



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**KİTOSAN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİ ÜZERİNDE
MALAHİT YEŞİLİ BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERT ÇETİN

**TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. YELİZ ÖZÜDOĞRU**

ÇANAKKALE - 2025



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**KİTOSAN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİ
ÜZERİNDE MALAHİT YEŞİLİ BOYAR MADDESİNİN
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERT ÇETİN

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. YELİZ ÖZÜDOĞRU

Bu çalışma, Bağımsız Araştırma Projesi (BAP) kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FHD-2023-4560

ÇANAKKALE - 2025



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Mert ÇETİN tarafından Doç. Dr. Yeliz ÖZÜDOĞRU yönetiminde hazırlanan ve **24/06/2025** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Kitosan/Montmorillonit Nanokompoziti Üzerinde Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS YETERLİK TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Yeliz ÖZÜRDOĞRU

(Danışman)

Prof. Dr. Fatih DOĞAN

Prof. Dr. Kâmil ŞİRİN

.....

.....

.....

Tez No : 10608300

Tez Savunma Tarihi : 24/06/2025

.....
Prof. Dr. Melis ULU DOĞRU

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Mert ÇETİN

24/06/2025

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, her adımda bana rehberlik eden, beni yalnızca akademik değil, aynı zamanda insani yönlerden de cesaretlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Yeliz ÖZÜDOğRU'ya, bana olan inancını hiçbir zaman kaybetmeyip, zorluklarla karşılaştığımda bile her zaman yanımda durarak, karşılaştığım her engeli aşmam için bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle beni şekillendiren hocama sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Aynı şekilde, bu yolculuğun her aşamasında maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen, hiçbir zaman umutsuzluğa kapılmama izin vermeyip, bana güç veren ve sabırla hep yanımda olan, sevgili annem Mihriban ÇETİN'e ve babam Fahat ÇETİN'e, teőekkürlerimi borç bilirim. Ailemin beni hiç bırakmayan sevgi ve güveni sayesinde bu süreci sağlıklı bir şekilde tamamladım. Onların koşulsuz desteği, sevgi dolu varlıkları ve bana olan inançları olmadan bu tez mümkün olamazdı. Her şey için minnettarım.

Mert ÇETİN
anakkale, Haziran 2025

ÖZET

KİTOSAN/MONTMORİLLONİT NANOKOMPOZİTİ ÜZERİNDE MALAHİT YEŞİLİ BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mert ÇETİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yeliz ÖZÜDOĞRU

24/06/2025, 51

Bu çalışmada, kitosanın, montmorillonitin ve farklı oranlardaki kitosan/montmorillonit kompozitlerinin sulu çözeltide bulunan malahit yeşili boyar maddesinin giderimi üzerindeki verimlilikleri incelenmiş ve maksimum adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Denemeler sırasında, farklı derişimlerdeki kitosan/montmorillonit kompozitlerinin, ortam pH'ının, sürenin, malahit yeşili boyar maddesinin derişim etkileri ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi incelenmiş, optimum adsorplama parametreleri belirlenip boyar maddenin farklı kimyasallar ile geri alım denemeleri yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile adsorplama olayı incelenip, termodinamik analizler uygulanmıştır. FTIR ve SEM analizleri ile kitosan, montmorillonit ve kitosan/montmorillonit kompozitlerinin yüzeyinde boyar maddenin adsorplanması sonrasında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kitosanın maksimum adsorplama kapasitesi 120 mg/g, montmorillonitin 116 mg/g iken %20 lik kitosan/montmorillonit kompozitinin maksimum adsorplama kapasitesi 400 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan sıcaklık çalışmalarında, sıcaklığın artması ile adsorplama kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. İzoterm çalışmalarında ise, yüzeyde birden fazla türde adsorpsiyon alanı olması nedeni ile Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarında ise, Pseudo ikinci derece kinetik modele daha çok uyum sağladığı gözlenmiştir. Geri alım denemelerinde ise, HNO₃ ve HCl ile %95 'in üzerinde geri alım sağlanmıştır. Yapılan FTIR analizlerinde ise, kitosan ile montmorillonitin etkileşmesinin, -NH, -OH, C=O ve C-O bağlarında gerçekleştiği, kitosan/montmorillonit

kompozitlerine MY(Malahit Yeşili) boyar maddesinin bağlanması ise, daha çok OH bağından kaynaklandığı görülmüştür. SEM analizlerinde ise, kitosana montmorillonitin bağlanması sonucunda, yüzeydeki çatlaklar ve pürüzler azalmış, yapı daha homojen bir görünüme ulaşmış, boyar madde bağlanması sonrasında ise yüzeyde daha çok pürüzlü bölgeler görülmüştür. Sonuç olarak, kitosana montmorillonit bağlanarak kompozit oluşturulmasının, malahit yeşili boyar maddesinin adsorplama kapasitesini arttırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Montmorillonit, Kitosan, Adsorpsiyon, Malahit yeşili, Boyar madde

ABSTRACT

REMOVAL OF MALACHITE GREEN DYE BY ADSORPTION ONTO CHITOSAN-MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE: KINETIC, THERMODYNAMIC AND EQUILIBRIUM STUDIES

Mert ÇETİN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Department of Mathematics and Science Education Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yeliz ÖZÜDOĞRU

24/06/2025, 51

In this study, the efficiencies of chitosan, montmorillonite, and chitosan/montmorillonite composites in various ratios for the removal of malachite green dye from aqueous solutions were investigated, and their maximum adsorption capacities were compared. During the experiments, the effects of factors such as the concentration of chitosan/montmorillonite composites, pH, contact time, concentration of malachite green dye, and temperature were examined, and recovery attempts of the dye with different chemicals were performed.

The adsorption process was analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models, and thermodynamic analyses were applied. Changes occurring on the surface of chitosan, montmorillonite, and chitosan/montmorillonite composites after dye adsorption were investigated using FTIR and SEM analyses.

According to the results, the maximum adsorption capacity of chitosan was found to be 120 mg/g, montmorillonite was 116 mg/g, while the maximum adsorption capacity of the 20% chitosan/montmorillonite composite was found to be 400 mg/g. Temperature studies showed that adsorption capacities decreased with increasing temperature. Isotherm studies revealed that the Freundlich isotherm model fit the data better due to the presence of multiple types of adsorption sites on the surface. Kinetic studies observed that the data fit the pseudo-second-order kinetic model better. In recovery attempts, more than 95% recovery was achieved with HNO₃ and HCl. FTIR analyses showed that the interaction between chitosan and montmorillonite occurred in the -NH, -OH, C=O, and C-O bonds, while the binding of

the MY dye to chitosan/montmorillonite composites was mostly due to the OH bonds. SEM analyses revealed that the binding of montmorillonite to chitosan reduced surface cracks and roughness, resulting in a more homogeneous structure, and after dye binding, more rough areas were observed on the surface. As a result, it was determined that the formation of a composite by binding montmorillonite to chitosan increased the adsorption capacity for malachite green dye.

Keywords: Montmorillonite, Chitosan, Adsorption, Malachite Green, Dye



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği.....	3
1.1.1. Toprak Kirliliği.....	4
1.1.2. Hava Kirliliği.....	5
1.1.3. Su Kirliliği.....	5
1.2. Adsorpsiyon	7
1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	7
1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	7
1.2.3. İyonik Adsorpsiyon.....	7
1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	8
1.4. Adsorpsiyon İzotermi	9
1.4.1. Langmuir İzotermi	9
1.4.2. Freundlich İzotermi	11
1.5. Adsorpsiyon Kinetiği	13

İKİNCİ BÖLÜM KURAMSAL ÇERÇEVE	15
----------------------------------	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA YÖNTEMİ	21
-----------------------------------	----

3.1. Biyomas ve Modifikasyonu.....	21
3.1.1. Kitosan Boncuklarının Hazırlanması.....	21
3.1.2. Kitosan/MMT(Montmorillonit) kompozitlerinin hazırlanması.....	21
3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	21
3.3. Biyomasın Karakterizasyonu.....	22
3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR).....	22
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	22
3.4. Adsorpsiyon Denemeleri.....	22
3.5. pH Denemeleri.....	22
3.6. Süre Denemeleri.....	23
3.7. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	23
3.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	24

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI	26
---------------------------------------	----

4.1. Çalışma Eğrileri.....	26
4.2. pH Denemeleri.....	26
4.3. Süre Denemeleri.....	28
4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	28
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
4.6. Geri alım Denemeleri.....	36
4.7. Biyomasın Karakterizasyonu.....	39
4.7.1. FTIR Analizi.....	39
4.7.2. SEM Analizi.....	41

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

43

5.1. Sonuç.....	43
5.2. Öneriler	44
KAYNAKÇA.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	I



SİMGELER VE KISALTMALAR

CT	Kitosan
%	Yüzde oran
a_L	Langmuir sabiti
k_1	Birinci Derece Kinetik Modelinin Hız Sabiti
k_2	Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti
q_e	adsorbentin birim kütleinde adsorplanan madde miktarı
C_0	Boyar Maddenin Başlangıç Konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon Sonrası Çözültide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
CPAC	Hindistancevizi Lifi Aktif Karbonu
dk	Dakika
g	Gram
K_f	Adsorbsiyon kapasitesi
L	Litre
M	Molarite
mg	Miligram
ml	Mililitre
MMT	Montmorillonit
MY	Malahit Yeşili
q_{max}	Maksimum Adsorplama Kapasitesi
qt	t anında adsorpsiyon kapasitesi
R^2	Korelasyon Katsayısı
V	Çözültinin Hacmi
YKHAp	Hidroksiapatit

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	MY, MMT ve kitosan hakkında bilgiler	3
Tablo 2	CT(Kitosan), MMT ve CT/MMT kompozitlerinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları (R^2)	32
Tablo 3	CT, CT/MMT ve MMT nin farklı adsorbentlerle MY boyar maddesini adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	33
Tablo 4	Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetic sabitleri	36
Tablo 5	Farklı geri alım sürelerinde ve farklı eluent çözeltileri ile elde edilen % geri alım oranları	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Denkleme göre çizilen Langmuir izoterm grafiği	11
Şekil 2	Freundlich izoterm grafiğ	13
Şekil 3	Yalancı birinci mertebe grafiği	14
Şekil 4	Yalancı ikinci mertebe grafiği	14
Şekil 5	MY boyar maddesinin çalışma eğrisi	26
Şekil 6	MY boyar maddesinin CT, CT/MMT kompozitleri ve MMT üzerinde pH'a bağlı % tutunma değerleri (%R)	27
Şekil 7	MY boyar maddesinin CT, CT/MMT kompozitleri ve MMT üzerinde süreye bağlı qt değerleri	28
Şekil 8	MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (25 ⁰ C)	30
Şekil 9	MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (25 ⁰ C)	30
Şekil 10	MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (35 ⁰ C)	30
Şekil 11	MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (35 ⁰ C)	31
Şekil 12	MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (45 ⁰ C)	31
Şekil 13	MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (45 ⁰ C)	32
Şekil 14	Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modelleri	35
Şekil 15	CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR görüntüleri	40
Şekil 16	Kitosan, MMT ve kitosan + MMT kompozitlerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri	42

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Artan nüfus ve sanayileşme sonucunda çevre kirliliği büyük boyutlara ulaşmış ve kirlilik ile mücadelede klasik yöntemlerin yerine yeni yöntemlerin geliştirilmesiyle “Yeşil kimya”nın doğmasına neden olmuştur. Çevre kirliliğiyle beraber su kirliliğide ciddi anlamda büyümüştür. Canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri açısından su kaynakları büyük öneme sahiptir. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddeye ‘boya’ denir (Göze, 2013). Kâğıt, tekstil ve plastik gibi birçok endüstride fazlaca su kullanılmaktadır ve ayrıca ürünleri renklendirmek için kimyasal ve boyalar kullanılmaktadır (Buminoğlu, 2014).

Bu boyalar çevreye karışarak canlı hayatını olumsuz etkilemektedir. Atık sularda bulunan az miktarda boyalar bile sucul yaşamı olumsuz olarak etkilemektedir. Su kaynaklarının korunabilmesi için boyar maddelerin arıtılarak sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Boyaların kimyasal yapılarından dolayı uzaklaştırılmaları zaman almaktadır (Gönüler, 2012). Atık suların boyalardan arındırılmasında flokülasyon, nötralizasyon, iyon derişimi, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. (Gupta ve Ali, 2008). Adsorpsiyon tekniği iyi bilinen bir ayırma işlemidir. Düşük maliyeti ve verimliliğiyle son yıllarda diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmektedir. Kitosan sulu çözeltilerden boyaların arındırılmasında çalışmalarda kullanılan doğal bir aminopolimerdir (Buminoğlu, 2014) Başka adsorbanlara göre daha ucuz, kolay temin edilmesinden dolayı ve bağlayıcı özelliği sayesinde biyoabsorban olarak kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. (Alıntığ vd., 2022; El-Kousy vd., 2020; Kittinaovarat vd., 2010) Kilin su tutma ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek olduğundan adsorpsiyon yöntemlerinde kullanılması en uygun maddedir. Literatürde en çok kullanılan killerden bir tanesi montmorillonit (MMT) kilidir. Bunun sebebi, Montmorillonit kilinin tabakaları arasında su ve farklı iyonların bulunmasıdır. (Utracki, L. A., 2004). Katyonların olması nedeni ile katmanlar arası boşluk genişler ve buradaki serbest hidroksil gruplarına polimer bağlanabilir. Kilin organik olarak modifiye edilmesi ile ortamda bulunan katyonlar yer değiştirebilir (Çankaya ve Sökmen, 2017).

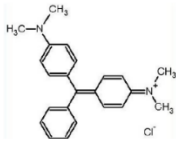
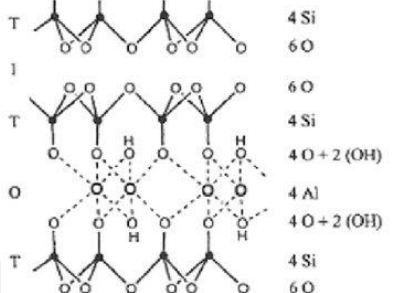
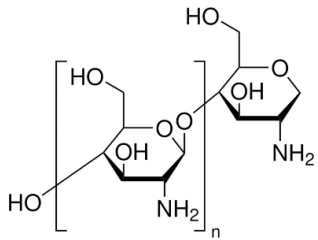
Chitosan, deniz kabuklularının kabuklarında bol miktarda bulunan bir biyopolimerdir ve doğada bol miktarda bulunması, çevre dostu olması ve diğer biyopolimerlere kıyasla üstün özelliklere sahip olması nedeniyle adsorban olarak tercih edilmektedir (Çankaya ve Sökmen, 2016). Chitosan'ın karboksil ve amino gruplarının olmaması, onu adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle boya giderimi için uygun hale getirmektedir (Fan, vd., 2012). Chitosan'ın hidrofiliği, biyouyumluluğu, biyobozunurluğu ve antibakteriyel özellikleri, bu malzemeye olan araştırma ilgisini artırmıştır (Bekçi vd., 2008, Chen vd., 2007, Kittinaovarat vd., 2010). Chitosan'ın bol bulunabilirliği ve çevre dostu yapısı, biyobozunurluğu ve diğer biyopolimerlere kıyasla üstün kimyasal-fiziksel özellikleri, onu endüstride tercih edilen bir malzeme haline getirmektedir.

Biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından oluşturulan, sentetik olmayan organik polimerlerdir ve yapıştırıcılar, emiciler, tekstil ve yapısal malzemeler gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2017).

Aktif karbon, adsorpsiyon özellikleri nedeniyle atık su arıtımında kullanılmaktadır, ancak yüksek maliyeti daha uygun maliyetli adsorbanlara olan tercihi artırmıştır (Kyzas vd., 2011). Chitosan ve montmorillonit, etkinlikleri ve erişilebilirlikleri nedeniyle uygun alternatifler sunmaktadır (Ayalew ve Aragaw, 2020). Kille boya giderimi üzerine yapılan çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen (Ai vd., 2011, Baskaralingam vd., 2006, Khenifi vd., 2007), kil-chitosan biyokompozitleri üzerine yapılan araştırmalar, bulunabilirlikleri, düşük işletme maliyetleri ve yeniden kullanılabilme potansiyelleri nedeniyle son yıllarda artmıştır (Chakraborty vd., 2022). Tablo 1'de malachite green (MY), montmorillonit (MMT) ve chitosan (CT) hakkında bilgiler verilmiştir.

Tablo 1

MY, MMT ve kitosanın yapısal özellikleri

Özellik	MY	MMT	Kitosan
Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	2Al ₂ O ₃ .8SiO ₂ .2H ₂ O.n H ₂ O	C ₅₆ H ₁₀₃ N ₉ O ₃₉
Molekül ağırlığı	364.911 gmol ⁻¹		1526.5 gmol ⁻¹
Kimyasal yapı			

Bu çalışma, çevreye zarar vermeyen polimer maddesi olan kitosanın hem kendi başına hem de farklı oranlarda montmorillonit kullanarak kitosan/montmorillonit kompozitlerinin sucul ortamda bulunan malahit yeşili boyar maddesinin uzaklaştırılmasını amaçlamıştır. Bu bağlamda hem kitosanın tek başına, hem montmorillonitin tek başına hem de kitosan/montmorillonit kompozitlerinin adsorplama kapasiteleri arasındaki farklar incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinde pH, sıcaklık, adsorpsiyon süresi ve malahit yeşili derişiminin etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş olup Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Boyar maddenin kitosan ve modifiyesinde hangi bağlara bağlandığını belirlemek için FTIR, adsorpsiyon sonunda kitosan ve modifiyesinin yüzey değişikliklerini gözlemlemek için SEM analizleri yapılmıştır.

1.1. Çevre Kirliliği

Sanayileşme, kentleşme ve tarımsal faaliyetlerin artışı ile birlikte çevre kirliliği, günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasallar ve evsel atıklar doğrudan veya dolaylı olarak su kaynaklarına karışarak ekosistemleri olumsuz etkilemektedir (Sirajudheen vd., 2021). Su kirliliği, içme ve kullanma

su kaynaklarını tehdit etmenin yanı sıra, sucul organizmalar ve insan sağlığı üzerinde de ciddi etkilere sahiptir.

Su kirliliğinin başlıca nedenleri arasında sanayi atıkları, tarımsal gübreler ve pestisitler, evsel atıklar, petrol dökülmeleri ve plastik atıklar yer almaktadır. Bu kirleticiler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısını bozarak ekosistemin dengesini bozmaktadır (Gönüler, 2012). Özellikle, tekstil, kağıt, deri ve boya endüstrileri tarafından yayılan boyar maddeler, su kaynaklarında renklenmeye neden olarak hem estetik hem de ekotoksikolojik problemler oluşturmaktadır. Bununla birlikte kanserojen, mutajenik, inert özelliklerinden dolayı tehlikeli organik kirleticiler sınıfında yer almaktadır.

Boyar maddeler, genellikle kompleks kimyasal yapılara sahip olduğu için doğada kolayca bozunmaz ve uzun süre su ortamında kalabilir. Bu nedenle, su kaynaklarına ulaşan boyar maddelerin etkin bir şekilde giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Boyarmaddelerin atık sularından giderimi için flokulasyon/koagülasyon, iyon değişimi elektrokimyasal, fotokimyasal bozundurma, ters ozmoz, ultrafiltrasyon adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir (Gupta, 2008). Ancak tüm bu yöntemler pahalıdır, yüksek enerji tüketir ve sadece küçük ölçekli alanlar için geçerlidir (Mani vd., 2019)

Adsorpsiyon, düşük maliyeti, kullanım kolaylığı ve mükemmel performansı nedeniyle arzu edilen bir yaklaşım olarak kabul edilir. Adsorpsiyonda, ucuz adsorban atıklar, boyaların uzaklaştırılmasında etkili alternatif yöntem olarak kullanılabilir.

1.1.1. Toprak Kirliliği

Toprak kirliliği, doğal toprak yapısını bozan ve ekosistem dengesini tehdit eden zararlı maddelerin toprağa karışması sonucu oluşan bir çevre sorunudur. Endüstriyel faaliyetler, tarımsal ilaç ve gübre kullanımı, evsel atıklar ve madencilik faaliyetleri gibi insan kaynaklı etkenler toprak kirliliğinin temel nedenlerindedir. Bu kirleticiler, toprağın kimyasal ve fiziksel yapısını bozarak tarımsal verimliliği düşürmekte, yer altı sularını kirletmekte ve biyoçeşitliliği olumsuz etkilemektedir. Özellikle yirminci yüzyılın ortalarına doğru hızlı nüfus artışı ile birlikte, tarım ve diğer alanlardaki sanayi ve teknolojinin hızla

gelişmesine paralel olarak, toprak kirliliği de artmaya başlamıştır (Kızıloğlu Algan ve Bilen, 2005).

Ağır metaller, pestisitler ve petrol türevi atıklar, toprak kirliliğinin en yaygın unsurları arasındadır. Özellikle sanayi bölgelerinde ve yoğun tarımsal faaliyetlerin görüldüğü alanlarda bu kirliliğin etkileri daha belirgin hale gelmektedir. Toprak kirliliğinin giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Son yıllarda, adsorpsiyon temelli yöntemler, kirleticilerin giderilmesinde etkili ve çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

1.1.2. Hava Kirliliği

Hava, canlılar için su ve besinler gibi hayati öneme sahip bir gaz karışımıdır. Temiz hava, %78.09 azot, %20.95 oksijen, %0.093 argon ve %0.03 karbondioksit içerir. Duman, toz ve kirletici gazlar ise normal havada bulunmaz ya da çok azdır. Tüm insanların temiz havaya erişimi, temel bir insanlık hakkıdır. Kirlilik özellikle endüstriyel tesislerden, konutlarda ısınma amaçlı yakıt tüketiminden ve motorlu taşıt egzozlarından kaynaklanmaktadır (Bayram vd., 2006). Hava kirliliği, etkilerinin en hızlı görüldüğü kirlilik türüdür. Doğal nedenlerle başlayan hava kirliliği, günümüzde insan faaliyetleriyle büyük bir sorun haline gelmiştir. Kentleşme, sanayileşme ve nüfus yoğunluğuna bağlı olarak, nüfusun fazla ve sanayileşmiş bölgelerde kirlilik oranı yüksekken, nüfusun az ve sanayi faaliyeti olmayan bölgelerde kirlilik oranı düşmektedir.

1.1.3. Su Kirliliği

Su kirliliği, günümüzde küresel bir sorun haline gelmiştir ve bu sorunu çözmek için su kaynakları politikalarının sürekli olarak gözden geçirilmesi gerekmektedir. Su kirliliği nedeniyle dünya çapında ölümler ve hastalıklar yaşanmakta, her gün yaklaşık 14.000 kişi su kirliliği yüzünden hayatını kaybetmektedir. Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler su kirliliği sorunlarıyla karşı karşıyadır. Su kalitesi, yağış, iklim, toprak tipi, bitki örtüsü, jeoloji, akış koşulları, yer altı suyu ve insan faaliyetleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Su kirliliğinin başlıca kaynakları, sanayinin gelişimi, şehirleşme ve nüfus

artışı, zirai ilaçlar ile kimyasal gübreler, belediyelerin kanalizasyon ve katı atıkları, endüstriyel ve ticari faaliyetlerle oluşan sıvı veya katı atıklar ve toksik maddelerdir.

Bu toksik maddelerden birisi de boyalardır. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddeye 'boya' denir (Göze, 2013). Kâğıt, tekstil ve plastik gibi birçok endüstride fazlaca su kullanılmaktadır ve ayrıca ürünleri renklendirmek için kimyasal ve boyalar kullanılmaktadır (Buminoğlu, 2014). Bu boyalar çevreye karışarak canlı hayatını olumsuz etkilemektedir. Atık sularında bulunan az miktarda boyalar bile sucul yaşamı olumsuz olarak etkilemektedir. Su kaynaklarının korunabilmesi için boyar maddelerin arıtılarak sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Boyaların kimyasal yapılarından dolayı uzaklaştırılmaları zaman almaktadır (Gönüler, 2012). Atık suların boyalardan arındırılmasında flokülasyon, nötralizasyon, iyon derişimi, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. (Gupta ve Ali, 2008). Adsorpsiyon tekniği iyi bilinen bir ayırma işlemidir. Düşük maliyeti ve verimliliğiyle son yıllarda diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmektedir.

Kitosan sulu çözeltilerden boyaların arındırılmasında çalışmalarda kullanılan doğal bir aminopolimerdir (Buminoğlu, 2014). Başka adsorbanlara göre daha ucuz, kolay temin edilmesinden dolayı ve bağlayıcı özelliği sayesinde biyoabsorban olarak kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır (Alıntığ vd., 2022; El-Kousy vd., 2020; Kittinaovarat vd., 2010).

Su tutma ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek olduğundan adsorpsiyon yöntemlerinde kullanılması en uygun maddelerden birisi de kildir. Literatürde en çok kullanılan killerden bir tanesi montmorillonit (MMT) kilidir. Bunun sebebi, Montmorillonit kilinin tabakaları arasında su ve farklı iyonların bulunmasıdır. (Utracki, L. A., 2004). Katyonların olması nedeni ile katmanlar arası boşluk genişler ve buradaki serbest hidroksil gruplarına polimer bağlanabilir. Kilin organik olarak modifiye edilmesi ile ortamda bulunan katyonlar yer değiştirebilir (Çankaya ve Sökmen, 2017).

1.2. Adsorpsiyon

Geniş uygulama alanına sahip bir yöntem olan adsorpsiyon, iki faz arasındaki ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Diğer bir deyişle, atom, iyon ya da moleküllerin sabit bir yüzeye tutunmasıdır. Bu sabit yüzey, adsorplayıcı ya da adsorbent olarak adlandırılırken, tutunan madde ise adsorplanan ya da adsorbat olarak bilinir. Adsorbent seçerken, evre dostu olmalı, geri kazanılabilir, toksik etkisi olmamalı, kolayca temin edilebilir, kararlı bir yapıya sahip olmalı, geniş bir yüzey alanına sahip olmalı ve düşük maliyetli olmalıdır (Balcı, 2018).

Çözünmüş parçacıklar ile adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon tipi tanımlanır:

1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetleriyle gerçekleşir ve genellikle düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Bağlar zayıf ve tersinirdir, yani adsorplanan bileşen çözelti derişimi değiştiğinde yüzeyden ayrılabilir. Adsorpsiyon, iyonik g ve moleküler büyüklüğe bağlı olarak seçimli gerçekleşir. Aynı yükteki küçük iyonlar daha kolay adsorbe edilir. Yüzeye bağlanan iyonlar başka iyonlarla değiştirildiğinde bu süreç iyon değişimi olarak adlandırılır.

1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Genellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve tersinmez bir yapıdadır. Adsorplanan maddeler yüzeyde tek katman halinde bağlanır ve serbest hareket edemez.

1.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgeler ile çözelti içerisindeki iyonların elektrostatik kuvvetlerle çekilmesiyle oluşur. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon çoğu zaman birbirinden tam olarak ayrılmaz ve birlikte ya da ardışık olarak gerçekleşebilir (Aras, 2007).

1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon süreci, adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, nem oranı, sıcaklık (kalsinasyon), pH, iyon etkisi, yüzey modifikasyonu, çalkalama hızı ve temas süresi gibi çeşitli fizikokimyasal faktörlerden etkilenir.

Adsorbentin yüzey alanı arttıkça, adsorbat ile temas yüzeyi genişler ve adsorpsiyon miktarı doğru orantılı olarak artar. Gözenekli yapı, adsorbat moleküllerinin tutunmasını kolaylaştırdığından, gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon kapasitesi yükselir. Adsorbentin parçacık boyutuyla adsorplama kapasitesi ters orantılıdır (Gürten, 2008).

Adsorbatın iyon yükü ve çözünürlüğü, adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli faktörlerdir. Anyonik ve katyonik yapıdaki adsorbatlar elektriksel etkileşimlere bağlı olarak farklı adsorpsiyon davranışları gösterirken, nötral bileşikler genellikle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Çözünürlüğü yüksek adsorbatlar, çözücü ile güçlü bağlar oluşturduğundan, adsorpsiyon miktarı azalır. Yani, polarite adsorpsiyon olayında önemlidir, polar bileşikler polar ortamlarda daha iyi adsorplanır. Bu nedenle, polar bir madde, polar bir adsorbent tarafından daha etkili bir şekilde tutulabilir (Yıldız, 2014).

Ortamın pH seviyesi de adsorpsiyonu etkiler; hidrojen ve hidroksit iyonlarının fazlalığı adsorpsiyonu olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, genellikle nötral ortamlarda adsorpsiyon daha verimli gerçekleşir.

Adsorbat ve adsorbent arasındaki yüzey geriliminin azalması, adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkileyerek yayılım yüzeyini genişletir. Sürecin ekzotermik ya da endotermik olması, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirler. Ekzotermik adsorpsiyonda sıcaklık artışı adsorpsiyonu azaltırken, endotermik süreçlerde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı da artar. (Koçkaya, 2016).

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, sürecin verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi, taneciklerin hareketliliği ve adsorpsiyon mekanizmasının endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olmasına göre değişir. Eğer adsorpsiyon ekzotermik bir süreçse, sıcaklık ile ters orantılıdır; yani sıcaklık azaldıkça

adsorpsiyon kapasitesi artar. Çoğu uygulamada adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik karakterde olduğundan, düşük sıcaklıklarda adsorplama kapasitesi genellikle daha yüksektir.

Fiziksel adsorpsiyon, entalpide meydana gelen değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonlarıyla ilişkilidir ve genellikle tersinir bir süreçtir. Bu nedenle, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır. Ancak, adsorbentın sıcaklığı arttıkça yüzey alanı genişleyebilir. Bununla birlikte, 573 K'nin üzerinde adsorbentın yapısında bozunmalar meydana gelebileceğinden, belirli bir sıcaklık eşiğinin üzerinde adsorpsiyon kapasitesi azalabilir. Daha yüksek sıcaklıklarda ısıtma ise adsorbentın yüzeyini tahrip edebilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir ve daha yüksek sıcaklık gerektirir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi ve yüksek verim elde edilebilmesi için ortam sıcaklığının belirli bir seviyeye çıkarılması gerekebilir (Fırat, 2007).

1.4. Adsorpsiyon İzotermi

1.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli katı madde yüzeyinin tamamını kapsayan adsorplanmış gaz halindeki fazın monomoleküler tabaka oluşturmaya sebep olur (Sarıkaya, 2003). Bu durumun açıklanabilmesi için Irving Langmuir, teorik düşünceleri kullanarak, Langmuir izotermi denilen modeli bulmuştur. İlk olarak 1916 yılında, Langmuir gaz fazında bulunan maddelerin katı maddelerin yüzeyinde gerçekleştirilen adsorpsiyonu açıklayan bir izoterm geliştirmiştir. Geliştirdiği bu model sayesinde de ilk kez tek tabakalı adsorpsiyondan bahsetmiştir (Langmuir, 1916). Langmuir izoterm modeli, geçmişten günümüze kadar araştırmacılar tarafından yaygın bir şekilde kullanılan adsorpsiyon izoterm modeli olarak karşımıza çıkmaktadır.

Langmuir izoterminin varsayımları Sarıkaya'ya (Sarıkaya, 2003) göre şu şekilde sıralanabilir:

- Adsorbent yüzeyinin elastiklik özelliği göstermesi yüzeye çarpıp adsorplanmadan geri dönmesini sağlar.

- Aktif merkezlerin hepsinin birbirine eşit enerjide olması adsorpsiyon yöntemiyle molekülü alma eğiliminin eşit olmasını sağlar.
- Yüzey homojendir.
- Bütün aktif merkezler maksimum bir adet adsorplanacak molekülü bulundurabilir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik dingedir, yani bir d_t zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- Adsorpsiyonunun gerçekleşme hızı, madde miktarıyla ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller çözünmüş halde değildir, çözünme sağlanırsa teori genelleştirilebilir ve geliştirilebilir.

Bu varsayımlara göre Langmuir izotermi Eşitlik (1.1) ile gösterilir (Langmuir, 1916)

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

1.1 eşitlikle gösterilen denklemdeki simgelerden q_e , adsorblanan madde miktarını (mg/g), C_e dangedeki çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimini (mg/L), q_m maksimum adsorbsiyon kapasitesini ve a_L de adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir.

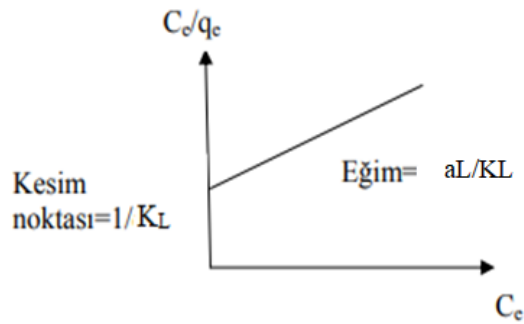
Langmuir izotermi nonlinear denklemi (1.2) ile gösterilir:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{(1+a_L).C_e} \quad (1.2)$$

Langmuir izotermi lineer denklemi (1.3) ile gösterilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) \cdot C_e \quad (1.3)$$

Denklem 1.3' de gösterilen simgelere göre C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğinin çizilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimini a_L / K_L sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1 / K_L$ sabitinin değerini verecektir. q_e adsorbent birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent), C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), a_L Langmuir sabiti (L/mg), K_L adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g) dir. Q_{max} ise Adsorbent maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g) olarak gösterilir.



Şekil 1. Langmuir izotermi

1.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, atık suların arıtma sırasında ve adsorbent maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde araştırmacılar tarafından çok fazla tercih edilen bir izoterm modelidir. Adsorbent sayesinde adsorplanan madde miktarının derişimle veya basınçla artış göstermez. 1906 yılında çok katlı izoterm modelinden ilk defa Freundlich bahsetmiştir. Geliştirilen bu modele göre; heterojen yüzeylerde adsorpsiyon olayı çok katlı olarak gerçekleşmektedir. Bu söylenenlere ek olarak Freundlich izoterm modeli logaritmik olarak da hesaplanabilmektedir. (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modelinin logaritmik denklemi (1.4) ile gösterilmiştir:

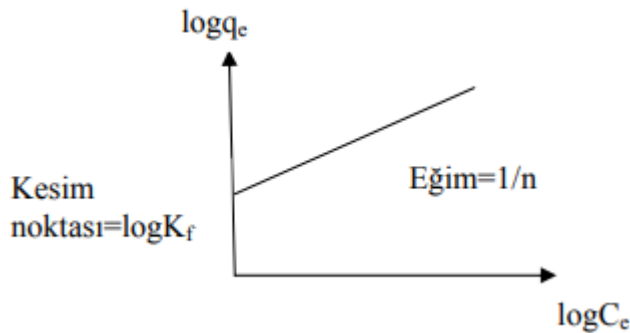
$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (1.4)$$

Denklem 1.4’de verilenlere göre C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), q_e birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g) K_f adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Heterojen yüzeylerde gerçekleştirilen adsorpsiyon olayında Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak lineer hale getirilirse elde edilen denklem (1.5) ile gösterilir:

$$\log q_e = \log K_f + n_f \log C_e \quad (1.5)$$

1.5 ile gösterilen eşitlikteki, lineer regresyon analizine göre $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir.



Şekil 2. Freundlich izotermi

Kaynak: *Chiou ve Li, 2002*

Şekil 2’de gösterilen $\log C_e$ ‘nin $\log q_e$ ‘ye karşı değişiminin grafiğinden K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ ‘yi, eğimi de $1/n$ ’i vermektedir. Bulunan bu değerler Freundlich izoterm modelinin sabitleri olarak adsorpsiyonun daha iyi anlaşılabilmesini sağlamaktadır.

Her iki izoterm modellerine de bakıldığında, Freundlich izoterm modelinde derişim ile adsorplanan madde miktarı doğru orantılıdır. Yani derişim arttıkça, dengede adsorplanan madde miktarları artar. Aynı zamanda Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon olayını daha iyi ifade eden bir model olarak adlandırılabilir. Langmuir izoterm modeli ise, adsorban olarak kullanılan materyalin yüzeyinde bulunan aktif merkezdeki tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belirli kirletici derişiminin yüzey doygunluğa ulaştığını teorik olarak kabul eden bir izoterm modelidir. Deneysel dengenin değerlendirilmesi için çalışılan derişim aralığı dikkat edilerek her iki model de kullanılabilir (Doğan, 1989).

1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayındaki dengenin sağlanması için harcanması gereken zamanı belirleyen teorik temele adsorpsiyon kinetiği denir. Adsorpsiyon olayındaki kütle aktarımı ve hangi kimyasal tepkime mekanizmalarının kullanılacağını belirlebilmesi için birçok kinetik model geliştirilmiştir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli; adsorban olarak kullanılan materyal yüzeyinde bulunan boşluk sayısının adsorpsiyonun hızıyla doğru orantılı olduğu söylemektedir.

Adsorpsiyonun hız potansiyelini ve mekanizmasını belirlemek için birçok farklı kinetik modeli kullanılmaktadır. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli Lagergren tarafından keşfedilmiştir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (Lagergren, 1898).

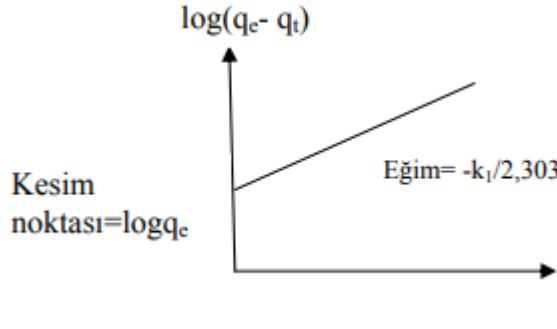
$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.7)$$

Formülün integrali alındığında;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.8)$$

1.7 ve 1.8' de verilen denklemlerdeki simgelerden q_e denge anında adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarını (g/mg), q_t herhangi bir t anında adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarını (g/mg) ve k_1 =birinci derece kinetik modelinin hız sabitini (1/dakika) göstermektedir.

Yukarıdaki formülden $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşın t grafikleri çizilmektedir. Çizilen grafikden y eksenini kestiği noktadan k_1 ve q_e değerleri bulunmaktadır. Bu kinetik modeli belirli süreler için geçerli olmaktadır. Sonsuz zamanda adsorbentin denge anında adsorblanan boyar madde miktarı bilinemeyeceğinden hesaplama doğru yapılmamış olacaktır (Lagergren, 1898).

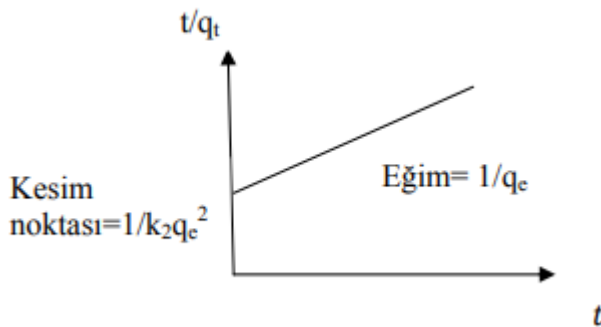


Şekil 3. Yalancı birinci derece grafiği

Sorpsiyon hızı ikinci mertebe ise, yalancı ikinci mertebe kimyasal sorpsiyon kinetik hız denklemleri şu şekildedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.9)$$

Denklem 1.9'da verilen q_t t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_e maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_2 yalancı ikinci mertebe hız sabitini (g/mg.dk) gösterir.



Şekil 4. Yalancı ikinci derece grafiği

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE

Dünyamızın gelişmesiyle hızla artan sanayileşme ve nüfus yoğunluğuyla beraber, su kaynaklarının kirletilmesi büyük bir çevre sorunu haline gelmiştir. Özellikle tekstil, gıda, kozmetik gibi sektörlerden oluşan atık sular, su kirliliğine yol açarak ekosistemlere ve canlı sağlığına ciddi tehditler oluşturmaktadır. Ciddi tehditlere yol açan su kirliliğini azaltmak için eğitsel programlar yapılmakta ve çeşitli kampanyalar düzenlenmektedir. (Shiklomanov, 1991). Özellikle tekstil endüstrisinden doğan toksit boyar maddelerin giderilmesi canlılar için hayatsal öneme sahiptir ve bu toksit maddelerin sucul ortamlardan giderimi için birçok yöntem kullanılmaktadır (Doğar vd., 2010).

Boyalar kâğıt, plastik ve kozmetik gibi ürünlerin renklendirilmesi için günlük yaşamda sık sık kullanılmaktadır. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır (Göze,2013). Boyalar çevreye karışıp çevreyi ve insan hayatını olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı, boyar maddelerin arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle, boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması için, koagülasyon, oksidasyon, filtrasyon, membran ayırma, kimyasal işlem gibi pek çok yöntem denenmektedir. Bu yöntemlerden verimi yüksek ve ucuz maliyetli yöntem olan adsorpsiyon yöntemi son yıllarda çok fazla tercih edilmektedir (Kavci, 2021).

Adsorpsiyon tekniği iyi bilinen bir ayırma işlemidir. Düşük maliyeti ve verimliliğiyle son yıllarda diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmektedir. Kitosan sulu çözeltilerden boyaların arındırılmasında çalışmalarda kullanılan doğal bir aminopolimerdir (Buminoğlu, 2014) Başka adsorbanlara göre daha ucuz, kolay temin edilmesinden dolayı ve bağlayıcı özelliği sayesinde biyoabsorban olarak kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. (Alıntıg vd., 2022; El-Kousy vd., 2020; Kittinaovarar vd., 2010).

Bu boyar maddelerden birisi olan malahit yeşili, su ürünleri yetiştiriciliğinde, tekstil ve kâğıt endüstrisinde, gıda renklendirmede, pamuk, ahşap ve ipek boyamak için kullanılan sentetik katyonik bir boyadır (Ahmad ve Kumar, 2010). İnsan ve hayvanların gözlerinde kalıcı yaralanmalara, (Rafatullah vd., 2010), solunum, bulantı, kusma ya da zihinsel

karışıklıklara neden olabilmektedir (Hameed vd., 2007). Bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak için araştırmacılar yıllardan beri boyar maddelerin sulu ortamlardan giderimi için birçok yöntem denemektedir (Doğar vd., 2010). Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon yöntemi diğerlerine göre hem daha iyi sonuç vermektedir hem de daha ekonomiktir (Ho ve McKay, 2003).

Atık suların arıtılmasında adsorpsiyon özelliklerinden dolayı aktif karbon kullanılmaktadır fakat ekonomik olmaması durumundan dolayı daha ucuz adsorbentler tercih edilmeye başlanmıştır (Kyzas vd., 2011). Kitosan ve montmorillonit bu açıdan yeterli uygunluğu sağlamaktadır ve erişilebilirlikleri çok kolaydır (Ayalew ve Aragaw, 2020). Adsorpsiyon çalışmalarında kil ile boyar madde giderimi için yapılan pek çok araştırma olmasına rağmen (Ai vd., 2011; Baskaralingam, 2006; Khenifi vd., 2007) kil-kitosan biyokompozitleri ile yapılan çalışmalar, malzemelerin bulunabilirliği, düşük işletme maliyeti ve daha sonraki kullanım için yeniden üretilebilme yetenekleri nedeniyle son yıllarda artmaya başlamıştır (Chakraborty vd., 2022).

Çeşitli araştırmacılar, sucul sistemden boyar madde giderimi için farklı adsorbentler ile adsorpsiyon denemeleri yapmışlardır (Ozudogru, 2017; Ayalew ve Aragaw, 2020). Reçine, zeolit, aktif karbon, kitosan ve kil minerali gibi pek çok adsorbentler suda bulunan kirliliğin giderimi için kullanılmaktadır (Atınışık Tağaç ve Yurdakoç, 2018; Nitayaphat ve Jintakosol, 2015; Zhu vd., 2016, Yuan vd., 2010).

Hindistancevizi lifi aktif karbonu (CPAC), kitosan ve sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak yeni bir kompozit adsorban sentezlenen bu çalışmada kompozit, çeşitli spektroskopik ve mikroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, toksik bir boyar madde olan malahit yeşilinin (MY) atık sudan uzaklaştırılmasına amaçlanmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiş ve adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Sonuçlar, CPAC bazlı kompozitin malahit yeşili giderimi için etkili ve ekonomik bir adsorban olduğunu göstermiştir (Arumugam vd., 2019).

İncelenen bu çalışmada, uçucu külün sulu çözeltideki reaktif Chemactive D Black N boyar maddesini adsorplama etkinliği, adsorbent dozu ve başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon, Langmuir izotermine daha iyi uyum gösterdiği görülmüştür. Doğal pH'da (pH = 5.40) adsorpsiyon kapasitesi 6.75 mg/g olarak bulunmuştur. Boyar madde giderim oranları, başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına göre sırasıyla %100, %98, %98, %82.5 ve %66.31 bulunmuştur (Eren ve Acar, 2004).

Malahit Yeşili boyar maddesi Agave Amerikana bitkisinden elde edilen liflerle sulu çözeltisinden uzaklaştırılan bu çalışmada, pH, iyon, sıcaklık ve adsorbent miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Termodinamik parametreler, olayın kendiliğinden gerçekleştiğini belirlemiştir. Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Boyanın katyonik özellik göstermesi nedeniyle, pH arttıkça daha fazla boya adsorplanmıştır. Na⁺ derişiminin artmasıyla adsorpsiyon belli bir seviyeye kadar artmış, ancak tuz derişimi çok yüksek olduğunda adsorpsiyon azalmıştır (Ertaş, 2013).

Bir diğer çalışmada, iğde meyvesi çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak metilen mavisi, rhodamine B ve malahit yeşili boyar maddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde sıcaklık, pH ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkileri gözlemlenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği de incelenmiştir.

Mısır koçanı parçacıkları ile yapılan bir çalışmada azo boyar madde Direct Yellow 27 (DY27) su arıtma kapasitesi biyosorpsiyon yoluyla incelenmiştir. Biyosorpsiyon, çözeltinin pH'ı ve parçacık boyutuyla ters orantılı olup, temas süresi ve boyar madde konsantrasyonu arttıkça arttığı görülmüştür. Yalancı ikinci dereceden kinetik model en iyi uyumu göstermiş olup, Redlich-Peterson izotermi denge biyosorpsiyonunu açıklamıştır. Biyosorpsiyon süreci ekzotermik, kendiliğinden gerçekleşen ve fiziksel adsorpsiyon özellikleri göstermiştir. Mısır koçanı, DY27'nin biyosorpsiyonunda etkili bir adsorban olarak kullanılacağı ve 0.1 M NaOH ile desorbe edilebilir olduğu kanısına varılmıştır (Morales vd., 2018).

Neem talaşının kullanıldığı bu çalışmada talaş (*Azadirachta indica*) malahit yeşili boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Deneyle, karıştırma süresi, boyar madde konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık gibi farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Boyar madde giderimi, başlangıç konsantrasyonunun azalması ve adsorban miktarının artması ile daha yüksek oranda görülmüştür. Boyar madde adsorpsiyonunun kademeli bir süreç olduğu belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon modeli ile denge izotermi analiz edilmiştir ve maksimum monolayer adsorpsiyon kapasitesinin 4.354 mg/g olduğu bulunmuştur (Khatti vd., 2009).

Yağdan arındırılmış kahve çekirdekleri (DCB), malahit yeşili (MY) boyar maddesinin atık sudan giderimi için adsorban olarak incelenen bu çalışmada ise degreasing işlemi, kahve çekirdeklerinin yüzey alanını ve gözenekliliğini artırarak adsorpsiyon kapasitesini yükselttiği görülmüştür. Adsorpsiyon, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum göstermiş ve Freundlich ile Langmuir izoterm modellerine uygun bulunmuştur. Termodinamik analizler, sürecin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, DCB'nin MY giderimi için etkili bir adsorban olduğunu kanıtlamıştır.

Alg üretim atıklarından elde edilen *Chlorella* bazlı biyokütle, malahit yeşili (MY) giderimi için düşük maliyetli bir biyosorbent olarak kullanılan bu çalışmada adsorpsiyon süreci, çeşitli parametreler açısından incelenmiş ve MY gideriminin başlangıç konsantrasyonu ile biyosorbent miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Sürecin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve elektrostatik etkileşimlerle gerçekleştiği bulunmuştur. Sonuçlar, *Chlorella* bazlı biyokütlenin, ticari aktif karbonla kıyaslandığında MY giderimi için etkili ve ekonomik bir biyosorbent olduğunu göstermiştir (Tsai vd., 2010).

Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan ve partikülleri suda kendiliğinden dağılabilen hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlara kil mineralleri denir (Utracki, 2004). Literatürde en çok kullanılan düşük maliyetli olan ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olan kilerden bir tanesi de montmorillonit (MMT) kilidir (Altıntaş vd., 2022). Bunun nedeni, MMT kilinin tabakaları arasında su ve farklı iyonların bulunmasıdır. Katyonların olması nedeni ile katmanlar arası boşluk genişler ve buradaki serbest hidroksil gruplarına polimer bağlanabilir. Kilin organik olarak modifiye edilmesi ile ortamda bulunan katyonlar yer değiştirebilir (Çankaya ve Sökmen, 2017).

Kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında bol miktarda bulunan kitosan ise, doğada bol bulunması ve çevreye zararsız olmasından dolayı ve diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle tercih edilen bir adsorbenttir (Çankaya ve Sökmen, 2016). Kitosanda karboksil ve amino gruplarının olmamasından dolayı kitosanın adsorpsiyon gücünün boyar madde giderimi için uygun biyopolimer kanısına varılmıştır. (Fan vd., 2012). Kitosanın, hidrofilitiklik, biyoyumluluk, biyobozunurluk ve antibakteriyel özellikler gibi birçok özelliğinin bulunması, artan araştırmalara yol açmıştır (Bekçi vd., 2008; Chen vd., 2007; Kittinaovarat vd., 2010). Doğada kaynakları bol olan ve çevreye zararsız olmasından dolayı kitosan, biyolojik olarak ayrıştırılabilir olması ve kimyasal-fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi sebebiyle endüstride tercih edilen bir maddedir. (Çankaya ve Sökmen, 2016). Biyopolimerler, herhangi bir sentez sonucu oluşmamış, tabiatta var olan organik polimerlerdir. Yapışkan, emici, tekstil, güçlü yapı materyalleri ve bilişim materyali gibi pek çok sektörde kullanılabilir (Çankaya ve Sökmen, 2017).

Çeşitli araştırmalar, kitosan ve montmorillonit bazlı kompozitlerin, sulu çözeltilerden çeşitli kirletici maddeleri, özellikle renkli boyar maddeleri ve ağır metalleri yüksek verimle uzaklaştırabileceğini göstermektedir. Örneğin, kitosan-montmorillonit kompozitlerinin malahit yeşili (MY) boyasını uzaklaştırma kapasitesinin, sıcaklık ve pH gibi faktörlere bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu kompozitlerin, Langmuir izoterm modeli ile uyumlu bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve yüksek iyonik gücün bile adsorpsiyonu etkilemediği gözlemlenmiştir (Kaçar, 2014).

Bir diğer çalışmada, kitosan–montmorillonit (MMT) kompozitlerinin, As^{3+} iyonunun düşük konsantrasyonlardan etkili bir şekilde uzaklaştırılması araştırılmıştır. Kompozitler, 0.006 µg/ml metal iyonu için %42 verim göstermiştir. En yüksek As^{3+} adsorpsiyon kapasitesi, pH 8.0'da ve 298 K'de 48.7 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich modelleri ile uygunluğu test edilmiş ve Freundlich modeli daha uygun sonuçlar vermiştir. Adsorpsiyon kinetikleri, ilk 10 dakikada intra-parçacık difüzyonunun, sonraki süreçte ise kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu göstermiştir (Anjum vd., 2013).

İncelenen bu çalışmada ise Kitosan boncukları, malahit yeşili (MY) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için sentezlenmiştir. Sıcaklık (303-323 K) ve pH (2-11) gibi faktörlerin etkisi incelenmiş ve optimum pH değeri 8'de %99 MY giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon süreci yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymakta olup, Langmuir modeli daha iyi uyum göstermiştir. Aktivasyon enerjisi 85.6 kJ/mol bulunmuş, adsorpsiyon süreci kimyasal bir süreç olarak değerlendirilmiştir. FTIR analizi, MY ve kitosan boncukları arasındaki etkileşimleri incelemiştir (Bekçi vd., 2008).

Yukarıdaki çalışmalar incelendiğinde boyar madde giderimi için araştırmacılar genellikle organik maddeleri tercih ettikleri gözlemlenmiştir. Çalışmalarda olumsuz sonuçlara rastlanılmamış olup genellikle hep yüksek veriler elde ettikleri görülmüştür. Araştırmacılar malahit yeşilini genellikle atık maddeler ile uzaklaştırmaya çalışmış olup başarı sağlamışlardır. Adsorpsiyon olayında tek bir faktöre bağlı kalmayıp adsorban dozu, pH, sıcaklık ve zaman gibi farklı koşullarda ölçümledikleri görülmüştür.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

3.1. Biyomas ve Modifikasyonu

3.1.1. Kitosan Boncuklarının Hazırlanması

Kitosan, %2 (w/v) lik asetik asit çözeltisinde çözülerek 1 M NaOH kullanılarak kitosan boncukları elde edildi. Alkolle yıkanarak etüvde 50⁰C de kurutuldu.

3.1.2. Kitosan/MMT Kompozitlerinin Hazırlanması

Kitosan-montmorillonit kompozit boncukları, 50 mL %2 (v/v) asetik asit çözeltisinde 1 g kitosana, kitosan çözeltisinin farklı oranlarında (kitosan / MMT olacak şekilde; % 1, % 5, %10, %15 ve %20) montmorillonit eklenerek hazırlandı. Elde edilen çözelti 24 saat karıştırıldı. Kitosan-montmorillonit çözeltisi, bir şırınga aracılığıyla derişik NaOH çözeltisine damlatıldı ve kompozit boncuklar elde edildi. Boncuklar, deiyonize su ile yıkanarak etüvde 500C de kurutuldu. Kitosan/MMT kompozitleri Altıntığ vd., 2022 metoduna göre modifiye edilerek yapılmıştır. Biyokütlelerde, kitosan yerine CT, montmorillonit yerine de MMT kısaltmaları kullanılmıştır. CT grubu K ile, % 1 lik CT/MMT grubu L ile, %5 lik CT/MMT grubu M ile, %10 luk CT/MMT grubu N ile, % 15 lik CT/MMT grubu O ile, %20 lik CT/MMT grubu P, MMT ise T ile gösterilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Kullanılan tüm kimyasallar, analitik hassasiyette olup, malahit yeşili (MY) Merck firmasından, kitosan, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için stok MY çözeltisi (1000 ppm) hazırlanmış, farklı konsantrasyonlardaki MY çözeltileri de (5, 10, 20, 50, 100, 150 ve 200 mg/L) stok çözeltiliden seyreltilmiştir. MY çözeltilerinin pH değerleri, 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda, örneklerdeki boyar madde konsantrasyonları, Specord S 600, Analytik Jena marka spektrofotometre kullanılarak 615 nm'de ölçülmüştür. Adsorpsiyon denemeleri için Mikrotest MSC 30 model sıcaklık ayarlı çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

3.3. Biyomasın Karakterizasyonu

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR)

FTIR analizi için, her bir biyokütle 60° C’de ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüvde kurutulmuş, 1 mg biyokütle, 100 mg KBr ile pelet haline getirilmiştir. Biyokütlenin karakterizasyonda aralık olarak 400-4000 cm⁻¹ kullanılmıştır.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Boyar maddelerin adsorpsiyonundan önce ve sonra CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin yüzeyinde meydana gelen değişiklikleri gözlemek için 5-7 kV voltaj aralığında taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI, QUANTA FEG 250) kullanılarak morfolojik karakterizasyon yapılmıştır.

3.4. Adsorpsiyon Denemeleri

Adsorpsiyon yöntemi olarak kesikli ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. 50 mg CT, MMT ve CT/MMT kompozitleri 50 mL’lik falkon tüplerine konularak 10 mL’lik boyar madde çözeltisi (10 ppm) ilave edilerek, 250 rpm hızındaki çalkalamalı su banyosunda 60 dakika süre ile çalkalanmıştır. Çalkalanmış örnekler, spektrofotometrede ölçülmüştür.

3.5. pH Denemeleri

pH denemeleri için, 50 mg CT, MMT ve CT/MMT kompozitleri, 10 ppm 10 ml MY çözeltisi içeren falkon tüplerine beş farklı pH değerinde (2, 3, 5, 7 ve 9) eklenmiştir. Tüpler, oda sıcaklığında sıcaklık ayarlı çalkalamalı su banyosunda 60 dakika süre ile 250 rpm hızında çalkalanmış ve spektrofotometrede okunmuştur.

% Tutunma kapasitesi Eşitlik (1)’e göre hesaplanmıştır.

$$\%Tutunma = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (1)$$

Denklemdaki C_o değeri başlangıç MY boyar madde çözeltisinin derişimini (mg/L), C_e ise dengedeki MY boyar madde çözeltisinin derişimini (mg/L) vermektedir.

3.6. Süre Denemeleri

Süre denemelerinde, 50 mg CT, MMT ve CT/MMT kompozitleri falkon tüplerinde bulunan 10 mL'lik 10 ppm MY boyar madde çözeltilerine ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda 250 rpm hızında farklı sürelerde (10-25-50-100-150-200 ve 300 dk) çalkalanmış, süreye bağlı q_t değerleri Eşitlik (2)'ye göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e) * V}{M} \quad (2)$$

Denklemdaki q_t değeri, adsorblanan MY boyar madde miktarını (mg/g), C_o ve C_e sırasıyla başlangıç ve dengedeki MY boyar madde derişimini (mg/L), V çözelti hacmini (L), M ise biyokütlenin kütlesini (g) göstermektedir.

3.7. Adsorpsiyon İzotermeleri

Farklı derişimlerde (5-10-20-50-100-150-200 mg/L) bulunan 10 ml.lik MY boyar madde çözeltileri 50 mg CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerine ilave edilerek adsorplamanın en yüksek olduğu pH ve sürede 250 rpm de çalkalanmıştır. Denemeler üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) yapılmıştır.

Adsorbent yüzeyinde oluşan adsorpsiyon olayı, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Langmuir izoterm modeli Eşitlik (3)' de gösterilmiştir: (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m a_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Burada q_e , adsorplanan MY boyar madde miktarını (mg/g), C_e dengedeki çözültide adsorplanmadan kalan MY boyar madde derişimini (mg/L), q_m maksimum adsorbsiyon kapasitesini ve a_L de adsorbsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir. Lineer regresyon analizine göre C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini, doğrunun kesim noktası ise $1/q_m a_L$ değerini vermektedir.

Çok tabakalı adsorbsiyon modelinden üretilerek heterojen yüzeyler için uygulanan Freundlich izoterm modeli Eşitlik (4)'de gösterilmiştir: (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Burada, q_e denge anında biyokütle üzerine adsorplanan MY boyar madde miktarını (mg/g), K_f adsorbsiyon kapasitesini (mg/g), n_f Freundlich izoterm sabitini, C_e denge halinde çözültide kalan MY boyar madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik (4)'de her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale gelen yeni denklem Eşitlik (5)'de gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n_f \log C_e \quad (5)$$

Bu eşitlikte, $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir. $1/n_f$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir.

3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Sulu fazdaki boyar maddelerin adsorpsiyon süreci, kinetik modeller kullanılarak açıklanabilir. Bu bağlamda, boya maddelerin biyokütle üzerindeki adsorpsiyon hızını analiz etmek için, deneysel veriler Lagergren yalancı birinci dereceden (Eşitlik (6)) ve Ho yalancı ikinci dereceden hız (Eşitlik (7)) denklemleri kullanılarak yorumlanmıştır.

Lagergren yalancı birinci dereceden dinamik model (Lagergren 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Ho yalancı ikinci dereceden kinetik model (McKay ve Ho 1999):

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

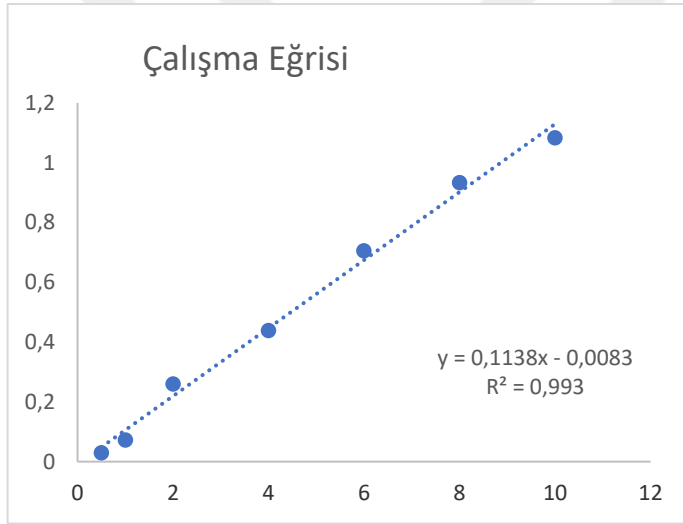
Burada k_1 , yalancı birinci dereceden kinetik model sabiti (1/dk); k_2 , yalancı ikinci dereceden kinetik model sabiti (g/mg.dk); q_t , t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_e , maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Çalışma Eğrisi

Çalışma eğrisi için, 1-10 ppm arasındaki MY boyar maddesinin çözeltileri hazırlanarak spektrofotometrede 615 nm’de ölçülmüştür. Elde edilen çalışma eğrisinin Lambert-Beer yasasına uyduğu bulunmuştur (Şekil 1). Burada, x boyar MY boyar maddesinin derişimini (ppm) ve y ise, adsorbans değerlerini göstermektedir. MY için R² değeri 0.9930 olarak bulunmuştur.



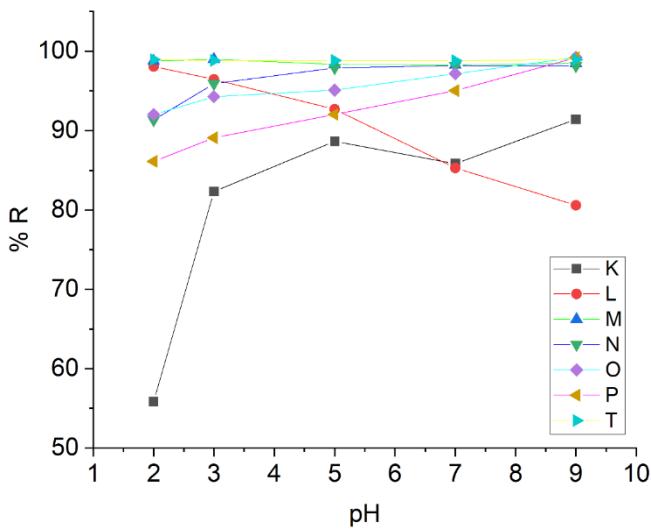
Şekil 5. MY boyar maddesinin çalışma eğrisi

4.2. pH Denemeleri

pH, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Çünkü; aynı anda hem adsorbanın yüzey yükünü, hem adsorbanın fonksiyonel gruplarının iyonizasyon derecesini, hem de adsorpsiyon mekanizmasını etkileyebilmektedir (Elmoubarki vd., 2015). Çalışmada kullanılan CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin pH’a bağlı MY boyar maddesini tutma kapasiteleri araştırılmıştır. Adsorpsiyona bağlı olarak hesaplanan % Tutunma değerleri Şekil 2’de gösterilmiştir. Buna göre, K ve P grubunun pH’ın artması ile MY boyar maddesinin % tutunma değerinin de arttığını görülmektedir. L grubunda ise, pH’ın artması ile % tutunma değerinin azaldığı belirlenmiştir. Diğer gruplarda ise pH

değişiminden çok etkilenmediği saptanmıştır. Genel olarak bakıldığında, tüm gruplarda % tutunmanın %80'in üzerinde olduğu görülmektedir.

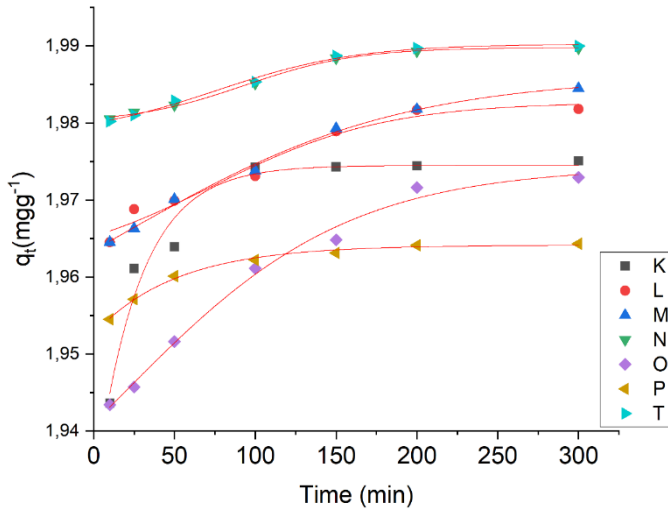
Genel olarak, düşük pH değerlerinde (asidik koşullar) kitosanın pozitif yüklü amonyum grupları, boyar madde moleküllerinin negatif yüklü kısımlarını çekerek adsorpsiyonu artırır. H^+ iyonlarının varlığında, kitosandaki amino gruplar ($R-NH_2$) protonlanır. Ancak pH arttıkça (bazik koşullar), kitosanın yüzey yükündeki azalma, boyar madde molekülleriyle etkileşimin azalmasına yol açabilir. Boyar madde moleküllerinin daha az iyonize olduğu bazik ortamlarda, ara yüzey etkileşimleri zayıflayarak adsorpsiyon kapasitesini azaltabilmektedir. Buna karşılık, MY gibi bazik boyalar daha az iyonize olma eğiliminde olmaları nedeni ile, bazik ortamlarda kitosanın yüzey yükündeki azalmaya rağmen, bu boyaların adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle, CT ve CT/MMT kompozitlerinin % tutunma değerlerinin pH değişiminden pek etkilenmediği görülmektedir. MMT, bir tür kil minerali olup, tabakalar arasında değiştirilebilir katyonlar içermektedir. Bu katyonlar, MMT'nin şişme kabiliyetini ve yüzey yükünü belirlemektedir. Bu nedenle MMT'nin yüzey özellikleri, pH'a bağlı olarak çok fazla değişmemektedir (Biswas vd., 2021). Bu durum aynı zamanda da MMT tabanlı kompozitlerin pH'a karşı daha stabil olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle de CT/MMT kompozitlerinde ve MMT de pH'a bağlı olarak çok fazla değişim görülmemektedir. Bu sonuçların Altıntig vd., 2022, Altıntig vd., 2021 çalışmalarını desteklemektedir.



Şekil 6. MY boyar maddesinin CT, CT/MMT kompozitleri ve MMT üzerinde pH'a bağlı % tutunma değerleri (%R)

4.3. Süre Denemeleri

Süre denemelerinde, CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin % tutunmasının en yüksek olduğu pH'larda farklı sürelerde (10-300 dakika) adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen verilerin sonuçları Şekil 7'te gösterilmiştir. Tüm gruplarda, adsorplamanın çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. K grubu için qt değeri, 1,94 mg/g dan (ilk 10 dak.da) 1,97 mg/g'a, L ve M için 1,96 mg/g dan 1,98 mg/g a, O için 1,94 mg/g dan 1,97 mg/g a yükseldiği diğer gruplarda ise, ilk 10 dakika sonra sistemin neredeyse dengeye geldiği görülmektedir. Benzer sonuçlar, farklı çalışmalarda da görülmektedir (El-Kousy vd., 2020, Minisy vd., 2021)



Şekil 7. MY boyar maddesinin CT, CT/MMT kompozitleri ve MMT üzerinde süreye bağlı qt değerleri

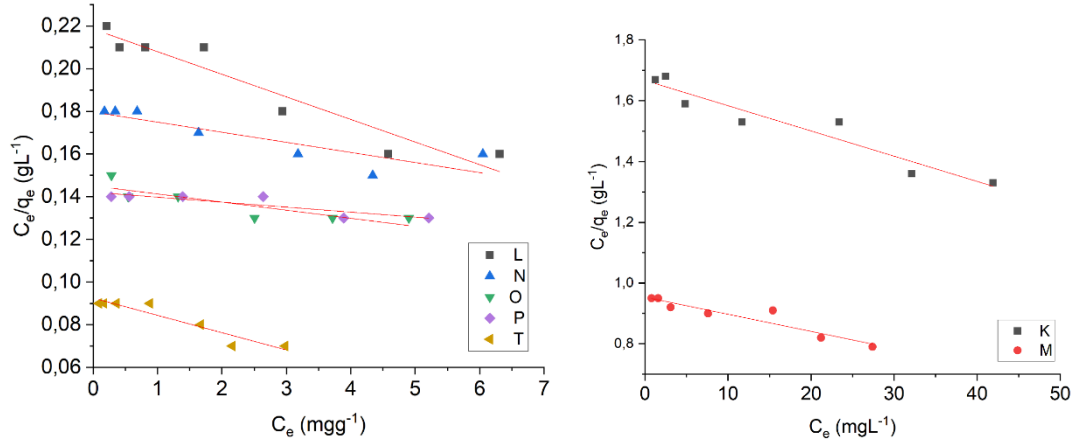
4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon çalışmalarının önemli bir yönü olup, analitlerin adsorbana olan eğilimlerini ve mekanizmasını göstermektedir (Aramesh et al., 2021). Bu nedenle, çalışmanın bu bölümünde, % tutunmanın en iyi olduğu pH ve sürede CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerine farklı derişimlerdeki MY boyar maddelerin çözeltileri eklenmiş, üç farklı sıcaklıkta derişim denemeleri yapılmıştır. Şekil 8, her bir grup için, MY boyar maddesinin Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisini (25⁰C), Şekil 9, her bir grup için, MY

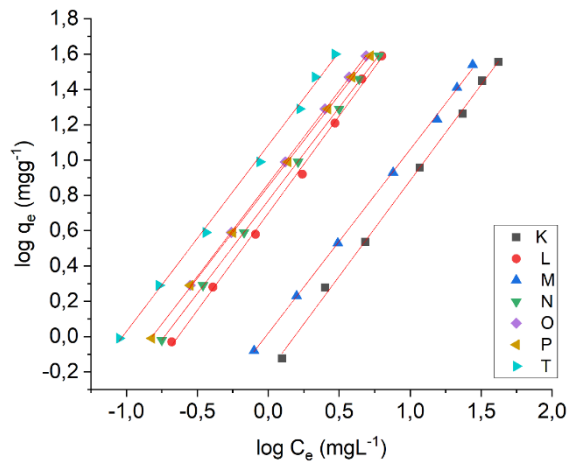
boyar maddesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisini (25⁰C), Şekil 10, her bir grup için, MY boyar maddesinin Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisini (35⁰C), Şekil 9, her bir grup için, MY boyar maddesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisini (35⁰C), Şekil 12, her bir grup için, MY boyar maddesinin Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisini (45⁰C), Şekil 13 ise, her bir grup için, MY boyar maddesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisini (45⁰C) göstermektedir. Tablo 2 ise, CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile regresyon katsayıları göstermektedir. MY için tüm sıcaklıklarda korelasyon katsayısı (R²) değerine dayalı olarak Freundlich izoterminin Langmuir modelinden daha iyi uyum sağladığı yani MY adsorpsiyonunun fiziksel olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, adsorpsiyon yüzeyinin homojen olmadığını ve farklı bölgelerde farklı adsorpsiyon enerjilerinin bulunduğunu göstermektedir. Yüzeyde birden fazla türde adsorpsiyon alanı olması nedeni ile de Freundlich izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir.

CT'ye MMT bağlanması sonucu adsorplama kapasitesinin ilave edilen MMT yüzdesi arttıkça arttığı görülmüştür. CT ve MMT nin birleşerek kompozit oluşturması yüzey alanının artmasına yol açabilmektedir. CT'nin doğal yapısı ve MMT'nin katmanlı yapısı, birlikte kullanıldığında daha büyük bir yüzey alanı oluşturabilmektedir. Bu geniş yüzey alanı da MY boyar maddesinin daha fazla adsorplanabilmesi için daha fazla yüzey alanı sağlamaktadır. CT'nin pozitif yükleri ile MMT'nin negatif yükleri etkileşerek adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Benzer sonuçlar El-Kousy vd., 2020'de de saptanmıştır. Tüm gruplarda, sıcaklığın artması ile q_{max} değerinin azaldığı, yani MY boyar maddesinin adsorplanmasının egzotermik olduğu belirlenmiştir. Buna göre en yüksek adsorplama kapasiteleri, 25⁰C' de K grubu için; 120,48 mg/g, L grubu için; 92,59 mg/g, M grubu için; 181,818 mg/g, N grubu için; 200 mg/g, O grubu için; 243,90 mg/g, P grubu için; 400 mg/g, T grubu için ise; 116,28 mg/g olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, CT'ye MMT bağlanması MY boyar maddesinin adsorplama kapasitesini arttırdığı saptanmıştır.

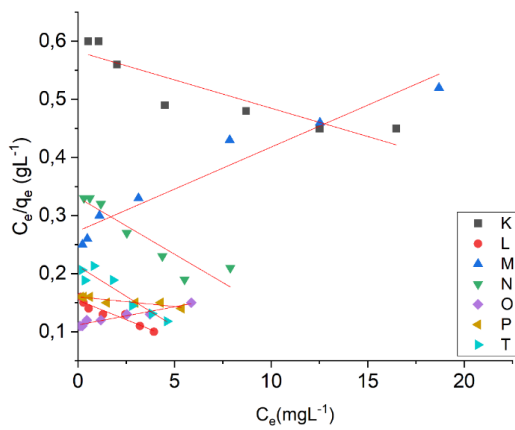
Tablo 2'de ise, MY boyar maddesinin çeşitli adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Özellikle CT/MMT (%20) kompozitlerinin pek çok adsorbentten daha yüksek MY boyar maddesini adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.



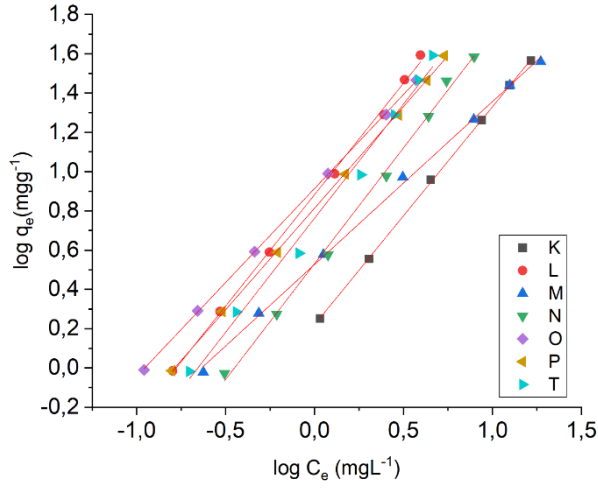
Şekil 8. MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (25⁰C)



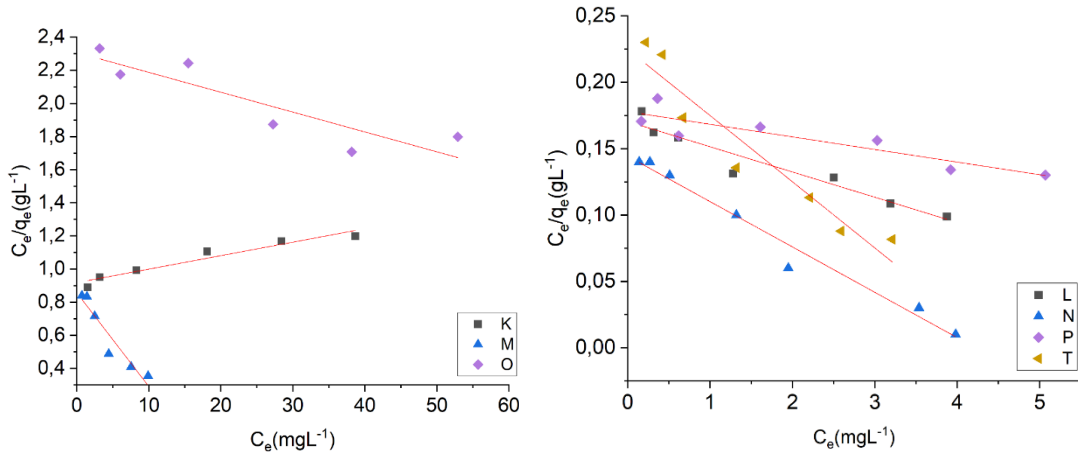
Şekil 9. MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (25⁰C)



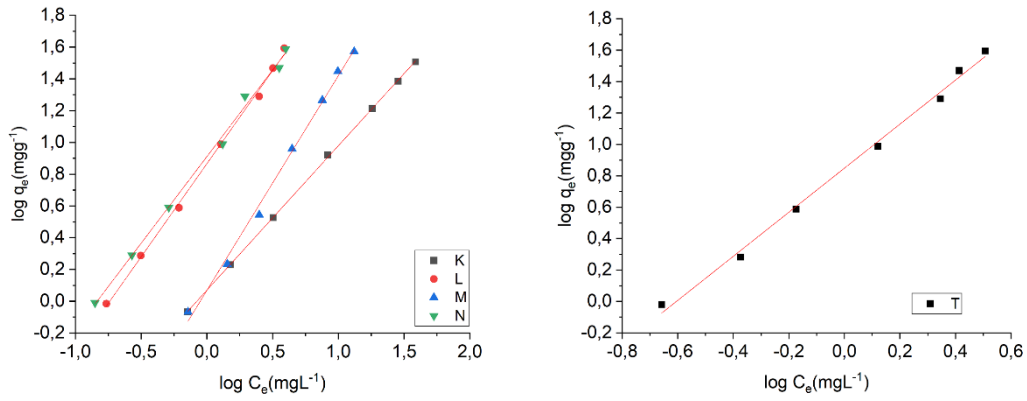
Şekil 10. MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (35⁰C)

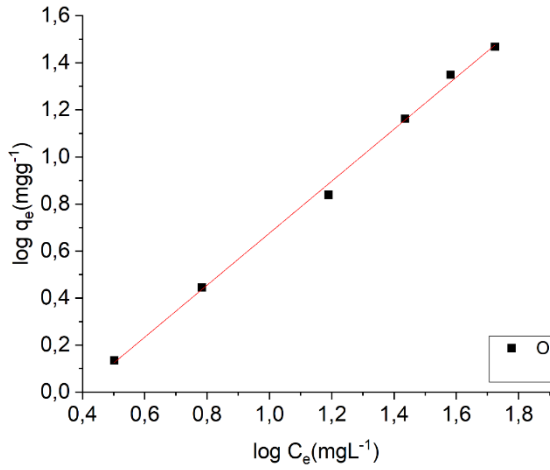


Şekil 11. MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (35⁰C)



Şekil 12. MY boyar maddesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi (45⁰C)





Şekil 13. MY boyar maddesi için Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrisi (45⁰C)

Tablo 2

CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları (R²)

Biyokütle	Sıcaklık (°C)	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
		q_m (mg/g)	a_L	R_L^2	n_f	K_f (mg/g)	R_f^2
K	25	120,48	$4,98 \times 10^{-3}$	0,9265	0,922	1,586	0,998
	35	111,11	0,0154	0,8329	0,901	1,660	0,9998
	45	109,89	0,0102	0,9076	1,099	1,17	0,9998
L	25	92,59	0,0491	0,9063	0,9086	5,026	0,9983
	35	68,27	0,093	0,944	0,881	7,633	0,9986
	45	52,63	0,111	0,9261	0,853	7,342	0,998
M	25	181,818	$5,77 \times 10^{-3}$	0,8826	0,957	1,037	0,9994
	35	69,93	0,0529	0,939	1,205	3,364	0,9988
	45	23,31	0,0527	0,8391	0,739	1,170	0,9955
N	25	200	0,0278	0,8415	0,952	5,8966	0,9996
	35	50,761	0,0597	0,8819	0,8477	3,398	0,9968
	45	29,29	0,2336	0,9759	0,9167	8,151	0,9957
O	25	243,90	0,0287	0,8449	0,949	7,340	0,9999
	35	169,491	0,0523	0,9247	1,044	8,204	0,999
	45	83,33	$5,2 \times 10^{-3}$	0,7946	0,905	2,685	0,9976
P	25	400	0,0173	0,8747	0,9636	7,071	0,9998
	35	263,158	0,0236	0,8864	0,966	6,515	0,9996
	45	105,263	0,0534	0,8106	0,924	6,288	0,9971
T	25	116,28	$9,2 \times 10^{-3}$	0,8879	0,966	12,109	0,9982
	35	48,07	0,0976	0,8988	0,8605	5,789	0,9916
	45	20,040	0,222	0,9195	0,713	7,057	0,9954

Tablo 3

CT, CT/MMT ve MMT nin farklı adsorbentlerle MY boyar maddesini adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Referans
Chitosan ionic liquid beads	8.07	Naseeruteen vd., (2018)
cross-linked chitosan–poly(acrylic acid)–bentonite	454.55	Yildirim vd., 2020
chitosan-coated montmorillonite	400.00	Altıntig vd., 2022
Montmorillonite	238,07	Altıntig vd., 2022
Activated carbon	26,19	Arivoli vd., 2008
Metal oxide nanoparticles (ZnO)	310,50	Kumar vd., 2013
Cellulose modified with maleic anhydride (CMA)	370	Zhou vd.,
rattan sawdust	62.7	Hameed ve El-Khaiary 2008
Bentonite	178.6	Bulut vd., 2008
Natural red clay	84,75	Sevim vd., 2019
CS/graphene oxide	1,6 mmol/g	Yan vd., 2016
chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite	111	Minisy vd., 2021
Safi raw clay	156,43	Elmoubarki vd., 2015
Safi decanted clay	176,37	Elmoubarki vd., 2015
Berrechid raw clay	86,55	Elmoubarki vd., 2015
Berrechid decanted clay	109,82	Elmoubarki vd., 2015
Kitosan (K)	120,48	Bu çalışma
CT/MMT (%1) (L)	92,59	Bu çalışma
CT/MMT (%5) (M)	181,818	Bu çalışma
CT/MMT (%10) (N)	200	Bu çalışma
CT/MMT (%15) (O)	243,90	Bu çalışma
CT/MMT (%20) (P)	400	Bu çalışma
MMT (T)	116,28	Bu çalışma

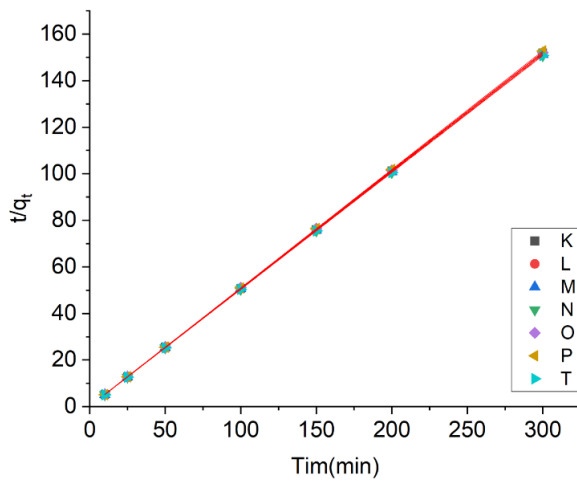
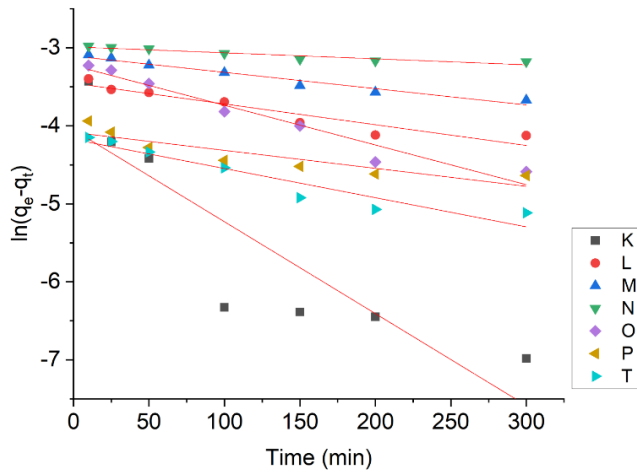
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorbanların adsorpsiyon dinamiklerini karakterize etmede temel bir rol oynamaktadır. Boya moleküllerinin ekstraksiyon kinetiğini incelemek için birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik gibi çeşitli adsorpsiyon kinetik modelleri incelenmektedir. Kinetik sürecin uygunluğu, kimyasal bir adsorpsiyon mekanizmasının, korelasyon katsayısı değerlerinin 1'e en yakın olduğu durumlarda gösterildiğini belirtir (Hien vd., 2020).

Sonuçlara göre (Tablo 4), tüm gruplarda, adsorpsiyon sürecinin ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyon sürecinin daha çok kimyasal adsorpsiyon mekanizması ile kontrol edildiğini göstermektedir. CT'nin MMT ile kompozit oluşturması sonucunda, yüzey alanı artmış ve bunun sonucunda da daha fazla adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. P grubundaki k_2 değerinin (12,581 g/mgmin) en yüksek olması, MY boyar maddesinin en hızlı bir şekilde adsorplandığını ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının bu grupta daha baskın olduğunu gösterir ki, zaten zamana bağlı olarak çizilen q_t değerlerinin grafiği (Şekil 3) bunu doğrulamaktadır. Ancak, P grubundaki bu yüksek k_2 değeri, bu kompozitin çok hızlı bir adsorpsiyon süreci gösterdiğini ve belki de bu hızın daha büyük bir kapasite sağlamak yerine yüzeyde doygunluğa hızla ulaşmasına neden olabileceğini ve bundan dolayı da düşük bir q_2 değerine sahip olduğunu (1,241 mg/g) gösterebilir. k_1 değerinin en düşük olduğu grup ise, N grubudur ($k_1= 0,2667$). Bu sonuç, birinci derece kinetik modelin en az etkili olduğu grubun N grubu olduğunu göstermektedir. CT/MMT kompozitlerinin ise, genel anlamda saf kitosan (CT) ve saf kilden (MMT) daha iyi performans sergilediği görülmektedir. N grubunun en yüksek, T grubunun ise en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. L, M ve N gruplarında kendi içlerinde adsorpsiyon kapasitesi artarken, O ve P gruplarında azalma gözlenmiştir. Kompozitler, saf bileşenlere göre genel olarak daha üstün performans göstermelerine rağmen, bu bileşenlerin oranlarına dikkat edilmesi gerekmektedir. Langmuir izoterm modelinde en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan grup P grubu iken, Pseudo ikinci derece kinetik modeline göre de N grubunun olması da, izoterm modellerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Langmuir izoterm modeli, adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını varsaymaktadır. Bu nedenle, Langmuir izoterm modeline göre, P grubunda adsorplama kapasitesi en yüksek çıkmış olabilir. Ancak, CT/MMT kompozitlerinde, yüzeyde pek çok

etkileşim olmaktadır. Bu nedenle de, Pseudo ikinci derece kinetik modeline göre de en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan grup N grubudur. Bununla birlikte, Langmuir izoterm modeli, yüzeyin homojen olduğu varsayımına dayanırken, kinetik izotermeler yüzey heterojenliğini daha iyi yansıtabilmektedir. P ve N gruplarının farklı izoterm modellerinde farklı sonuçlar göstermesi, bu grupların yüzey özellikleri ile ilgili de olabilmektedir. P grubu, daha homojen yüzey özelliklerine sahipken (Şekil 9) N grubu da daha hızlı bir kinetik sürece sahip olabilir.

R_1^2 ve R_2^2 değerlerinin birbirine yakın olması (M ve N’de), adsorbanın hem fiziksel hem de kimyasal bağlanma mekanizmalarına katkıda bulunabileceğini göstermektedir. Bu, adsorpsiyon sürecinin başlangıçta fiziksel adsorpsiyonu içerdiğini ve sonrasında kimyasal adsorpsiyona geçiş yapabileceğini veya her iki mekanizmanın da eşzamanlı olarak etkili olabileceğini göstermektedir.



Şekil 14. Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modelleri

Tablo 4

Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetic sabitleri

Biyokütle	Pseudo birinci derece kinetic model			Pseudo ikinci derece kinetic model		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/min) $\times 10^{-5}$	R_1^2	q_2 (mgg')	k_2 (g/mgmin)	R_2^2
K	0,0174	3,927	0,78526	1,977	2,536	1
L	0,0316	0,887	0,89851	1,983	1,939	1
M	0,0448	0,697	0,95907	1,986	1,502	1
N	0,0504	0,2667	0,88775	1,991	3,388	1
O	0,0397	1,697	0,94956	1,975	1,081	1
P	0,0168	0,767	0,80168	1,241	12,581	1
T	0,0154	1,247	0,9034	1,991	3,345	1

4.6. Geri Alım Denemeleri

Desorpsiyon çalışmaları için, 0,05 g CT, MMT ve CT/MMT kompozitleri 10 ppm'lik 10 mL MY boyar madde çözeltilerine ilave edilerek oda sıcaklığında 30 dakika süre ile çalkalanmıştır. Adsorbe olmuş MY boyar maddeleri, 10 mL hacminde farklı çözeltiler kullanılarak (0,5 M HNO₃, 0,5 M HCl, 0,5 M NaOH ve etanol) desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi farklı zaman aralıklarında (10, 20 ve 30 dakika) yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası ve desorpsiyon sonrası boyar madde derişimleri bulunarak % geri alım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 5'te gösterilmiştir. Tablo 5'e göre, en yüksek geri alım, K grubunda 30 dakikada etanol ile (% 28,35), L grubunda 30 dakikada etanol ile (% 51,45), M grubunda 30 dakikada 0,5 M HCl ile (% 58,68), N grubunda 30 dakikada hem 0,5 M HCl (%99,64) hem de 0,5 M HNO₃ ile (% 99,12) gerçekleşmiştir. N grubunda, 0,5 M HCl ve 0,5 M HNO₃ ile ilk 10 dakikada bile %90'ın üzerinde geri alım gerçekleşmiştir. O grubunda da ilk 10 dakikada hem 0,5 M HCl hem de 0,5 M HNO₃ ile %95'in üzerinde geri alım saptanmıştır. Etanol ile ise 30 dakikada %99,89'a ulaşmıştır. P grubunda da, en iyi geri

alımlar 0,5 M HCl ve 0,5 M HNO₃ ile gerçekleşmiştir (%99). T grubunda da 0,5 M HCl dışında geri alım yüzdeleri %95'in üzerindedir. MMT (T grubu) nin pH değişiminden pek etkilenmemesi nedeni ile hem asidik hem de bazik çözeltiler ile geri alım yüzdesi fazladır. Sonuç olarak baktığımızda, K, L ve M grupları dışında % 95 'in üzerinde bir geri alım sağlanmıştır.

Tablo 5

Farklı geri alım sürelerinde ve farklı eluent çözeltileri ile elde edilen % geri alım oranlar

Biyokütle	Eluent	Geri alım süresi (dak.)	% Geri alım	Biyokütle	Eluent	Geri alım süresi (dak.)	% Geri alım
K	0.5 M HCl	10	7,85	O	0.5 M HCl	10	98,29
		20	9,70			20	99,08
		30	10,87			30	99,06
	0.5 M HNO ₃	10	8,23		0.5 M HNO ₃	10	95,99
		20	9,49			20	98,80
		30	9,93			30	99,49
	0.5 M NaOH	10	9,02		0.5 M NaOH	10	5,90
		20	12,73			20	8,01
		30	15,24			30	10,75
	Ethanol	10	24,97		Ethanol	10	80,44
		20	26,64			20	90,39
		30	28,35			30	99,89
L	0.5 M HCl	10	7,66	P	0.5 M HCl	10	87,27
		20	8,57			20	98,017
		30	9,43			30	99,90
	0.5 M HNO ₃	10	7,28		0.5 M HNO ₃	10	85,93
		20	7,70			20	93,47
		30	8,67			30	99,76
	0.5 M NaOH	10	11,12		0.5 M NaOH	10	12,02
		20	16,18			20	12,99
		30	17,10			30	13,29

Tablo 5'in devamı

	Ethanol	10	11,53		Ethanol	10	11,198
		20	27,67			20	14,45
		30	51,45			30	16,65
M	0.5 M HCl	10	20,69	T	0.5 M HCl	10	12,54
		20	22,81			20	14,19
		30	58,68			30	22,32
	0.5 M HNO ₃	10	29,99		0.5 M HNO ₃	10	97,73
		20	30,60			20	98,014
		30	47,16			30	98,58
	0.5 M NaOH	10	8,53		0.5 M NaOH	10	93,51
		20	9,12			20	95,12
		30	9,48			30	98,47
	Ethanol	10	8,47		Ethanol	10	84,73
		20	9,25			20	95,56
		30	9,55			30	98,23
N	0.5 M HCl	10	94,44				
		20	97,47				
		30	99,64				
	0.5 M HNO ₃	10	95,41				
		20	97,06				
		30	99,12				
	0.5 M NaOH	10	13,82				
		20	14,65				
		30	15,14				
	Ethanol	10	21,07				
		20	25,94				
		30	35,42				

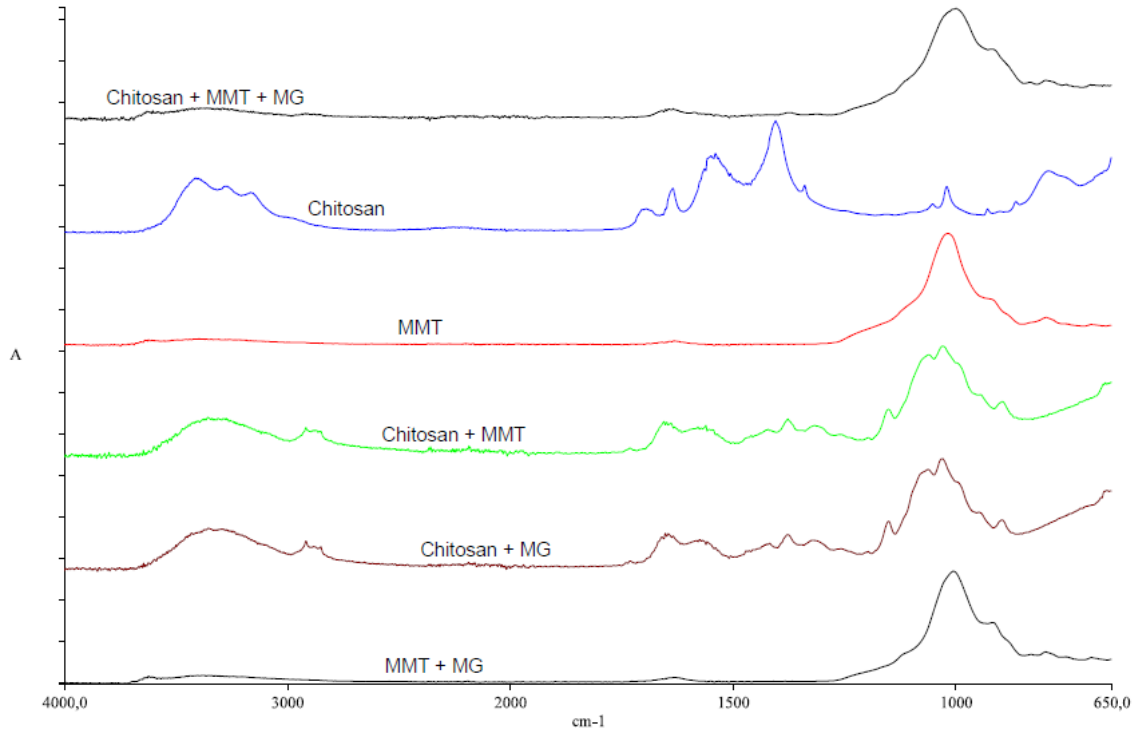
4.7. Biyomasın Karakterizasyonu

4.7.1. FTIR Analizi

Biyomasın karakterizasyonunda en yaygın olarak kullanılan analiz FTIR analizidir. Çünkü bu yöntemlerle adsorban ve adsorbe edilen malzeme arasındaki etkileşimi anlaşılmaktadır. Kitosanın boyar madde adsorpsiyonu öncesi spektrumunda (Şekil 8) görülen 3412 cm^{-1} 'deki pik, N-H ve O-H gerilme titreşimlerini ve hidrojen bağlarını, 3285 cm^{-1} 'deki pik ise C-H gerilmesini göstermektedir. 1653 cm^{-1} 'deki pik ise, amiderdeki C=O gerilme titreşimlerine işaret eder. 1538 cm^{-1} 'deki pik C-N gerilme titreşimine aittir (Nghah ve Fatinathan, 2008). 1338 cm^{-1} 'deki pik, HC-OH bükülme titreşimi ile ilgilidir (Kusmono vd., 2019). 1019 cm^{-1} 'deki güçlü bant ise C-O gerilme titreşimlerine ait olmakla birlikte, kitosanın polisakkarit yapısını göstermektedir (De Vasconcelos vd., 2006). 927 cm^{-1} 'deki pik, C-O-C bağlarının varlığını, 864 cm^{-1} 'deki pik ise kitosandaki H-C-H bağlarını göstermektedir. MMT'nin boyar madde adsorpsiyonu öncesi spektrumda görülen 3394 cm^{-1} 'deki pik, kil yüzeyindeki Si-O-Al ile sudaki zayıf O-H titreşimi ile ilgilidir. 1017 cm^{-1} 'deki pik Si-O titreşimi ile ilgilidir. 796 cm^{-1} 'deki pik ise, oktahedral (Si-O-Si) bağlanması ile ilgilidir (Altıntığ vd., 2022). CT/MMT kompozitinde görülen 3353 cm^{-1} 'deki pik, OH ve NH bağları ile ilgilidir (Bahrudin vd., 2020). 2917 cm^{-1} 'deki pik CH gerilmesine aittir. 1654 cm^{-1} 'deki pik amide I ve amide II deki C=O ve 1057 cm^{-1} 'deki pik, C-N titreşimlerine aittir. Benzer pikler diğer çalışmalarda da görülmektedir (Nghah vd., 2008, Altıntığ vd., 2022, Bahrudin vd., 2020). MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonrasında, kitosanda görülen 3352 cm^{-1} 'deki pik, MY deki aromatik halkadan kaynaklanmaktadır. 2918 cm^{-1} 'deki pik ise, C-H gerilmesine, 1644 ve 1377 cm^{-1} 'deki pikler ise, MY ile kitosan arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. MMT'ye MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonrasında görülen 3625 cm^{-1} 'deki pik, O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1631 cm^{-1} 'deki pik ise, MY'deki C=N gerilmesinden kaynaklanmaktadır. CT/MMT kompozitlerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu sonrasında görülen 3376 cm^{-1} 'deki geniş bant, hem kitosanın OH ve NH grupları hem de MMT'nin OH grupları ile MY'nin etkileşimlerinin bir kombinasyonunu gösterir. Genişleme veya kayma, bu üç bileşiğin kompleks etkileşimlerini yansıtmaktadır. 1634 cm^{-1} 'deki Amide I bandı, kitosan ve MMT'nin MY ile etkileşiminden dolayı önemli değişiklikler gösterebilir. Bu, C=O ve C-N titreşimlerinde yeni kimyasal bağların oluştuğunu gösterebilmektedir. 1001 cm^{-1} 'deki ise, MMT'deki silikat gruplarının titreşimleri ile ilgilidir. Bu sonuçlar, CT ile MMT'nin

etkileşmesinin, -NH, -OH, C=O ve C-O bağlarında gerçekleştiğini göstermektedir. CT/MMT kompozitlerine MY boyar maddesinin bağlanması ise, daha çok OH bağından kaynaklanmaktadır.

CT ile MMT'nin birbirleriyle etkileşime girerek yapısal modifikasyonlar oluşturmuş ve MY boyar maddesinin bu yapıların üzerine yüklenerek yeni özellikler kazandığı saptanmıştır. CT- MY boyar maddesinin bu yapılarla etkileşimi hem kitosan hem de MMT'nin yüzey kimyasını değiştirir, bu da spektrumda görülen yer değiştirmelere ve bant genişlemelerine yol açmaktadır. Sonuç olarak, FTIR spektrumlarında farklı bileşenlerin birleşimi ile ortaya çıkan etkileşimler ve bunların fonksiyonel gruplar üzerindeki etkileri açıkça gözlemlenebilir. Benzer sonuçlar Bahrudin vd., (2020), Ngah vd., (2008), Kumirska vd., (2010), Kurczewska vd., (2022) yaptıkları çalışmalar ile örtüşmektedir.



Şekil 15. CT, MMT ve CT/MMT kompozitlerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR görüntüleri

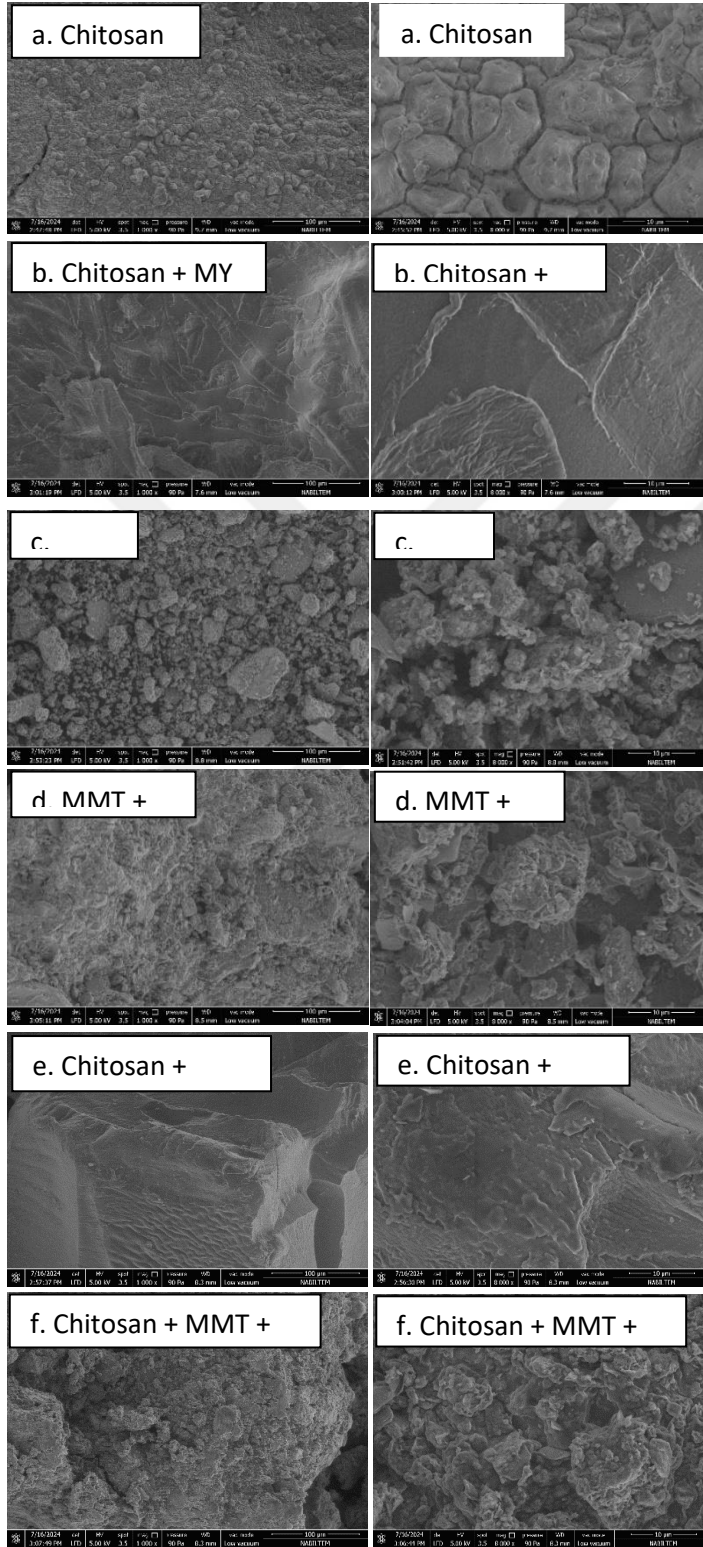
4.7.2. SEM Analizi

Kitosan kompozitinin boyar madde adsorpsiyon sonrası yüzeylerinde meydana gelen değişikliğin gözlenebilmesi için örneklere SEM analizi uygulanmış ve Şekil 16 da gösterilmiştir. Saf kitosanın yüzeyi pürüzlü ve heterojen görünürken, boya adsorpsiyonundan sonra yüzey daha homojen hale gelmiştir. Kitosan yüzeyinin pürüzlü olması yüksek bir yüzey alanı sağlayarak daha fazla boyar maddenin adsorplanmasını sağlamaktadır (Şekil 9a). Boya adsorpsiyonundan sonra, kitosanın yüzeyine boya moleküllerinin bağlanması sonrasında, yüzey daha homojen ve kompakt bir görünüme sahip olmuştur. Yüzey düzensizlikleri azalırken, daha büyük ve belirgin yapılar oluşmuş ve bu da boya parçacıklarının kitosan matrisine entegre olduğunu göstermiştir. Boya yüklü yüzeyin kompakt yapısı, boya parçacıklarının düzgün bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Boyar madde adsorpsiyonu sırasında yüzeyin pürüzlü ve düzensiz bir yapıdan daha homojen ve kompakt bir yapıya dönüşmesi, boya moleküllerinin etkili bir şekilde bağlandığını belirlemiştir (Şekil 9.b).

MMT'nin saf halinde yüzeyin oldukça pürüzlü ve parçacıkların birbirinden daha ayrıık olduğu görülmektedir. Yüzeydeki yapıların, parça büyüklüklerinin farklı boyutlarda olduğu saptanmıştır (Şekil 9.c). MMT'ye MY yüklemesi sonrası MMT yüzeyinin, daha yoğun ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Parçacıklar arasındaki boşluklar azalmış ve yapılar daha çok birbirine yaklaşmıştır. MY yüklemesi, yüzeydeki yapıları bir araya getirerek daha kompakt daha yoğun bir yapı oluşturmuştur. Bu da, MY 'nin MMT yüzeyine etkili bir şekilde yüklendiğini ve yüzeyde fiziksel bir bütünlük sağladığını göstermektedir. MY 'nin yüklenmesi, MMT'nin daha pürüzsüz, birleşik ve sıkı bir yapıya kavuşmasına neden olmuştur (Şekil 9.d).

Kitosana MMT ilavesi sonrası ise, kitosanın yüzey morfolojisi önemli ölçüde değişmiştir. Yüzeydeki çatlaklar ve pürüzler daha az belirgin hale gelmiş ve yüzey daha homojen bir yapıya kavuşmuş. MMT, kitosan yüzeyinde bir dolgu maddesi gibi davranmış ve yüzeydeki boşlukları doldurarak daha düzgün bir yapı oluşturmuştur. Bu durum, kitosan ve MMT'nin başarılı bir şekilde birleştirildiğini ve MMT'nin kitosan yüzeyinde yapısal bütünlüğü artırdığını göstermektedir (Şekil 9.e). Kitosan/ MMT kompozitesine MY boyar maddesi bağlandığında ise, yüzeydeki pürüzlülük ve yoğunluk, önceki yapılarla

karşılaştırıldığında daha belirginleşmiştir. Bu yapı hem polimer hem kil hem de boyar madde içeriğinin etkisiyle oldukça karmaşık ve yoğun bir yüzey oluşturmuştur (Şekil 9.f).



Şekil 16. Kitosan, MMT ve kitosan + MMT kompozitlerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu çalışmada, kitosanın, montmorillonitin ve farklı oranlardaki kitosan/montmorillonit kompozitlerinin sulu çözeltide bulunan malahit yeşili boyar maddesinin giderimi üzerindeki verimlilikleri incelenmiş ve maksimum adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte pH, süre, boyar madde çözeltisinin derişim özellikleri ve sıcaklık gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiş ve maksimum adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler, FTIR ve SEM analizleri ile desteklenmiştir. Yapılan analizlerden pH değişiminin etkisi incelendiğinde, her bir grubun %80'in üzerinde adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmekle birlikte, kitosan/montmorillonit kompozitlerinin olduğu grupların % tutunmalarının daha fazla olduğu saptanmıştır. Süre denemelerine bakıldığında ise, MY 'nin adsorplanmasının her grupta da çok hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan izoterm çalışmalarında ise, sıcaklığın artması ile adsorplama kapasitelerinin azaldığı, yani olayın egzotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek adsorplama kapasiteleri (25 °C'de) K grubu için 120 mg/g, L grubu için 92 mg/g, M grubu için 181 mg/g, N grubu için 200 mg/g, O grubu için 234 mg/g, P grubu için 400 mg/g, T grubu için 116 mg/g olduğu bulunmuştur. Kitosana montmorillonit bağlaması sonrasında oluşturulan kitosan/montmorillonit kompozitlerinin adsorplama kapasitelerinin kitosana ya da montmorillonitte göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu kompozitlerde kitosan miktarı arttıkça adsorplama kapasitelerinin de arttığı belirlenmiştir. Pseudo-ikinci derece modelinin, MY boyar maddesinin adsorpsiyon süreçlerini daha iyi açıkladığı saptanmıştır. Bu durum, MY 'nin daha hızlı ve etkili bir şekilde adsorbe olduğunu, göstermektedir. Desorpsiyon çalışmalarında, K, L ve M grubu dışında, özellikle HCl ve HNO₃ ile %95'in üzerinde geri alım gerçekleşmiştir. Yapılan FTIR analizlerinde ise, kitosan ile montmorillonitin etkileşmesinin, -NH, -OH, C=O ve C-O bağlarında gerçekleştiği, kitosan/montmorillonit kompozitlerine MY boyar maddesinin bağlanması ise, daha çok OH bağından kaynaklandığı görülmüştür. SEM analizlerinde ise, kitosana montmorillonitin bağlanması sonucunda, yüzeydeki çatlaklar ve pürüzler azalmış, yapı daha homojen bir görünüme ulaşmış, boyar madde bağlanması sonrasında ise yüzeyde daha çok pürüzlü bölgelerin görüldüğü saptanmıştır.

Sonuç olarak, kitosana montmorillonit bağlanarak kompozit oluşturulması, malahit yeşili boyar maddesinin adsorplanma miktarını arttırmış ve sucul ortamda bulunan malahit yeşili boyar maddesinin etkin bir şekilde giderilmesi konusunda potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen bulgular, kitosan/montmorillonit kompozitlerinin malahit yeşili boyar maddesinin gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak bu çalışmanın daha da geliştirilmesine yönelik olarak aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

Farklı boyar maddelerle karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilir. Özellikle katyonik, anyonik ve nötr karakterli farklı boyar maddeler kullanılarak kompozitlerin seçici adsorpsiyon kapasiteleri belirlenebilir.

Adsorbanın yeniden kullanılabilirliği üzerine döngüsel çalışmalar yapılabilir. Böylece kompozit malzemenin sürdürülebilirliği ve uzun vadeli verimliliği değerlendirilebilir.

Kompozitlerin yapısal kararlılığına ilişkin çalışmalar genişletilebilir. Farklı pH, sıcaklık ve iyonik ortamlar altında malzemenin stabilitesi test edilebilir.

Gerçek atıksu örneklerinde uygulama yapılabilir. Tekstil veya boya sanayisine ait gerçek atıksular kullanılarak, geliştirilen kompozitin pratikteki etkinliği değerlendirilebilir.

BET analizleri ile yüzey alanı ve gözenek yapısı belirlenebilir. Böylece adsorpsiyon kapasitesine doğrudan etki eden fiziksel parametreler ortaya konabilir.

Hazırlama sürecinde yeşil kimya yaklaşımı benimsenebilir. Kompozit üretiminde çevreye duyarlı ve sürdürülebilir yöntemler tercih edilerek çevresel etki azaltılabilir.

Farklı kil türleri ile kıyaslamalı çalışmalar yapılabilir. Montmorillonit dışında bentonit veya kaolinit gibi kil mineralleri ile hazırlanan kompozitlerin adsorpsiyon performansları karşılaştırılabilir.

Matematiksel modelleme ve simülasyon çalışmaları yapılabilir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon süreci yazılımlar aracılığıyla modellenebilir.

Kompozitlerin mikrobiyal etkileri araştırılabilir. Özellikle antibakteriyel özellik gösterip göstermedikleri test edilerek su arıtımında çok yönlü kullanım potansiyeli değerlendirilebilir.

Çalışmanın bulguları, kitosan/montmorillonit kompozitlerinin çevre dostu ve etkili bir adsorban malzeme olarak kullanılabilmesine işaret etmektedir. Gelecek çalışmalarda yukarıda belirtilen önerilerin dikkate alınması, hem akademik hem de uygulamalı bilimsel katkının artırılmasına olanak sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- Ahmad, R., ve Kumar, R. (2010). "Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste". *Journal Of Environmental Management*, 91(4), 1032-1038.
- Ai, L., Zhou, Y., ve Jiang, J. (2011). "Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance". *Desalination*, 266(1-3), 72-77.
- Altınışık, T. A., ve Yurdakoç, K. (2018). "Adsorption of remazol blue (Rb) onto the chitosan/SEP biocomposite from aqueous solution". *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(58), 286-298.
- Altıntığ, E., Ates, A., Angın, D., Topal, Z., ve Aydemir, Z. (2022). "Kinetic, equilibrium, adsorption mechanisms of RBBR and MG dyes on chitosan-coated montmorillonite with an ecofriendly approach". *Chemical Engineering Research and Design*, 188, 287-300.
- Anjum, A., Seth, C. K., ve Datta, M. (2013). "Removal of As³⁺ using chitosan–montmorillonite composite: sorptive equilibrium and kinetics". *Adsorption Science & Technology*, 31(4), 303-323.
- Aramesh, N., Bagheri, R. A. ve Bilal, M. (2021). "Chitosan based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms". *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 399-422.
- Aras, G. (2007). Uranyumun Aktifleştirilmiş Kil Tarafından Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arivoli S., Sundaravadivelu M., ve Elango K.P. (2008). "Removal of basic and acidic dyes from aqueous solution by adsorption on a low cost activated carbon: kinetic and thermodynamic study". *Indian Journal of Chemical Technology*, 15:130 (2008).
- Arumugam, T. K., Krishnamoorthy, P., Rajagopalan, N. R., Nanthini, S., ve Vasudevan, D. (2019). "Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite". *International journal of biological macromolecules*, 128, 655-664.

- Ayalew, A.A., Aragaw, T. A. (2020). “Utilization of treated coffee husk as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue”. *Adsorption Science & Technology*, 38(5–6): 205–222 .
- Bahrudin, N. N., Nawi, M. A., Jawad, A. H., ve Sabar, S. (2020). “Adsorption characteristics and mechanistic study of immobilized chitosan-montmorillonite composite for methyl orange removal”. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1901-1913.
- Balcı, A. (2018). Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu / The adsorption of astrazon red and astrazon blue onto commercial activated carbon and optimization of adsorption process. YL Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., ve Sivanesan, S. (2006). “Adsorption of acid dye onto organobentonite”. *Journal Of Hazardous Materials*, 128(2-3), 138-144.
- Bayram, H., Dörtbudak, Z., Fişekçi Evyapan, B. F., Kargin, M., ve Bülbül, B. (2006). “Hava kirliliğinin insan sağlığına etkileri, dünyada, ülkemizde ve bölgemizde hava kirliliği sorunu” paneli ardından. *Dicle Tıp Dergisi*.
- Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y., ve Yurdakoç, K. (2008). “Sorption of malachite green on chitosan bead”. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 254-261.
- Belibağlı, P., ve Uysal, Y. (2020). “Atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatitler ile sulardan malahit yeşil giderimi”. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3), 141-152.
- Berber-Villamar, N. K., Netzahuatl-Muñoz, A. R., Morales-Barrera, L., Chávez-Camarillo, G. M., Flores-Ortiz, C. M., ve Cristiani-Urbina, E. (2018). “Corn cob as an effective, eco-friendly, and economic biosorbent for removing the azo dye Direct Yellow 27 from aqueous solutions”. *PLoS One*, 13(4).
- Buminoğlu, Z.C (2014). “Preparation Of Color Removing Chitosan Composites And Assessments On Adsorption Kinetics. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., ve Susan, A. B. H. (2022). “Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 342-379.
- Chen, W., Duan, L., ve Zhu, D. (2007). “Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes”. *Environmental science & technology*, 41(24), 8295-8300.
- Çankaya, N., ve Sökmen, Ö. (2016). “Kitosan-kil biyonanokompozitleri”. *Politeknik Dergisi*, 19(3), 283-295.
- Çankaya, N., ve Sökmen, Ö. (2017). “Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri”. *Politeknik dergisi*, 20(3), 663-673.
- Doğar, Ç., Gürses, A., Açıkyıldız, M., ve Özkan, E. (2010). “Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. Colloids and Surfaces”. *Biointerfaces* 76, 279-285.
- El-Kousy, S. M., El-Shorbagy, H. G., ve Abd El-Ghaffar, M. A. (2020). “Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions”. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123236.
- Eren, Z., ve Acar, F. N. (2004). “Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi”. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 253-258.
- Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Lu, F., ve Qiu, H. (2012). “Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue”. *Bioresource technology*, 114, 703-706.
- Fırat B. (2007). Atık sulardan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Freundlich, H. (1906). “Over the adsorption in solution”. *The Journal of Physical Chemistry*, 57:385.
- Gönüler, M. (2012). Atık Su Yönetimi ve Toprak Kirliliği Mevzuatı ve Uygulamaları. Mardin İl Müdürlüğü Çed-Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, S3.
- Göze, M., ve Khakimjanov, Y. (2013). Nilpotent Lie Algebras (Vol. 361). Springer Science & Business Media.

- Gupta, V. K., ve Ali, I. (2008). "Removal of endosulfan and methoxychlor from water on carbon slurry". *Environ. Sci. Technol.* 42(3): 766-770.
- Gürten, İ. I. (2008). Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. L., ve Latiff, K. N. A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments* 75(1): 143-149.
- Hien, N.T., Huong Nguyen, L., Tap Van, H., Dong Nguyen, T., Vien Nguyen, T.H., Huyen Chu, T.H., Vinh Nguyen, T., Tuyen Trinh, V., Hoa Vu, X. ve Hama Aziz, K.H. (2020). Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. *Separation and Purification Technology*, 233.
- Ho, Y. S., ve McKay, G. (2003). "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents". *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.
- Kavci, E. (2021). Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism. *Chemical Engineering Communications*, 208(3), 318-327.
- Khattari, S. D., ve Singh, M. K. (2009). "Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption". *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1089-1094.
- Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., ve Derriche, Z. (2007). "Adsorption study of an industrial dye by an organic clay". *Adsorption*, 13(2), 149-158.
- Kızıloğlu Algan, F. T., ve Bilen, S. (2005). "Toprak kirlenmesi ve biyolojik çevre". *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 36 (1), 83-88.
- Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., ve Jiratumnukul, N. (2010). "Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120". *Applied Clay Science*, 48(1-2), 87-91.

- Kumar KY, Muralidhara HB, Nayaka, Balasubramanyam, J., Hanumanthappa, H. (2013). “Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution”. *Powder Technol* 246:125–136.
- Kurczewska, J. (2022). “Chitosan-montmorillonite hydrogel beads for effective dye adsorption”. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102928.
- Kusmono, I.A. (2019). Water sorption, antimicrobial activity and thermal and mechanical properties of chitosan.clay. glycerol nanocomposite films. *Heliyon* 5.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Vassiliou, A. A., ve Lazaridis, N. K. (2011). “Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan”. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 577-585.
- Lagergren, S. (1898). “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24(4): 1–39.
- Langmuir I. (1918). “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1403.
- McKay, G. ve Ho YS. (1999). “Pseudo-second order model for sorption processes”. *Process Biochemistry*. 34(5): 451–465.
- Minisy, I. M., Salahuddin, N. A., ve Ayad, M. M. (2021). “Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite”. *Applied Clay Science*, 203, 105993.
- Naseeruteen, F., Abdul Hamid, N.S., Mohd Suah, F.B., Wan Ngah, W.S. ve Shimal Mehamod, F. (2018). “Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads”. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107: 1270-1277.
- Ngah, W.S., Fatinathan, S., (2008). “Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, Chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads”. *Chemical Engineering Journal*, 143 (1–3): 62–72.

- Nitayaphat, W., Jintakosol, T. (2015). "Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads". *Journal of Cleaner Production*, 87: 850-855.
- Ozudogru, Y. (2017). "Metilen mavisinin modifiye edilmiş *Cystoseira barbata* (Stackhouse) *C. agardh* kullanılarak biyosorpsiyonu". *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18 (2): 81-87.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., ve Ahmad, A. (2010). "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review". *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- Sarıkaya Y. (2003) *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi: Ankara.
- Sirajudheen S., Chettithodi Poovathumkuzhi, N., Vigneshwaran, S., Meethale Chelaveetil, B., Meenakshi, S. (2021). Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review. *Carbohydrate Polymers*, 273:1-40.
- Tsai, W. T., ve Chen, H. R. (2010). "Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass". *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 844-849.
- Yan, H., Yang, H., Li, A., ve Cheng, R. (2016). "pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water". *Chemical Engineering Journal*, 284: 1397-1405 .
- Yıldız, A. (2014). Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu. YL Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Yuan, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, R., Ge, F., He, H. (2010). "Removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles". *Journal of hazardous materials*, 173(1-3): 614-621.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., ve He, H. (2016). "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review". *Applied Clay Science*, 123: 239-258