sunmuştur. CDFT ve kimyadaki uygulamaları detaylı olarak bilinmektedir (Islam ve Kaya, 2018).

Maksimum Sertlik Prensibi (Kaya ve Kaya, 2015), Minimum Polarize Edilebilirlik Prensibi (Chattaraj ve Sengupta, 2016), Minimum Elektrofilik Prensip (Pan ve ark., 2013) ve Maksimum Kompozit Sertlik Kuralı (von Szentpály ve ark., 2020) gibi bazı elektronik yapı prensipleri, atomların, iyonların ve moleküllerin reaktivitesinin analizi açısından oldukça elverişlidir (Kaya ve ark., 2021).

1.5 Literatür Özeti

Kitosan ve poli(vinil alkol) bor ile değişen konsantrasyonlarda çapraz bağlanarak elektroğirme işlemi ile kitosan ve poli(vinil alkol) harmanı lifleri elde edilmiştir (Uslu ve ark., 2008). Viskozite ve elektrik iletkenliği sonuçları, kitosan ve bor içeriğindeki artışın çözeltinin viskozitesini arttırdığını ancak liflerin elektrik iletkenliğini azalttığını ortaya koymuştur. FT-IR analizleriyle elde edilen piklerin literatürle iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. SEM mikrografları ayrıca kitosan ve bor konsantrasyonları arttıkça nispeten küçük çaplı dalgalı ve kıvrıkcık liflerin elde edildiğini göstermiştir. Termogravimetrik veriler, bor ile çapraz bağlanma sonucunda daha kararlı bir polimer yapısının oluştuğunu ortaya koymuştur.

Kitosan/kaolin/nano-boyutlu γ -Fe₂O₃ kompozitleri bir mikroemülsiyon prosesi ile hazırlanarak TEM, SEM ve WAXRD ile karakterize edilmiştir (Zhu ve ark., 2010). Kompozitlerin yüzeyinde birçok gözenek ve kıvrım olduğu görülmüş ve bunun boya adsorpsiyonu için iyi bir özellik olduğu belirlenmiştir. Metil turuncusu (MO), kompozitlerin adsorpsiyon davranışını incelemek için bir model anyonik azo boya olarak seçilmiştir. Bu nedenle sentezlenen kompozitin, endüstriyel atıksulardan anyonik boyaların giderimi için düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür.

Kitosan-borat kompleksinden oluşan partikülleri, karışım ve diyaliz olmak üzere iki basit adımdan oluşan bir yöntemle sentezlenmiştir (Saita ve ark., 2011). Normal sıcaklık ve basınçta glukoz ve borik asit reaksiyonunun çapraz bağlanmıştır. Bu nedenle, organik çözücüler veya yüzey aktif maddeler gibi reaktifler kullanmadığından ve ısı işlem gerektirmediğinden, çevre üzerinde minimum olumsuz etkiye sahiptir. Stereoskopik mikroskopi ve parçacık boyutu dağılımının dinamik ışık saçılımı (DLS) ile araştırılması, boyutları mikron altı ile birkaç mikron arasında değişen ve suda yüksek dağılılırlığa

sahip parçacıkların elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Isıl işlemden sonra (80 °C'de 12 saat) bile partiküller, yüksek termal stabiliteye sahip olduklarını gösteren kompozit formlarını korumuştur.

Kitosan'ın bentonit kompoziti glutaraldehit kullanılarak kitosan (CCS)/bentonit (BT) kompoziti hazırlanmış ve model adsorbat olarak bir azo boyası (Amido Black 10B) seçilmiştir (Liu ve ark., 2015). Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeliyle tanımlanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler, Amido Black 10B'nin boyasının CCS/BT kompozitiyle adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik rapor edilmiştir.

Typha latifolia aktif karbon (TLAC) (yeni, düşük maliyetli bir emici) ve kitosan (TLAC/Kitosan kompoziti) bileşimi hazırlanarak karakterize edilmiştir (Kumari ve ark., 2017). Kompozitin etkinliği, sulu çözeltilerden kristal viyole boyanın giderilmesi için test edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, TLAC/Kitosan kompozitinin sulu çözeltilerden kristal viole boyanın çıkarılması için etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Kristal Violet'in (CV) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak suda dağılıbilir Fe₃O₄/Kitosan/Glutaraldehit nanokompozitleri (MCS-GA) geliştirmek için sentetik çökeltme yaklaşımı kullanılmıştır (Azari ve ark., 2019). Genel olarak, mükemmel verimlilik, iyi rejenerasyon ve gerçek anlamda kabul edilebilir performans göz önüne alındığında, MCS-GA'nın tekstil atıksuyundan boyaların uzaklaştırılması için elverişli olabileceği ileri sürülmüştür.

Pb(II) adsorpsiyonunun iyileştirilmesi için bor katkılı düzenli mezogözenekli karbon (BMC) hazırlamıştır (Liu ve ark., 2019). Temas süresi, pH ve iyonik kuvvet gibi çeşitli parametrelerin hem saf sıralı mezogözenekli karbon (OMC) hem de BMC tarafından adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmalarını incelemek için termodinamik, sorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği modelleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilmiş adsorpsiyon performansına sahip BMC'nin atıksudan Pb (II) giderimi için çok etkili ve umut verici malzemeler olarak kabul edilebileceği vurgulanmıştır.

Polisilik asit ferrik ve çinko sülfat içeren boron (PSBFZ) flokülantları, sodyum silikat, ferrik triklorür, çinko sülfat ve sodyum tetraboratın reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Ding ve ark., 2020). Oda sıcaklığında basit bir katı hal reaksiyonu yöntemiyle yeni bir manyetik

topaklaştırıcı PSBFZFe₃O₄ türü hazırlanmış ve mürekkepli atıksularının arıtılmasında kullanılmıştır. Renk giderme, bulanıklık ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) giderim hızı üzerindeki etki parametreleri (doz, süre, pH ve sıcaklık gibi) araştırılmıştır. Sonuçlar, ürünlerin nötr ve bazik su için uygun olduğunu göstermiştir. PSBFZ-Fe₃O₄ dozajı 0,3 g/L olduğunda, bulanıklık giderme oranı ve renk giderme oranı oda sıcaklığında sırasıyla %98,0 ve %98,5'e ulaşabileceği bulunmuştur. Bir miktarla geri dönüşüm yoluyla, manyetik PSBFZ-Fe₃O₄ flokülant kalıntılarının atıksudan kolayca ayrılabilirdiği ve yeniden kullanımını mümkün olduğu belirtilmiştir.

Gözenekli karbon malzemelerin çeşitli çevre kirliliği sorunlarıyla başa çıkmadaki büyük potansiyeli göz önünde bulundurularak, bor katkılı mezo gözenekli karbon malzemeleri (BMC-X) üretilmiştir (Li ve ark., 2021). Hazırlanan materyalin geniş bir spesifik yüzey alanına (662 m²/g'ye kadar), iyi mezogözenekli yapıya ve yüksek bor katkı miktarına sahip olması, boyalar ve CO₂ için iki işlevli bir adsorban olarak kullanılmasına katkıda bulunmuştur. Kristal menekşe ve Kongo kırmızısı adsorbat olarak kullanıldığında BMC-0.05, mükemmel döngü kararlılığının yanı sıra üstün adsorpsiyon performansı sağlayabileceği bulunmuştur.

1.6 Gelecek Perspektifleri

Nano-adsorbanlar, adsorpsiyon yoluyla kirliliği gidermek için yüksek bir kapasiteye sahiptir. Nanomalzemeler, su arıtmaları için yüksek potansiyel adaylardır ve mevcut ve ortaya çıkan organik kirleticilerin su ve atıksudan tamamen uzaklaştırılması söz konusudur. Nanomalzemelerin, olağanüstü spesifik yüzey alanı, daha hızlı kinetik temizleme, düşük çamur üretimi, çeşitli sulu kimyasallarda kullanılabilirlik, maliyet verimliliği gibi boya tutma için sayısız yetkinliğine sahiptir.

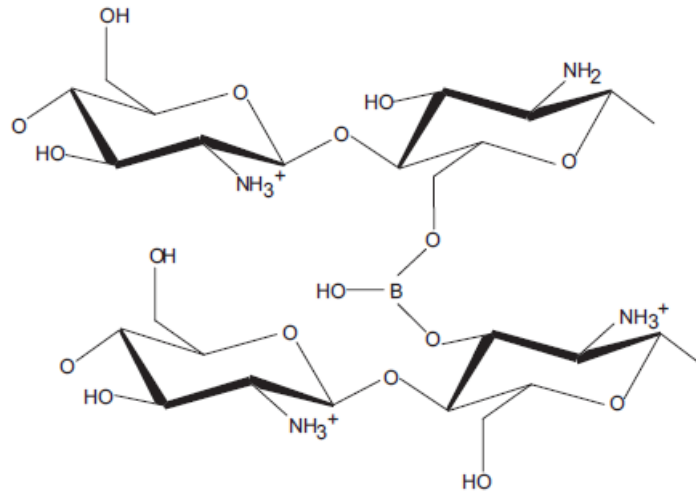
2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktaydı ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Borik asit, epiklorohidrin (ECH), eritrosin B, Etanol (EtOH), hidroklorik asit (HCl), kitosan, sodyum hidroksit (NaOH), sodyumtripolifosfat (NaTPP) analitik saflıkta olup Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edildi.

2.2 Kitosan-Borik Asit (Ch-B) Kompozitlerinin Hazırlanması

Çift çapraz bağlı kitosan-borik asit kompozit boncuklar, kitosan ve borik asit oda sıcaklığında (25°C), 4 g kitosan ve 4 g borik asit 160 mL (% 5 v/v) asetik asit içinde karıştırılarak hazırlandı (Şekil 2.1). Süspansiyon 2 s süreyle kuvvetlice karıştırıldı. Daha sonra süspansiyona pH 10.0'a sahip 160 mL (0.01 M) epiklorohidrin (ECH) ilave edildi ve 1 s daha kuvvetlice karıştırıldı. Süspansiyon, 500 mL (0.05 M) sodyum tripolifosfat (NaTPP) içeren çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışım 100 rpm'de 3 s karıştırıldı. Çözelti banyosunda oluşan boncuklar süzüldü ve fazla NaTPP'yi çıkarmak için damıtılmış su ile yıkandı. Yeni hazırlanan çapraz bağlayıcı kitosan-borik asit kompozit bocukları 37°C' de kurutulurak, istenen boyutlara öğütüldü (Nghah ve ark., 2012).



Şekil 2.1 Kitosan-Borik asit kompleksinin yapısı.

2.3 Yapısal Analizler

2.3.1 FTIR, EDX ve SEM, UV-Vis analizleri

Toz haline getirilen örneklerin karakterizasyonu amacıyla kullanılan SEM, EDX, FTIR analizleri için CÜTAM Merkez Laboratuvarı olanaklarından yararlanılmıştır. Ch-B kompoziti Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrometresi (ATR, Bruker, Tensor II), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Spektroskopisi (TESCAN MIRA3 XMU), Eritrosin B boya konsantrasyonunun belirlenmesi için ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrometrisi kullanıldı (T-60, Çin).

2.4 Toplu Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli (Batch) adsorpsiyon deneylerinde EB'nin Ch-B kompoziti üzerine adsorpsiyonu araştırıldı. Analitik saflıkta temin edilen Eritrosin B doğrudan kullanıldı; 1000 mg L⁻¹ EB stok solüsyonu boyanın çözünmesi ile hazırlandı.

Stok çözelti, EB çözeltilerinin arzu edilen başlangıç konsantrasyonunu elde etmek için buna göre deiyonize su ile seyreltildi. Tüm toplu adsorpsiyon deneyleri, adsorbent olarak Ch-B kompozitinin kullanılarak, EB boyasının doğal pH'ında (pH 7,15), 10 ml çözeltiler içinde 100 mg L⁻¹ EB sabit konsantrasyonlu 50 mg Ch-B kompoziti içeren 10 mL polipropilen tüpler 25°C'te 24 saat boyunca gerçekleştirildi. Adsorpsiyon solüsyonunun başlangıç pH'ı 5.0-8.0 aralığında incelendi. Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisini incelemek için 5°C, 25°C ve 40°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışıldı. 0.025-0.5 g adsorbent dozaj aralığı, 100-1000 mg/L'lik EB çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonu, 1-1440 dakika arasındaki temas süresi gibi parametreler analiz edildi ve ortam sıcaklığı adsorpsiyon deneyleri sırasında korundu. Önceden belirlenmiş zaman aralıklarında her prosedür sırasında, spektrofotometre kullanılarak EB konsantrasyonları 525 nm dalga boyunda UV-görünür spektrofotometre kullanılarak belirlendi (Çetinkaya ve ark., 2022).

Adsorpsiyon %, Q (mol kg⁻¹) ve % desorpsiyon denklemleri Eşitlik [2.1-2.3] ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \left[\frac{C_o - C_e}{C_o} \right] \times 100 \quad [2.1]$$

$$Q = \left[\frac{C_o - C_e}{m} \right] \times V \quad [2.2]$$

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{Q_{des}}{Q_{ads}} \times 100$$

[2.3]

Burada; C_o başlangıç konsantrasyonudur (mg L^{-1}), m adsorbent kütlesini (g), C_e denge konsantrasyonudur (mg L^{-1}), V çözelti hacmidir (L), Q_{des} ; desorbe edilmiş miktarda eritrosin B boyası (mol kg^{-1}) ve Q_{ads} ; ve adsorbe edilmiş miktarda eritrosin B boyası (mol kg^{-1})'dır.

2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teori Hesaplamaları

Hesaplamalarda B3LYP (Lee ve ark., 1988; Becke, 1993) ve 6-311G (d,p) elektronik temel seti (Francl ve ark., 1982) ve grafik işlemci tabanlı TeraChem yazılımı (Ufimtsev ve Martínez, 2009; Titov ve ark., 2013; Kästner ve ark., 2009; Goumans ve ark., 2009) kullanıldı. Geometri optimizasyonu, geomeTRIC enerji küçültücüsü (Wang ve Song, 2016) ile gerçekleştirildi. Dağılım düzeltmeleri, D3 (Grimme ve ark., 2010), yapıldı. Kimyasal potansiyel (μ), elektronegatiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) gibi önemli kuantum kimyasal parametrelerini hesaplamak için aşağıdaki denklemler [2.4-2.6] kullanıldı (Islam ve Kaya, 2018; Obot ve ark., 2016).

$$\mu = -\chi = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)} = - \left(\frac{I + A}{2} \right) \quad [2.4]$$

$$\eta = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = I - A \quad [2.5]$$

$$\sigma = 1 / \eta \quad [2.6]$$

Bu denklemlerde E, N, I ve A, sırasıyla, toplam elektronik enerji, kimyasal sistemin toplam elektron sayısı, temel durum iyonlaşma enerjisi ve temel durum elektron ilgisidir. Adsorpsiyonun temel hal iyonizasyon enerjisini ve elektron ilgisini tahmin etmek için aşağıdaki bağıntılar kullanıldı [2.7, 2.8] (Koopmans, 1934):

$$I = -E_{HOMO} \quad [2.7]$$

$$A = -E_{LUMO} \quad [2.8]$$

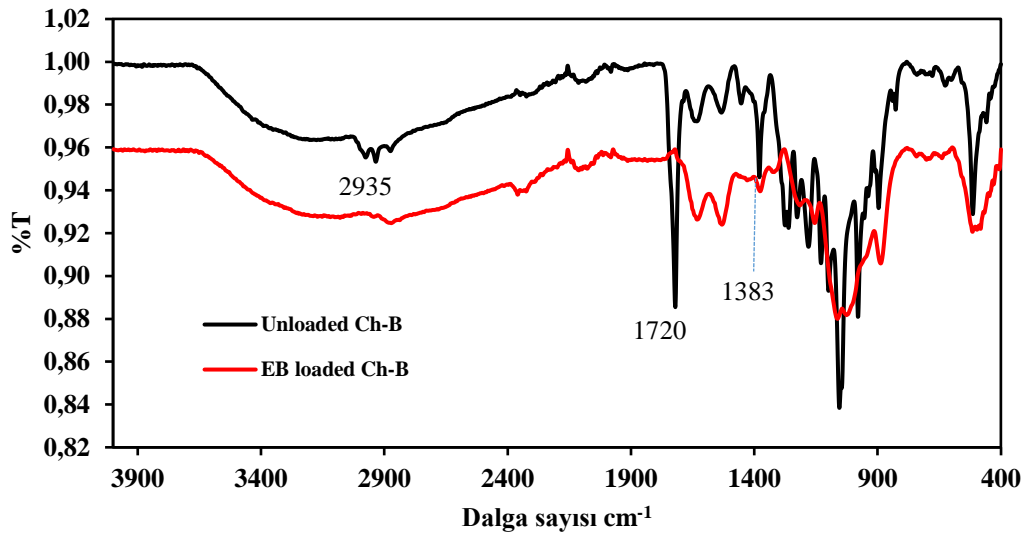
E_{HOMO} ve E_{LUMO} sırasıyla HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji seviyeleridir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Karakterizasyon

3.1.1 FT-IR karakterizasyonu

Ch-B kompoziti, FT-IR spektroskopik tekniklerle karakterize edildi (Şekil 3.1). Ch-B spektrumu, OH, C-H, C-O ve C-N bağ gerilmeleri sırasıyla 3236, 2935, 1720 ve 1383 cm^{-1} 'de görüldü; 1052 cm^{-1} 'deki pik OH bükülmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yüklü EB boyasının grafiğindeki, 2935, 1720, 1383 ve 1052 cm^{-1} gibi bazı pikler adsorpsiyon sonunda gözlenmedi. Bu bulgu adsorpsiyonun gerçekleştiğini destekledi.

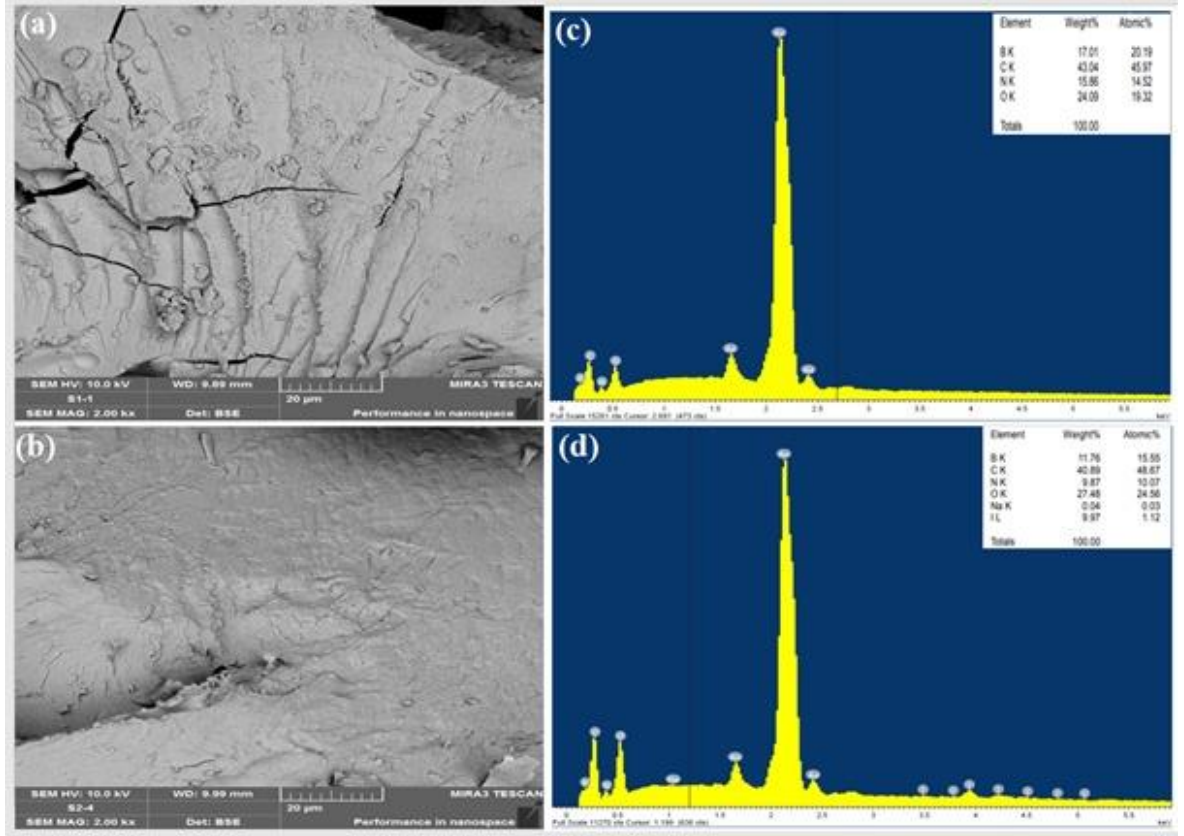


Şekil 3.1 Yüksüz ve yüklü EB boyasının Ch-B kompozitinin FT-IR analizi sonuçları.

3.1.2 SEM-EDX analizleri

Ch-B adsorbanının yüzey morfolojisini analiz etmek için SEM tekniği uygulandı (Şekil 3.2a ve 3.2b). Adsorpsiyon öncesinde Ch-B berrak ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisi gösterdi (a); sonrasında bu morfoloji, pürüzlü ve amorf bir yapıya dönüştü (b).

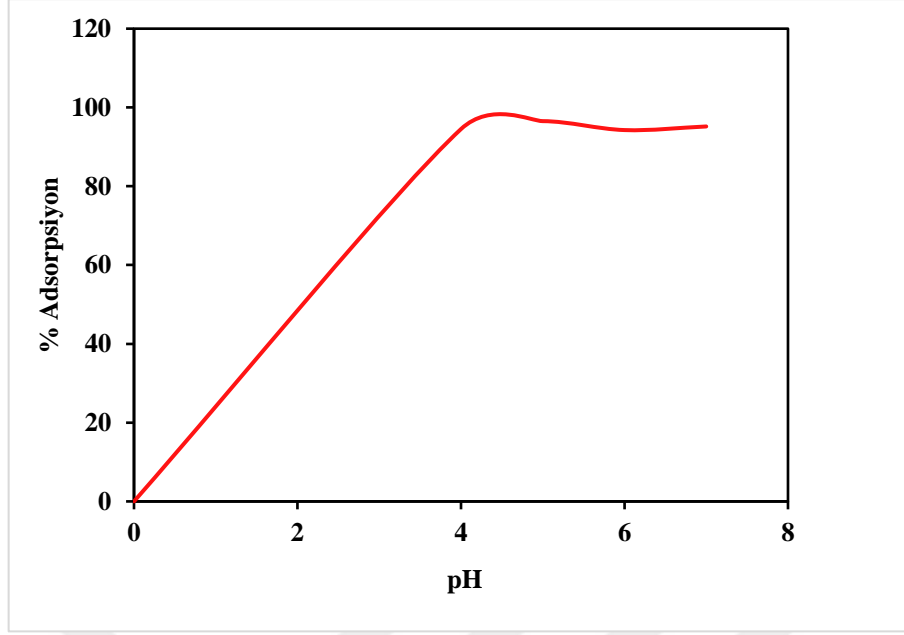
EDX spektrumları, adsorpsiyondan önce B, C, N ve O elementlerinin varlığını gösterdi (Şekil 3.2c). Adsorpsiyondan sonra I görünümünün arttığı görüldü (Şekil 3.2d). Birlikte ele alındığında, analitik ve görsel veriler uyumlu sonuçlar üretti.



Şekil 3.2 EB adsorpsiyonunun SEM görüntüleri: adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b); EB adsorpsiyonunun EDX spektrumları: adsorpsiyon öncesi (c) ve sonrası (d).

3.2 Başlangıç pH'sının EB Boya Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkisi

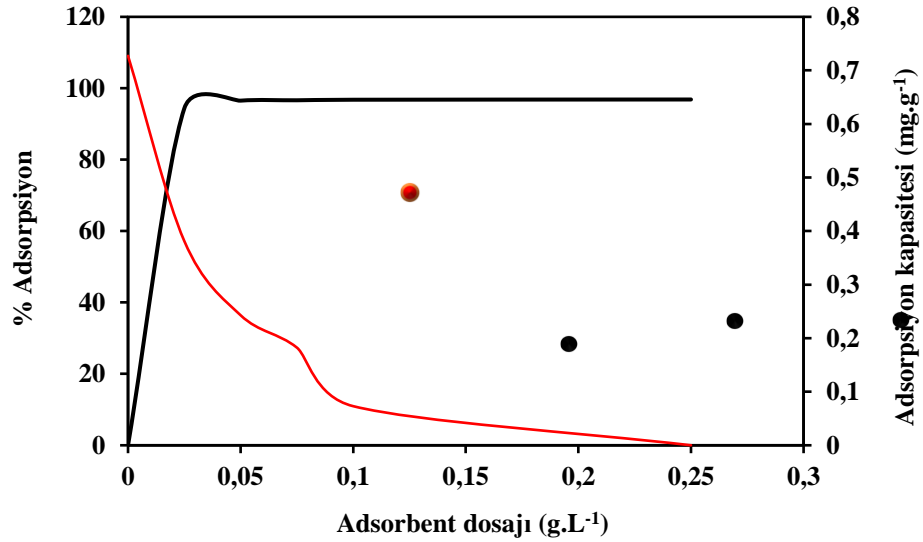
Çözeltinin pH'ı, boya iyonlarının çözünürlüğü ve adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözelti pH'sının, Ch-B kompoziti ile sulu çözeltiden uzaklaştırılan boya iyonlarının miktarı üzerindeki etkisi (Şekil 3.3) gösterilmektedir. pH'nın 2'den 8'e yükseltilmesiyle adsorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlemlendi. Boyanın adsorpsiyon davranışı, iyonik etkileşim temelinde açıklanabilir. Büyük olasılıkla, adsorban yüzeyinde negatif yüklü oksijenli ve nitrojenli kısımlar, asidik ortamda, pozitif yüklü boya molekülleriyle doyuruldu.



Şekil 3.3 Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi.

3.3. Ch-B Adsorban Dozajının Etkisi

Adsorban dozajı, malzemenin kapasitesinin yanı sıra verimliliği de tanımladığı için çok önemli bir parametredir. Eritrosin B boyasının Ch-B kompoziti üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi $0.025-0.25\text{g.L}^{-1}$ aralığında çalışılmış ve sonuçlar (Şekil 3.4)'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi adsorban dozu ile arttı. Daha sonra adsorban yüzeyinin doyurulmasıyla platoya ulaşıldı.



Şekil 3.4 Adsorban dozajının etki grafiği.

3.4 İzoterm Modelleri

Denge verilerine, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulandı [3.1-3.3].

$$\left(\frac{C_e}{C_{ads}}\right) = \left(\frac{1}{Qb}\right) + \left(\frac{C_e}{Q}\right) \quad [3.1]$$

$$\log C_{ads} = \log A + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad [3.2]$$

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad [3.3]$$

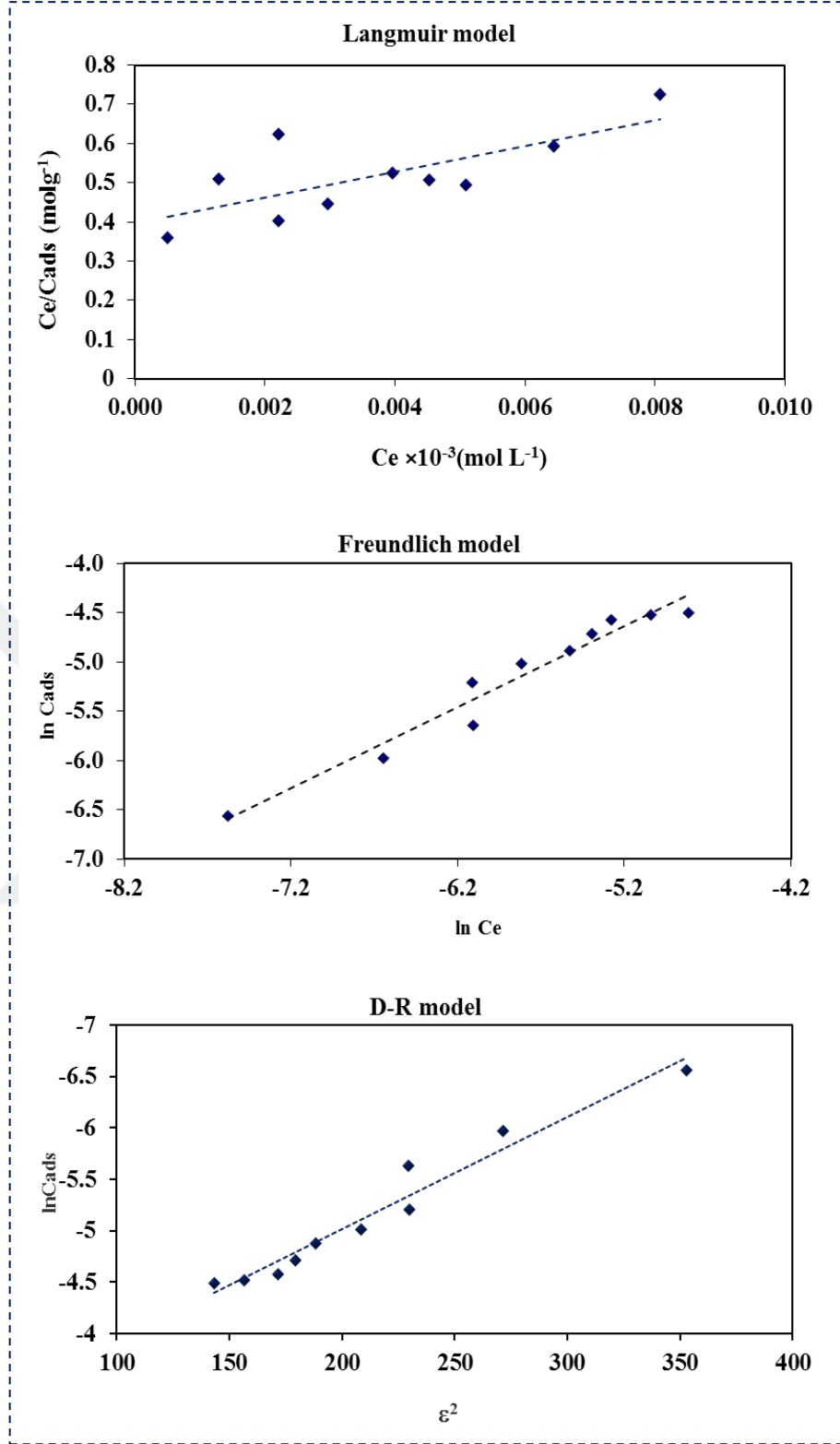
C_e ve C_{ads} denge ve adsorbe edilen konsantrasyonlar ve Q (mol.g^{-1}) Langmuir adsorpsiyon kapasitesi. A , Freundlich sabitidir ve adsorbanın (mol.g^{-1}) nispi adsorpsiyon kapasitesini gösterirken, $1/n$ sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir.

Langmuir izoterm modeli, homojen sistemin denge adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için kullanılır. Böylece, C_e/C_{ads} ile C_e arasındaki grafiği çizerek denge verileri üzerindeki denklem 4'ü izleyerek Langmuir modeli uygulandı (Şekil 3.5). Eğim ve kesişim noktasından sabit değerler hesaplandı (Çizelge 3.1). Freundlich modeli, heterojen ve tersinir adsorpsiyon dengelerini tanımlamaktadır. Denge verileri, denklem 5 kullanılarak analiz edildi ve $\ln C_{ads}$ ile $\ln C_e$ arasındaki grafik çizildi (Şekil 3.5). Eğim ve kesişim noktasından sabit değerler hesaplandı (Çizelge 3.1). D-R modeli, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarını ayırt etmek için kullanılır.

Grafik (ε) ile $\ln C_{ads}$ (mol.g^{-1}) arasında çizilmiştir (Şekil 3.5), eğimden ve kesişme noktasından sabit değerler hesaplandı (Çizelge 3.1). $1/n$ değeri (0,823) ile Freundlich modeli (R^2 0,90) ile iyi uyum gösterdi. Bu sonuç, adsorbasyon doğası için fiziksel etkileşimlerin rol oynadığını düşündürdü. D-R modelinden elde edilen sonuçlar ($X_m = 0.058 \text{ mol.g}^{-1}$, $E = 8.19 \text{ KJ.mol}^{-1}$), bu düşüncüyü destekledi.

Çizelge 3.1 Adsorpsiyon izoterm modeli parametreleri

Parametreler	Langmuir	Freundlich	D-R
Q (mol.g^{-1})	0.032	–	–
b ($L.\text{mol}^{-1}$)	83	–	–
R_L	0.65-0.99	–	–
R^2	0.5304	0.9559	0.9147
A (mol.g^{-1})	–	36.58	–
X_m (mol.g^{-1})	–	–	0.058
$1/n$	–	0.8233	–
E (KJ/mol)	–	–	8.19



Şekil 3.5 Adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve D-R lineer izoterm grafikleri

3.5 Termodinamik Çalışma

(ΔH) entalpi değişimi, (ΔS) entropi ve (ΔG) Gibbs serbest enerjisi gibi parametreler, çeşitli sıcaklıklarda (298, 303 ve 308 K) denge verileri kullanılarak hesaplandı.

Termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG) (Çizelge 3.2), aşağıdaki denklemler [3.4] ve [3.5] kullanılarak $\ln k_c$ ile $1/T$ 'nin lineer grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplandı (Şekil 3.6).

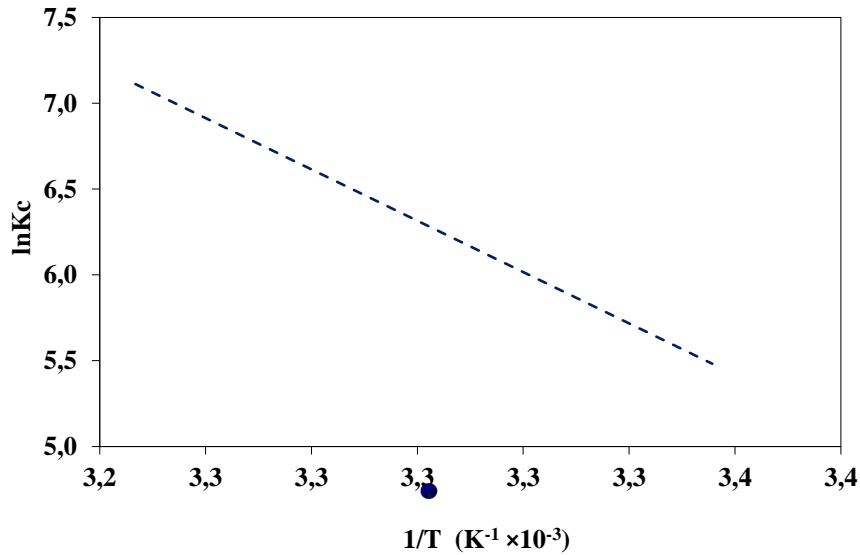
$$\ln k_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad [3.4]$$

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad [3.5]$$

Burada k_c denge sabitidir. Termodinamik sabit değerler (Çizelge 3.2), EB boyasının Ch-B adsorbantı üzerine adsorpsiyonunun, (ΔG)'nin negatif değerleri nedeniyle kendiliğinden ve (ΔH)'nin pozitif değeri nedeniyle endotermik olduğuna işaret etti. Ayrıca, ΔS 'nin pozitif değeri, boya ve adsorbant molekülleri arasındaki denge sırasında adsorbant yüzeyinde rastgeleliğin arttığını gösterdi.

Çizelge 3.2 Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)		
		298 K	303 K	308 K
0.124	0.462	-13.01	-17.06	-17.60
		$\ln K_c= 5.3$	$\ln K_c= 6.8$	$\ln K_c= 6.9$



Şekil 3.6 Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisi.

3.6 Kinetik Çalışma

Adsorpsiyon hızı yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden modeller uygulanarak belirlendi (Şekil 3.7). Böylece, denklem [3.6] kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ ile t zamanı arasında grafik çizildi ve sabit parametreler Çizelge 3'teki lineer çizimden elde edildi.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [3.6]$$

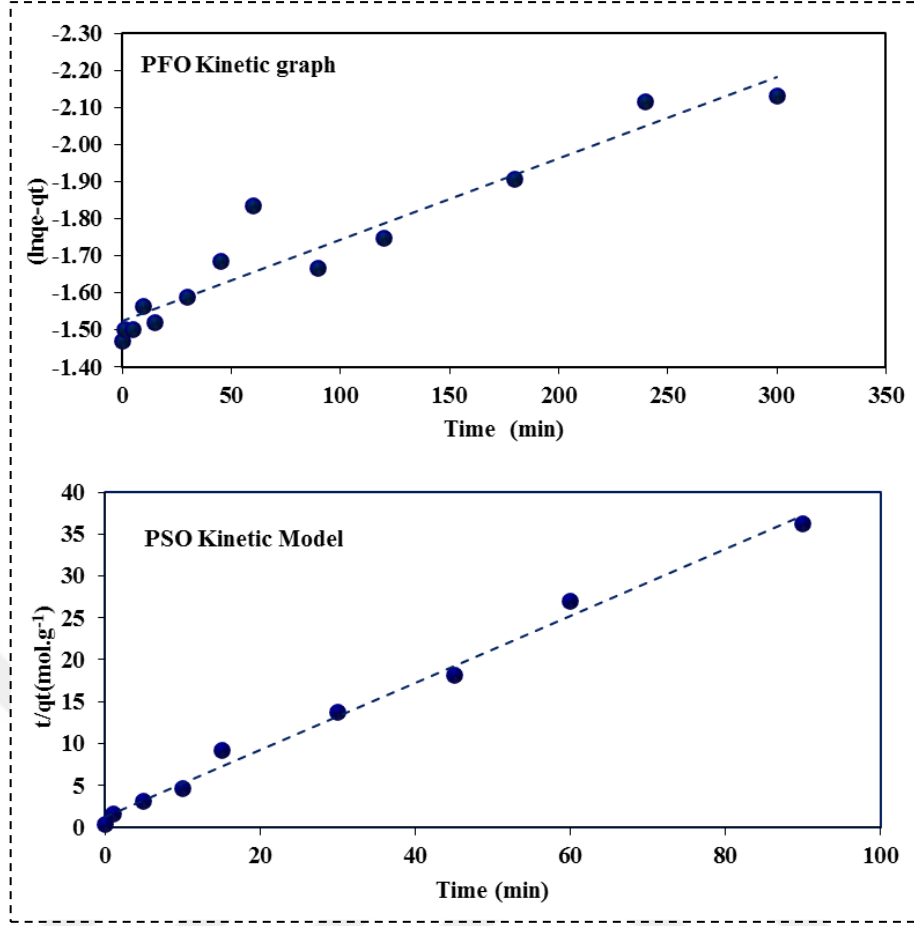
Burada q_t , EB boyasının adsorbe edilen miktarıdır (mol.g^{-1}) ve (k_1/dak) 1. derece hız sabitidir. Sözde ikinci dereceden kinetik model denklem [3.7] kullanılarak uygulandı.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{t}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) \quad [3.7]$$

K_2 hız sabiti olduğunda, q_e denge konsantrasyonudur. Denge verileri, iyi bir doğrusal ilişki gösteren (Şekil 3.7) t/q_t ile t arasındaki grafik çizilerek tabii tutulurken, q_e ve K_2 değerleri Çizelge 3.3'te belirtilen grafiğin eğiminden ve kesişim noktasından elde edildi.

Çizelge 3.3 Adsorpsiyonun kinetik parametreleri

Erythrosine B	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	q_e (mol/g)	R^2	$K_2(\text{min}^{-1})$	q_e (g/mol.min ⁻¹)	R^2
	0.0023	0.22	0.912	0.12	6.27	0.991



Şekil 3.7 Adsorpsiyonun sözde birinci ve yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

3.7 DFT Hesaplamalarının Sonuçları

Bu tür projelerde, çalışılan kimyasal sistemler arasındaki etkileşimlerin gücü ve doğasının vurgulanması oldukça önemlidir. Bu amaçla, Kavramsal Yoğunluk Fonksiyonel Teorik parametreler ve Maksimum Sertlik (Kaya ve Kaya, 2015) ve Minimum Polarize Edilebilirlik Prensipleri (Kaya ve ark., 2016) gibi bazı önemli elektronik yapı prensipleri yaygın olarak tercih edilmektedir. Borik asit, kitosan ve eritrosin yapılarının izole formlarına ilişkin hesaplanan kuantum kimyasal parametreler verildi (Çizelge 3.4). Kitosan/Borik Asit kompleksinin hesaplanan enerji ve elektronik özellikleri sunuldu (Çizelge 3.5). Bağlanma enerjisi EB, $EB = E(\text{Kitosan}) + E(\text{Borik asit}) - E(\text{Kitosan/borik asit})$ olarak tanımlandı. Kitosan/borik asit kompleksi üzerinde adsorbe edilen Eritrosinin bağlanma enerjisi hesaplandı ve elektronik özellikleri belirlendi (Çizelge 3.6). Bağlanma enerjisi EB, $EB = E(\text{Eritrosin}) + E(\text{Kitosan/borik asit}) - E(\text{Eritrosin-Kitosan/borik asit})$ olarak tanımlandı.

Çizelge 3.4 İzole moleküllerin hesaplanmış elektronik özellikleri

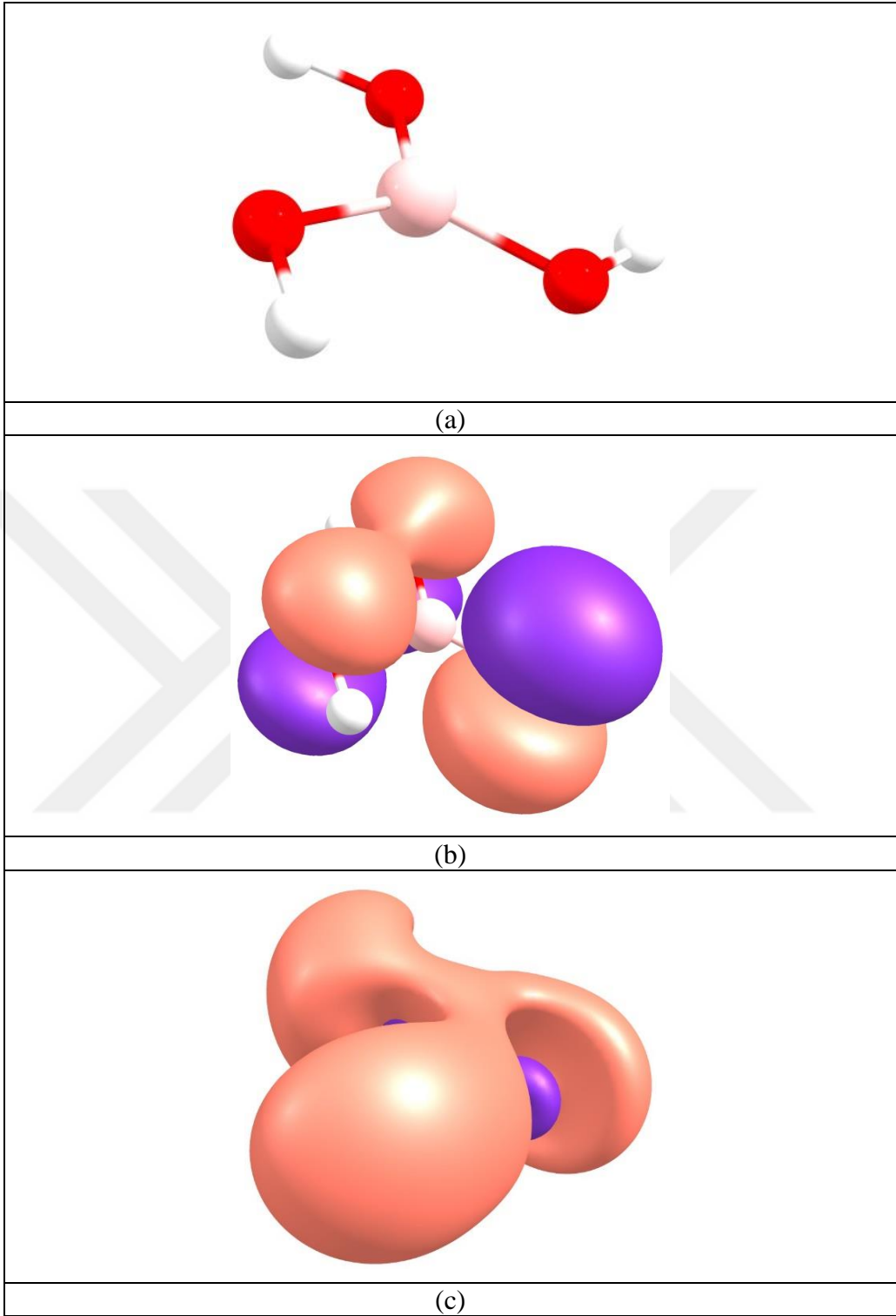
İsim	Molekül formülü	Dipole moment (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	η (eV)
Boric acid	BH ₃ O ₃	0.011	-7.238	0.117	7.355
Chitosan	C ₂₄ N ₄ H ₄₆ O ₁₇	4.166	-5.086	-0.190	4.895
Erythrosine	C ₂₀ H ₈ O ₅ I ₄	5.482	-5.682	-2.724	2.958

Çizelge 3.5 Kitosan/Borik Asit kompleksinin hesaplanan enerji ve elektronik özellikleri

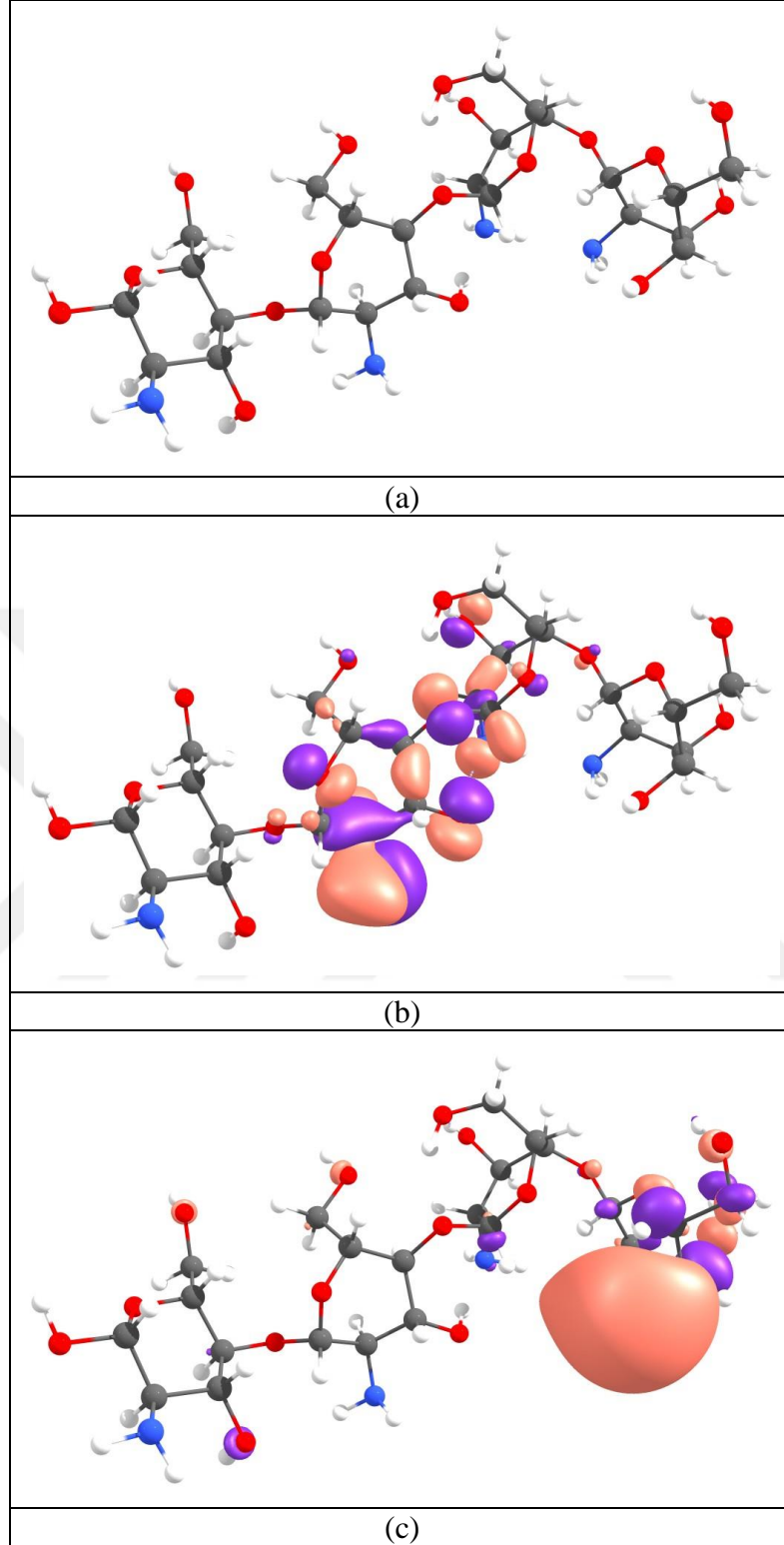
İsim	Molekül formülü	Dipole moment (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	η (eV)	E_b , eV
Chitosan/Boric Acid	C ₂₄ N ₄ H ₄₆ O ₁₇ /4BH ₃ O ₃	3.410	-5.208	-0.691	4.517	3.76

Çizelge 3.6 Kitosan/Borik Asit kompleksi üzerine adsorbe edilen Eritrosinin hesaplanan enerji ve elektronik özellikleri

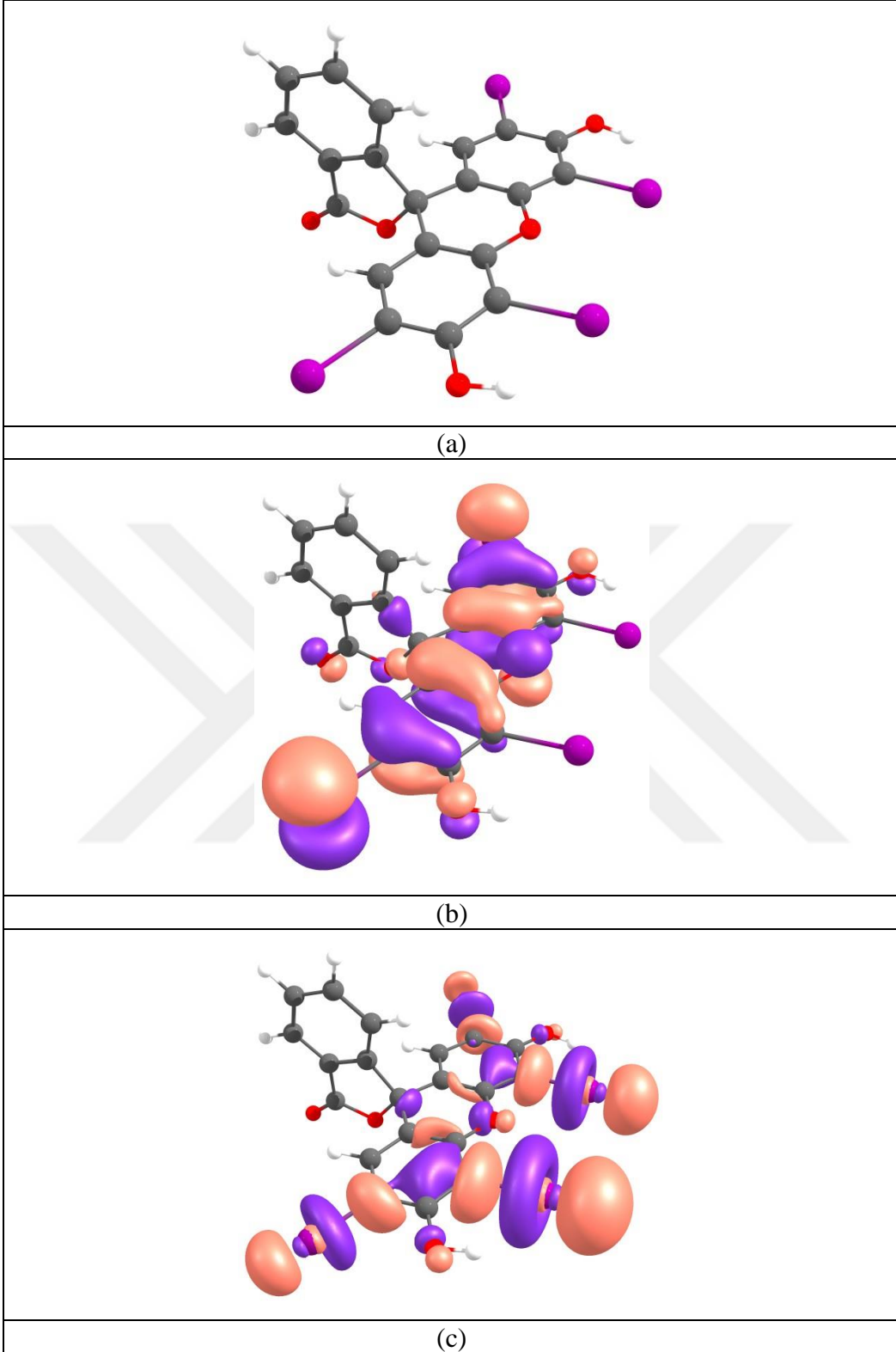
İsim	Molekül formülü	Dipole moment (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	η (eV)	E_b , eV
Erythrosine-Chitosan/Boric Acid	C ₂₀ H ₈ O ₅ I ₄ -C ₂₄ N ₄ H ₄₆ O ₁₇ /4BH ₃ O ₃	7.378	-5.663	-2.852	2.811	1.75



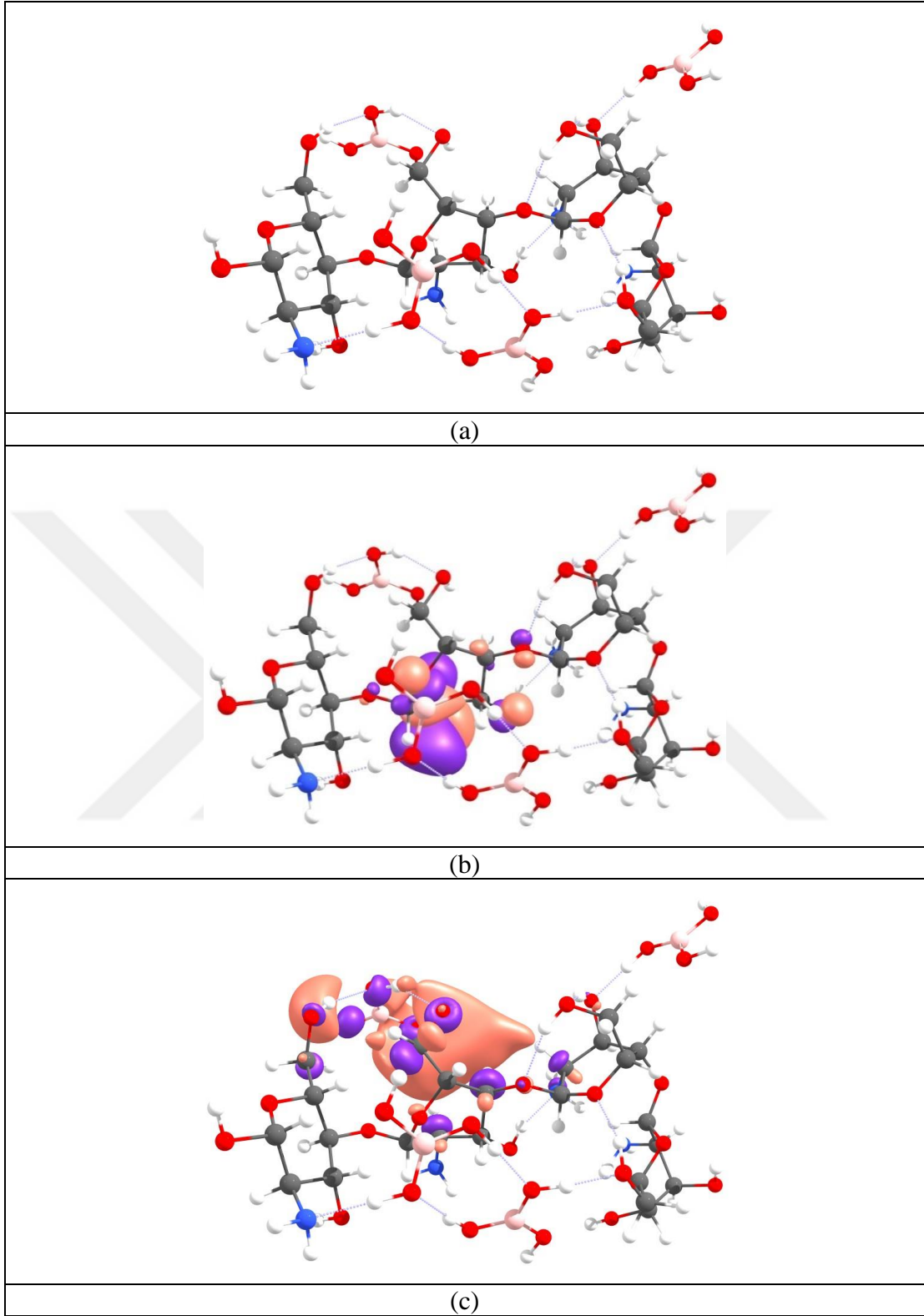
Şekil 3.8 Borik asit: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).



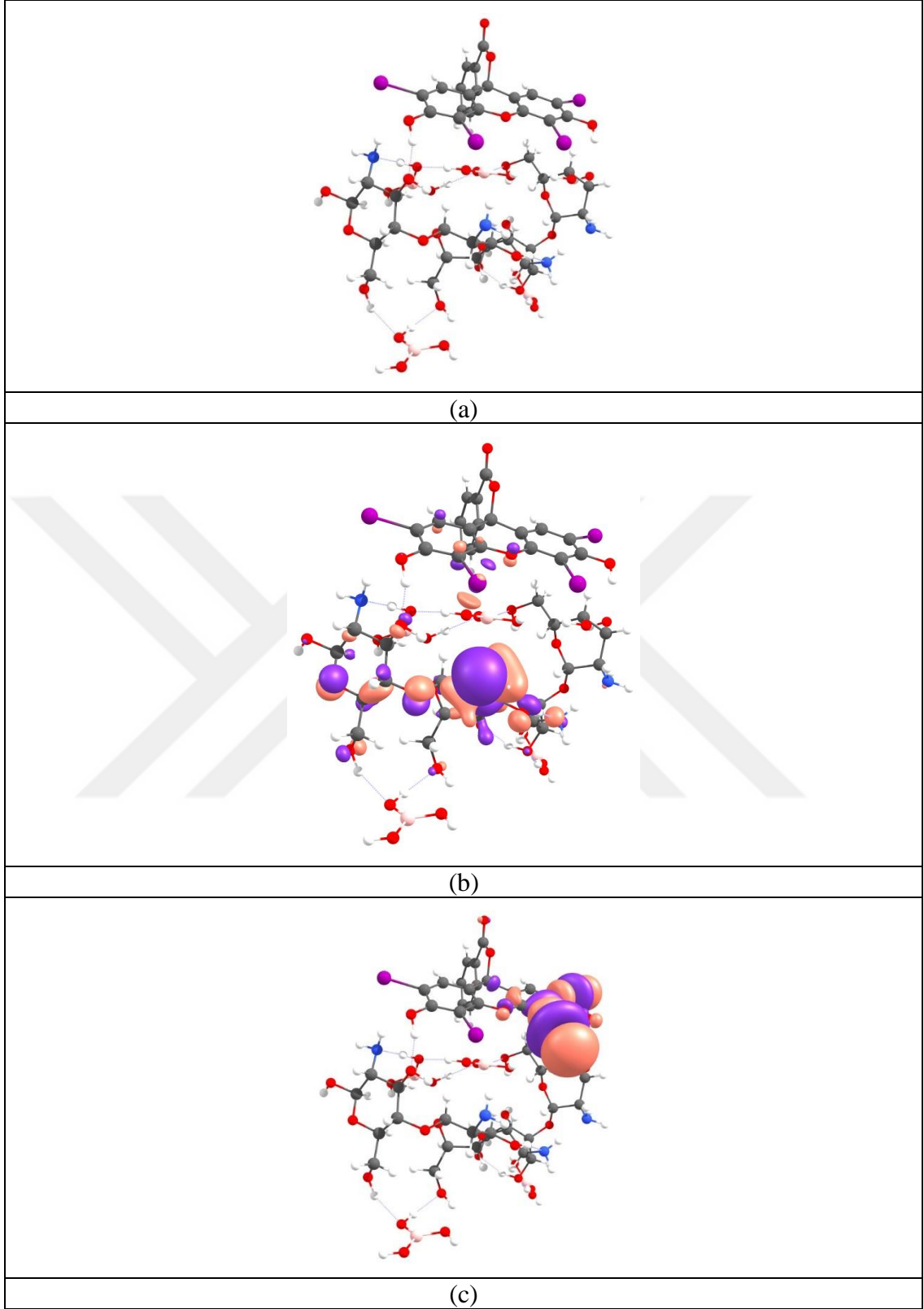
Şekil 3.9 Kitosan: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).



Şekil 3.10 Eritrosin: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).



Şekil 3.11 Kitosan/Borik Asit Kompleksi: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).



Şekil 3.12 Kitosan/Borik Asit Kompleksi üzerinde eritrosin adsorpsiyonu: atomik yapı (a), HOMO (b) ve LUMO (c).

Şekil 3.8-3.12, optimize edilmiş yapıları, HOMO ve LUMO görüntülerini, incelenen kimyasal sistemleri ve bu sistemler arasındaki etkileşim sonucunda oluşan karmaşık sistemleri içerir. Kimyasal sertlik (Kaya ve Kaya, 2015) atomik, iyonik ve moleküler sistemlerin elektron bulutunun polarizasyonuna karşı direnç olarak sunulur. Pearson tarafından kimyasal sertlik kavramına dayalı olarak ortaya konan Sert ve Yumuşak Asit-Baz Prensibi'ne göre (Pearson, 1963), “sert asitler sert bazları koordine etmeyi, yumuşak asitler yumuşak bazları koordine etmeyi tercih eder. Maksimum Sertlik Prensibi, sert kimyasal sistemlerin yumuşak olanlara göre daha kararlı olduğunu belirtir. Kitosan ve borik asit sistemleri çok serttir (Çizelge 3.4). Kitosan ve borik asit arasındaki etkileşimin güçlü olması gerektiğini söylenebilir. Bu, Sert ve Yumuşak Asit-Baz Prensibi ile kolayca tahmin edilebilir. Kitosan ve borik asit arasındaki etkileşim için hesaplanan bağlanma enerjisi 3.76 eV'dir. Bu değer, HSAB Prensibi ile yapılan tahminlerle iyi bir uyum içindedir. Eritrosinin kitosan-borik asit kompleksi ile etkileşimi için hesaplanan bağlanma enerjisi değeri 1.76 eV'dir. Bu değer Kitosan-borik asit sisteminin atıksudan Eritrosinin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğuna işaret etmekte ve deney sonuçlarını desteklemektedir.

4. SONUÇ

Epiklorohidrin ve tripolifosfat çapraz bağlayıcıların yardımıyla kitosan ve borik asit içeren yeni bir kompozit malzeme üretildi. Yeni kompozitin yapısı FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri ile incelendi. Bu kompozit malzemenin Eritrosini atıksudan uzaklaştırma performansı bazı deneysel ve teorik araçlar kullanılarak analiz edildi. Elde edilen deneysel veriler, Freundlich adsorpsiyon modeli ile iyi bir uyum içindedir. Hem deneysel hem de teorik sonuçlar, yeni tasarlanan kitosan-borik asit kompozitinin, Eritrosinin atıksudan uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu kanıtladı. Çalışılan kimyasal sistemler için önerilen etkileşim mekanizmaları ve hesaplanan bağlanma enerjileri, sonuçlarımızın HSAB İlkesini desteklediğini gösterdi. Elde edilen termodinamik çalışma verileri, adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olduğuna işaret etti.

KAYNAKÇA

- Akbari, A., Remigy, J. C., ve Aptel, P.** (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 601–609.
- Al-Bastaki, N.** (2004). Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1561–1567.
- Ali, H.** (2010). Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water Air Soil Pollut.* 213 (1), 251–73.
- Aliyeva, N., Canak, T.C. Serhatlı, İ.E.** (2021). Synthesis and characterization of boron-acrylate/Santa Barbara Amorphous-15 polymer composite. *J Appl Polym Sci.* 138, e50445.
- Allen, S., Koumanova, B.** (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *J Univ Chem Technol Metall.* 40 (3), 175–92.
- Argun, M. E.** (2007). Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.*
- Argun, M.E, Dursun, S., Karatas, M., Gürüb, M.** (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. *Bioresour Technol.* 99 (18), 8691–8.
- Arslan, I., Balcioğlu, I. A. ve Bahnemann, D. W.** (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate–Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 47, 207–218.
- Asgher, M., Arshad, S., Qamar, S.A., Khalid, N.** (2020). Improved biosurfactant production from *Aspergillus niger* through chemical mutagenesis: characterization and RSM optimization. *SN Applied Sciences*, 2, 1–11.
- Asgher, M., Bhatti, H.N.** (2012). Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of (Citrus) waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol. Eng.* 38(1), 79–85.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. ve Wankasi, D.** (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 11.
- Azari, A., Noorisepehr, M., Dehghanifard, E., Karimyan, K., Hashemi, S.Y., Kalhori, R. Norouzi, E.M., Agarwal, S., Gupta, V.K.** (2019). Experimental design, modeling and mechanism of cationic dyes biosorption on to magnetic chitosan-lutaraldehyde composite. *Int. J. Biol. Macromol.* 131, 633–645.
- Azlan, K., Saime, W.N.W., Liew, L.A.I.** (2009). Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *J. Environ. Sci.* 21, 296–302.
- Beausejour, J., Clermont, N., Beaulieu, C.** (2003). Effect of *Streptomyces melanosporofaciens* strain EF-76 and of chitosan on common scab of potato. *Plant Soil*, 256, 463-468.

- Becke, A.D.** (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648.
- Bilal, M., Asgher, M. Iqbal, M., Hu, H., ve Zhang, X.** (2016). Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent. *Int. J. Biol. Macromol.* 89, 181–189.
- Bilal, M., Iqbal, H.M., Hu, H., Wang, W., Zhang, X.** (2017). Enhanced bio-catalytic performance and dye degradation potential of chitosan-encapsulated horseradish peroxidase in a packed bed reactor system. *Sci. Total Environ.* 575, 1352–1360.
- Bilal, M., Zhao, Y., Rasheed, T., Ahmed, I., Hassan, S.T., Nawaz, M.Z., Iqbal, H.** (2019). Biogenic nanoparticle–chitosan conjugates with antimicrobial, antibiofilm, and anticancer potentialities: development and characterization. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 16, 598.
- Birben, M.** (2019). Mikrobiyal selülozun boya gideriminde kullanımının araştırılması, *Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans tezi), Ankara.
- Bulut, Y., Aydın, H.** (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194 (1), 259–67.
- Chattaraj, P., Sengupta, S.** (1996). Popular electronic structure principles in a dynamical context. *J. Phys. Chem.* 100, 16126–16130.
- Chen, D., Howe, K.J., Dallman, J., Letellier, B.C., Klasky, M., Leawitt, J. ve Jain, B.** (2007). Experimental analysis of the aqueous chemical environment following a loss-of-coolant accident. *Nuc. Eng. Des.* 237, 2126-2136.
- Chiou, M.S., Li, H.Y.** (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, 50, 1095–1105.
- Cho, J., Heuzey, M.C., Begin, A. ve Carreau, P.J.** (2006). Viscoelastic properties of chitosan solutions: effect of concentration and ionic strength. *J. Food Eng.* 74, 500–515.
- Clarke, E.A., Anliker, R.** (1980). Organic dyes and pigments, in: Anthropogenic Compounds. *Springer Berlin Heidelberg*, 3, 181–215.
- Crini, G.** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour Technol.* 97 (9), 1061–85.
- Crini, G., Badot, P.M.** (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption process using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399– 447.
- Çetinkaya, H.F., Cebeci, M.S., Kaya, S., Jalbani, N.S., Maslov, M.M., Marzouki, E.** (2022). Removal of erythrosine B dye from wastewater using chitosan boric acid composite material: Experimental and density functional theory findings. *Journal of Physical Organic Chemistry*, (Baskıda).
- Dabrowski, A.** (2001). Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci.* 93(1–3), 135.
- Damera, N.R., Pasam, V.K.** (2008). Performance profiling of boric acid as lubricant in machining. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.* 30, 239-244.

- de Luna, M.S., Castaldo, R., Altobelli, R., Gioiella, L., Filippone, G., Gentile, G., Ambrogi, V.** (2017). Chitosan hydrogels embedding hyper-crosslinked polymer particles as reusable broad-spectrum adsorbents for dye removal. *Carbohydr. Polym.* 177, 347–354.
- Deniz, F., Kepekci, R.A.** (2016). Dye biosorption onto pistachio by-product: a green environmental engineering approach. *J. Mol. Liq.* 219, 194-200.
- Dhiman, N., Shukla, S.P., Kisku, G.C.** (2017). Statistical optimization of process parameters for removal of dyes from wastewater on chitosan cenospheres nanocomposite using response surface methodology. *J. Clean. Prod.* 149, 597–606.
- Dincer, A.R., Gunes, Y., Karakaya, N. ve Gunes, E.** (2007). Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 98, 834-839.
- Ding, C., Xie, A., Yan, Z., Li, X., Zhang, H., Tang, N., Wang, X.** (2021). Treatment of waterbased ink wastewater by a novel magnetic flocculant of boron-containing polysilicic acid ferric and zinc sulfate. *J. Water. Process. Eng.* 40, 101899.
- Francl, M.M., Pietro, W.J., Hehre, W.J., Binkley, J.S. ve Gordon, M.S.** (1982). Self consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization type basis set for second row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 77, 3654-3665.
- Fu, Y., Viraraghavan, T.** (2002). Removal of Congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv Environ Res.* 7(1), 239–47.
- Goumans, T. P. M., Catlow, C. R. A., Brown, W. A., Kästner, J. ve Sherwood, P.** (2009). An Embedded Cluster Study of the Formation of Water on Interstellar Dust Grains. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 5431.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. ve Krieg, H.** (2010). A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132, 154104.
- Gupta, V.** (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manag.* 90, 2313-2342.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J.** (2006). Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *J. Colloid Interface Sci.* 304, 52–57.
- Gutha, Y., Zhang, Y., Zhang, W., Jiao, X.** (2017). Magnetic-epichlorohydrin crosslinked chitosan schiff's base (m-ECCSB) as a novel adsorbent for the removal of Cu (II) ions from aqueous environment. *Int. J. Biol. Macromol.* 97, 85–98.
- Harvey, S.C.** (1980). Antiseptics and Disinfectants; Fungicides; Ectoparasiticides, I. Gilman, A.G. Goodman, L.S. Gilman, A. Goodman and Gillman's Pharmacological Basis of Therapeutics, 6th ed., 991, USA.
- Hassan, Y.A., Osturk, S. ve Lee, S.** (2015). Rheological characterization of buffered boric acid aqueous solution in light water reactors. *Progress in Nuclear Energy*, 85, 239-253.
- Ho, Y. S. ve McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.

- Hunger, K.** (2003). *Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Application*, Wiley-VCH, Weinheim; [Cambridge].
- Iqbal, H.M., Rasheed, T., Bilal, M.** (2018). Design and processing aspects of polymer and composite materials. in: *Green and Sustainable Advanced Materials: Processing and Characterization* 1, 155–189.
- Islam, N., Kaya, S.** (2018). *Conceptual Density Functional Theory and its Application in the Chemical Domain*. CRC Press
- Jamal, M.A., Muneer, M., Iqbal, M.** (2015). Photo-degradation of monoazo dye blue 13 using advanced oxidation process. *Chem. Int.* 1, 12-16.
- Jobin, G., Couture, G., Goyer, C., Brzezinski, R., Beaulieu, C.** (2005). *Streptomyces* spores entrapped in chitosan beads as a novel biocontrol tool against common scab of potato. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68, 104-110
- Junior, R.W.M., Bailod, C.R., ve Mihelcic.** (2005). Low-temperature inhibition of the activated sludge process by an industrial discharge containing the azo dye Acid Black 1. *Water Resource*, 39, 17–28.
- Kaçaroğlu, F., Değirmenci, M. ve Cerit, O.** (2001). Water quality problems of a gypsumiferous watershed: Upper Kızılırmak Basin, Sivas, Turkey. *Water, Air and Soil Pollution*, 128, 161-180.
- Kadirvelu K, Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S.** (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 87(1), 129–32.
- Kästner, J., Carr, J.M., Keal, T.W., Thiel, W., Wander, A. ve Sherwood, P.** (2009). DL-FIND: An OpenSource Geometry Optimizer for Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. A.* 113, 11856.
- Katheresan, V., Kansedo, J., Yon-Lau, S.** (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 4676-4697.
- Kausar, A.** (2019). Polymer and modified chitosan-based nanocomposite: impending material for technical application. *Polym-Plast. Technol.* 58, 934–947.
- Kaya, S., Kaya, C.** (2015). A new equation for calculation of chemical hardness of groups and molecules. *Molecular Physics*, 113 (11), 1311-1319.
- Kaya, S., Kaya, C.** (2015). A simple method for the calculation of lattice energies of inorganic ionic crystals based on the chemical hardness. *Inorganic chemistry*, 54 (17), 8207-8213.
- Kaya, S., Kaya, C. ve Islam, N.** (2016). Maximum hardness and minimum polarizability principles through lattice energies of ionic compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 485, 60-66.
- Kaya, Y., Erçag, A., Serdaroglu, G., Kaya, S., Grillo, I.B., Rocha, G.B.** (2021). Synthesis, spectroscopic characterization, DFT calculations, and molecular docking studies of new unsymmetric bishydrazone derivatives, *J. Mol. Struct.* 1244, 131224.

- Koopmans, T.** (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1, 104-113.
- Köysüren (UÇAN), H. N.** (2013). Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalını* (Doktora Tezi), Konya.
- Kumar, M.N.V.R.** (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46, 1-27.
- Kumari, H.J., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T., Radhakrishnan, S., Vasudevan, D.** (2017). An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: a novel low cost adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 96, 324–333.
- Labanda, J., Sabaté, J., ve Llorens, J.** (2009). Modeling of the dynamic adsorption of an anionic dye through ion-exchange membrane absorber. *Journal of Membrane Science*, 340, 234–240.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G.** (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- Leng, L., Yuan, X., Zeng, G., Shao, J., Chen, X., Wu, Z., Wang, H., Peng, X.** (2015). Surface characterization of rice husk bio-char produced by liquefaction and application for cationic dye (Malachite green) adsorption. *Fuel*, 155, 77–85.
- Li, J., Shi, C., Bao, A.** (2021). Design of boron-doped mesoporous carbon materials for multifunctional applications: dye adsorption and CO₂ capture. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105250.
- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., Huang, R.** (2015). Adsorption of an anionic azo dye by crosslinked chitosan/bentonite composite. *Int. J. Biol. Macromol.* 72, 1129–1135.
- Liu, W., Yao, C., Wang M., Ji J., Ying L., Fu C.** (2012). Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgitite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. *Environ Prog Sust Energ.* 32 (3), 655–62.
- Liu, Y., Xiong, Y., Xu, P., Pang, Y., Du, C.** (2020). Enhancement of Pb (II) adsorption by boron doped ordered mesoporous carbon: isotherm and kinetics modeling. *Sci. Total Environ.* 708, 134918.
- Martín, C. Ronda, J. C., Cádiz, V.** (2006). Boron-containing novolac resins as flame retardant materials. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 747.
- Martín, C., Hunt, B. J., Ebdon, J. R., Ronda, J. C., Cádiz, V.** (2006). Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers. *React. Funct. Polym.* 66, 1047.
- Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V., Maity, A.** (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *J. Environ. Manag.* 191, 35-57.
- O.K. Uysal, E.C. Aral,** Turkish J. Med. Sci. 28 (4) (1998) 363.

- Obot, I.B., Kaya, S., Kaya, C. ve Tüzün, B.** (2016). Density Functional Theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 80, 82-90.
- Orbak, İ. (2009).** Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya mühendisliği Anabilim Dalı* (Doktora Tezi), İstanbul.
- Osifo, P.O.** (2007). The Use of Chitosan Beads for the Adsorption and Regeneration of Heavy Metals. North-West University.
- Öden, M. K.** (2015). Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim* (Doktora Tezi), Konya.
- Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., Yadav, B.K.** (2020). Applications of chitosan in environmental remediation: a review. *Chemosphere*, 266, 128934.
- Pearson, R.G.** (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85 (22), 3533-3539.
- Pekdemir, A.D.** (2018). Borik asit ve poliollerden düşük sıcaklıkta bor karbür tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora tezi), Ankara.
- Petcu, A.R., Lazar, C.A., Rogoza, E.A., Olteanu, N.L., Meghea, A. ve Mihaly, M.** (2016). Nonionic microemulsion systems applied for removal of ionic dyes mixtures from textile industry wastewaters. *Separ. Purif. Technol.* 158, 155-159.
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., ve Krishnaiah, A.** (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technology*, 100, 194–199.
- Qadeer, R.** (2007). Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nirtic acid medium. *Colloids Surf. A* 293, 217-223.
- Qamar, S.A., Ashiq, M., Jahangeer, M., Riasat, A., Bilal, M.** (2020). Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review. *Case Studies Chem. Environ. Eng.* 2, 100021.
- Quignard, F., Valentin, R., Di Renzo, F.** (2008). Aerogel materials from marine polysaccharides. *New J. Chem.* 32, 1300
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A.** (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70-80.
- Raghu, S., Basha, C. A.** (2007). Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle or textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 324–330.
- Rinaudo, M.** (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, 603-632.

- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(3), 247–55.
- Pan, S., Solà, M., Chattaraj, P.K.** (2013). On the validity of the maximum hardness principle and the minimum electrophilicity principle during chemical reactions, *J. Phys. Chem. A* 117, 1843–1852.
- Sacco, P., Paoletti, S., Cok, M., Asaro, F., Abrami, M., Grassi, M., Donati, I.** (2016). Insight into the ionotropic gelation of chitosan using tripolyphosphate and pyrophosphate as cross-linkers. *Int. J. Biol. Macromol.* 92, 476–483.
- Sacristán, M., Hull, T. R., Stec, A.A., Ronda, J.C., Galià, M., Cádiz, V.** (2010). Cone calorimetry studies of fire retardant soybean-oil-based copolymers containing silicon or boron: Comparison of additive and reactive approaches. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1269.
- Saheed, I.O., Da, O.W., Suah, F.B.M.** (2020). Chitosan modifications for adsorption of pollutants – a review. *J. Hazard. Mater.* 124889.
- Saita, K., Nagaoka, S., Shirosaki, T., Horikawa, M., Matsuda, S., Ihara, H.** (2012). Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity. *Carbohydrate research*, 349, 52-8.
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A.** (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280 (1), 1–13.
- Sarikaya, Y.** (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, *Gazi Kitapevi*.
- Sasaki, Y.F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K. Iwama, K., Taniguchi, K., Tsuda, S.** (2002). *Mutat. Res.-Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 519 (1–2), 103.
- Sezer, K.** (2015). Atıksulardaki kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora tezi), Ankara.
- Shamraiz, U., Hussain, R.A., Badshah, A., Raza, B., Saba, S.** (2016). Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water. *J. Photochem. Photobiol. B* 159, 33-41.
- Sharp, R.** (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.
- Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, H. ve Tang, H.** (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminium species. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 567–574.
- Silva, T.L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L.S., Leandro, P.K.T., Bedin, K.C., Beltrame, K.K., Cazetta, A.L. ve Almeida, V.C.** (2016). Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue. *Rev. Chem. Eng. J.* 303, 467-476

- Sivakumar, V., Rao, P.G.** (2003). Studies on the use of power ultrasound in leather dyeing. *Ultrason. Sonochem.* 10, 85-94.
- Sivashankari, P.R., Prabakaran, M.** (2017). Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan, in: Chitosan Based Biomaterials. *Woodhead Publishing*, 1, 117–133.
- Sokolowska-Gajda, J., Freeman, H.S. ve Reife, A.** (1996). Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2: iron complexes formazan dyes. *Dyes Pigments*, 30, 1-20.
- Tan, K.B., Vakili, M., Horri, B.A., Poh, P.E., Abdullah, A.Z., Salamatinia, B.** (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 150, 229–242.
- Titov, A. V., Ufimtsev, I. S., Luehr, N. ve Martínez, T. J.** (2013). Generating Efficient Quantum Chemistry Codes for Novel Architectures. *J. Chem. Theo. Comp.* 9, 213.
- Tony, B. D., Goyal, D., ve Khanna, S.** (2009). Decolorization of textile azo dyes by anaerobic bacterial consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 462–469.
- Ufimtsev, I. S., Martínez, T. J.** (2009). Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 3. Analytical Energy Gradients and First Principles Molecular Dynamics. *J. Chem. Theo. Comp.* 5, 2619.
- Uslu, I., Celikkan, H., Atakol, O., Aksu, M.L.** (2008). Preparation of PVA/chitosan doped with boron composite fibers and their characterization. *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 117–122.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Amouzgar, P.** (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. *Carbohydr. Polym.* 113, 115–130.
- von Szentpály, L.S., Kaya, S. ve Karakus, N.** (2020). Why and when is electrophilicity minimized? New theorems and guiding rules. *J. Phys. Chem. A.* 124, 10897–10908.
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Hanafiah, M.A.K.M.** (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. *Carbohydr. Polym.* 83, 1446–1456.
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Wong, C.S. ve Hanafiah, M.A.K.M.** (2012). Preparation and characterization of chitosan–zeolite composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2417–2425.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., ve Kettrup, A.** (2003). Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*, 52, 1225–1232.
- Wang, L.P., Song, C.** (2016). Geometry optimization made simple with translation and rotation coordinates. *J. Chem. Phys.* 144, 214108.
- Wang, T., Zhou, Y., Cao, S., Lu, J., Zhou, Y.** (2019). Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 172, 334-340.

- Winie, T., Shahril, N.S.M.** (2015). Conductivity enhancement by controlled percolation of inorganic salt in multiphase hexanoyl chitosan/polystyrene polymer blends. *Front. Mater. Sci.* 9, 132–140.
- Worch, E.** (2012). Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter, p.
- Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., Li, A.** (2016). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Res.* 95, 59e89.
- Zeybek, Z.** (2019). Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi, *Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Doktora Tezi), Konya.
- Zhang, H., Tachikawa, H., Xiao, D.G., Nakanishi, H.** (2014). Applied usage of yeast spores as chitosan beads. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 5098-5105.
- Zhou, Y., Fang, X., Wang, T., Hu, Y., Lu, J.** (2017). Chelating agents enhanced CaO₂ oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe³⁺ and reuse of ferric sludge as a source of catalyst. *Chem. Eng. J.* 313, 638-645.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., Liu, Y.** (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. *Environ. Pollut.* 252, 352–365.
- Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao, L.** (2010). Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/- Fe₂O₃ composites. *Appl. Clay Sci.* 48, 522–526.