

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN KAPLI ZEOLİT İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Onur KABADAYI**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ**

**Temmuz 2018**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN KAPLI ZEOLİT İLE SULU  
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur KABADAYI

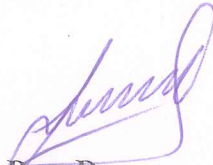
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 11.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.  
Hüseyin ALTUNDAĞ  
Jüri Başkanı



Doç. Dr.  
Esra ALTINTIĞ  
Üye



Doç. Dr.  
Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ  
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Onur Kabadayı

11.07.2018



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü Başkanı Prof. Dr. Abdil Özdemir'e, kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında kendi çalışmalarından fedakarlık ederek benden desteğini esirgemeyen Talha AKKUŐ ve Özge ÖZTEN'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen, varlıklarını daima arkamda hissettiğim, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme en içten şükranlarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
BÖLÜM 3.	
ZEOLİT VE KİTOSAN .....	5
3.1. Zeolit Tanımı ve Özellikleri .....	5
3.2. Doğal Zeolitler .....	7
3.2.1. Klinoptilolit .....	8
3.3. Modifiye Zeolitler .....	10
3.4. Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları ve Adsorpsiyon Alanında Başlıca Kullanımları .....	11
3.4.1. Çevre kirliliğinin kontrolünde.....	11
3.4.2. Enerji sektöründe.....	12
3.4.3. Tarım ve hayvancılık sektörlerinde .....	13
3.4.4. Maden ve metal sektöründe.....	13
3.4.5. Diğer kullanım alanları.....	14

3.4.6. Zeolitlerin adsorpsiyon alanında başlıca kullanımları .....	14
3.5. Kitosan .....	14
3.5.1. Kitosanın özellikleri ve kullanım alanları .....	16
3.5.2. Kitosanın adsorpsiyon alanında kullanımı .....	17
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>BOYA VE ADSORPSİYON .....</b>	<b>18</b>
4.1. Boyalar .....	18
4.2. Tekstil Boyaları ve Tekstil Boyalarının Çevreye Etkileri.....	19
4.2.1. Toprak kirliliği.....	20
4.2.2. Hava kirliliği .....	20
4.2.3. Su kirliliği.....	21
4.3. Tekstil Atık Suları Arıtımı Önemi ve Kullanılan Arıtım Yöntemleri ....	21
4.3.1. Atık su arıtımında biyolojik yöntemler .....	21
4.3.2. Atık su arıtımında fiziksel-kimyasal yöntemler .....	22
4.4. Adsorpsiyon.....	22
4.4.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	22
4.4.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	23
4.4.3. Adsorpsiyon izotermi .....	23
4.4.3.1. Langmuir izotermi .....	24
4.4.3.2. Freundlich izotermi.....	24
4.4.3.3. BET adsorpsiyon izotermi .....	25
4.4.4. Adsorpsiyon kinetiği .....	25
4.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği .....	26
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>28</b>
5.1. Hammadde ve Hazırlanması .....	28
5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	28
5.3. Kullanılan Boyar Madde .....	28
5.4. Kullanılan Cihazlar .....	29
5.5. Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması .....	30
5.6. Adsorpsiyon Deneyleri .....	30

5.7. Adsorpsiyon Metodu .....	30
5.8. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	31
5.9. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	31
5.10. Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	32
5.11. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	32
5.12. Desorpsiyon Çalışmaları .....	32

## BÖLÜM 6.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME .....	34
6.1. XRD Sonuçları .....	34
6.2. FTIR Analizi.....	37
6.3. SEM Sonuçları .....	39
6.4. BET Yüzey Alanı Sonuçları .....	42
6.5. Metil Viyolet Adsorpsiyonu Sonuçları .....	43
6.5.1. pH' ın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	43
6.5.2. KKK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	44
6.5.3. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	45
6.5.3.1. Adsorpsiyon kinetiği .....	46
6.5.4. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi ve termodinamiği ...	48
6.6. Adsorpsiyon İzotermi .....	50
6.7. Desorpsiyon.....	57

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR .....	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece (Celsius)
g	: Gram
FT-IR	: Furier infrared spektroskopisi
Uv-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
KKK	: Kitosan kaplı klinoptilonit
MV	: Metil Violet
mL	: Mililitre
M	: Molarite
cc	: Santimetreküp
K	: Kelvin
L	: Litre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Å	: Angstrom
cm <sup>3</sup>	: Santimetreküp
β	: Beta
dk	: Dakika
nm	: Nanometre
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçüm cihazı
MΩ	: Mega Ohm
XRD	: X-Işını Difraktometresi
θ	: Teta

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. SiO <sub>4</sub> 'ün tetrahedral yapısı .....	6
Şekil 3.2. Zeolitlerin genel gözenek boyutları .....	8
Şekil 3.3. Kitinin kimyasal yapısı .....	15
Şekil 3.4. Kitosanın kimyasal yapısı .....	15
Şekil 3.5. Deniz canlıları kabuğundan kitin eldesi.....	16
Şekil 4.1. Tekstil boyalarının çevreye verdikleri etkiler.....	20
Şekil 5.1. Metil violet için kalibrasyon eğrisi (579nm) .....	29
Şekil 5.2. Metil violetin yapısı .....	29
Şekil 6.1. Klinoptilonit XRD spektrumu .....	34
Şekil 6.2. Kitosan XRD spektrumu.....	35
Şekil 6.3. KKK XRD spektrumu .....	36
Şekil 6.4. Boyar maddeli KKK XRD spektrumu.....	36
Şekil 6.5. Klinoptilolit için FTIR grafiği .....	37
Şekil 6.6. Kitosan için FTIR grafiği.....	37
Şekil 6.7. KKK için FTIR grafiği.....	38
Şekil 6.8. Boyar madde sonrası KKK için FTIR grafiği.....	39
Şekil 6.9. Klinoptilonit SEM görüntüsü (10 µm).....	40
Şekil 6.10. Kitosan SEM görüntüsü (10 µm).....	40
Şekil 6.11. KKK SEM görüntüsü (10 µm).....	41
Şekil 6.12. Adsorpsiyon sonrası KKK SEM görüntüsü (10 µm).....	41
Şekil 6.13. % MV adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	44
Şekil 6.14. % MV adsorpsiyonunun KKK madde miktarı ile değişimi.....	45
Şekil 6.15. MV adsorpsiyonu süre ile değişimi .....	46
Şekil 6.16. 100 mg/L için yalancı birinci derece grafiği.....	47
Şekil 6.17. 100 mg/L için yalancı ikinci derece grafiği .....	48
Şekil 6.18. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	49
Şekil 6.19. MV adsorpsiyonunun ln Kd ve 1/T grafiği .....	49

Şekil 6.20. 0,5g KKK için 298K Langmuir izotermleri grafiği .....	51
Şekil 6.21. 0,5g KKK için 298K Freundlich izotermleri grafiği .....	51
Şekil 6.22. 0,5g KKK için 308K Langmuir izotermleri grafiği .....	52
Şekil 6.23. 0,5g KKK için 308K Freundlich izotermleri grafiği .....	52
Şekil 6.24. 0,5g KKK için 318K Langmuir izotermleri grafiği .....	53
Şekil 6.25. 0,5g KKK için 318K Freundlich izotermleri grafiği .....	53
Şekil 6.26. 0,5g Kitosan için 298K Langmuir izotermleri grafiği .....	54
Şekil 6.27. 0,5g Kitosan için 298K Freundlich izotermleri grafiği.....	54
Şekil 6.28. 0,5g Klinoptilonit için 298K Langmuir izoterm grafiği .....	55
Şekil 6.29. 0,5g Klinoptilonit için 298K Freundlich izoterm grafiği.....	55
Şekil 6.30. KKK'in %giderim grafiği.....	58

## TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri .....	6
Tablo 3.2. Doğal zeolitlerin oluşumu .....	7
Tablo 3.3. Klinoptilolitinin özellikleri.....	9
Tablo 3.4. Zeolitlerin sınıflandırılması.....	11
Tablo 3.5. Zeolitlerin çevre kirliliği alanında kullanımları .....	12
Tablo 3.6. Zeolitlerin enerji sektöründe kullanımları.....	12
Tablo 3.7. Zeolitlerin tarım ve hayvancılık sektörlerinde kullanımları .....	13
Tablo 3.8. Zeolitlerin diğer kullanım alanları .....	14
Tablo 4.1 Bazı boyaların absorplanan dalga boyları ve görülen renkleri .....	18
Tablo 4.2. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar.....	23
Tablo 6.1. BET analiz sonuçları .....	42
Tablo 6.2. MV adsorpsiyonuna pH etkisi.....	43
Tablo 6.3. KKK madde miktarının % MV adsorpsiyonuna etkisi .....	44
Tablo 6.4. Sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	46
Tablo 6.5. 100 mg L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi için Yalancı 1. derece denklem verileri .....	47
Tablo 6.6. 100 mg L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi için Yalancı 2. derece denklem verileri .....	47
Tablo 6.7. MV adsorpsiyonu için Yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	48
Tablo 6.8. MV adsorpsiyonu termodinamik parametreleri .....	50
Tablo 6.9. 0,5g KKK için 298K Freundlich ve Langmuir izotermleri verileri .....	50
Tablo 6.10. 0,5g KKK için 308K Freundlich ve Langmuir izotermleri verileri .....	51
Tablo 6.11. 0,5g KKK için 318K Freundlich ve Langmuir izotermleri verileri .....	52
Tablo 6.12. 0,5g Kitosan için 298K Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	53

Tablo 6.13. 0,5g Klinoptilolit için 298K Langmuir ve Freundlich izoterm verileri .....	54
Tablo 6.14. MV adsorpsiyonu için 0,5g klinoptilolit ve kitosanın Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .....	56
Tablo 6.15. MV adsorpsiyonu için 0,5g KKK Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri .....	56
Tablo 6.16. Literatürdeki adsorpsiyon çalışmaları verileri .....	57



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Klinoptilolit, Kitosan, Boya, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Metil Violet

Bu çalışmada, kitosan kaplı klinoptilolit (KKK) ile üzerine sulu çözeltilerden katyonik bir boyar madde olan metil violet (MV) adsorpsiyonunun şartları incelenmiştir. Adsorpsiyonun başlangıç pH' ı (2-9), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (25-125 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-1,00 g/100mL), sıcaklık (298-318K) ve temas süresi (5-120 dk) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. KKK' in Metil violet adsorpsiyonu sıcaklık, madde miktarı, süre, konsantrasyon ve pH etkisi gibi parametrelere bağlı olarak adsorpsiyonun izotermeleri, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Çalkalama yöntemi ile yapılan çalışmalarda MV çözeltilerinin başlangıç ve çözeltide kalan konsantrasyonları Ultraviyole (UV-Visible) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. UV sonuçlarından elde edilen veriler sonucunda adsorpsiyon kapasitelerine ve adsorpsiyon hız sabitlerine ulaşılmıştır. Çalışmalar boyunca KKK'nin farklı pH değerlerinde ve sıcaklıklarda farklı davranışlar gösterdiği görülmüştür.

Elde edilen ürünler FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ile incelenerek yapısal değişimler ve yüzey alanı gibi fiziksel ve kimyasal bilgiler elde edilmiştir. Bunlara ek olarak, adsorbanın tekrar kullanılabilme özelliği desorpsiyon çalışmaları ile araştırılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları eşliğinde pH 6'da 298K oda sıcaklığında ve artan KKK doz miktarı ile metil violetin adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutları ve adsorpsiyon kapasitesi gibi avantajları göz önüne alındığında adsorpsiyon için KKK'nin sulu çözeltilerden metil violet boya gideriminde uygun, kullanışlı ve alternatif bir adsorban olduğu söylenebilir.

# **DYESTUFF REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH CHITOSAN COVERED ZEOLITE**

## **SUMMARY**

Keywords: Clinoptilolite, Chitosan, dye, adsorption, desorption, methyl violet

In this study the conditions of methyl violet (MV) adsorption that is a cationic dyestuff from aqueous solution over the chitosan covered clinoptilolite (KKK). Methyl Violet adsorption of KKK such as initial pH (2-9) of adsorption, initial dyestuff concentration (25-125 mg/L), adsorbent amount (0,05-1,00 g/100mL), temperature (298-318K) and contact time (5-120 min) was examined in connection with the different parameters such as temperature, substance amount, time, concentration and pH effect with isotherms, kinetic and thermodynamics of the adsorption. Initial concentrations and concentrations remained in the solution of MV solutions was measured with Ultraviolet (UV-Visible) device during the studies that were conducted with shake method. As the result of the data obtained by the UV results, adsorption capacities and adsorption speed constants were reached. It was seen that KKK demonstrated different behavior at different pH values and temperatures.

Physical and chemical data such as structural changes and surface area were obtained by examining the obtained products with FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) Spectroscopy and SEM (Scanning Electron Microscopy). In addition, reuse characteristic of adsorbent was researched with desorption studies. As the result of the obtained analysis results, it was observed that adsorption of methyl violet was increased with increasing KKK dose amount at 298K ambient temperature and at the time of pH 6. It is possible to say that KKK is a suitable, practical and alternative adsorbent for the removal of methyl blue from the aqueous solutions when the surface area, pore dimensions and adsorption capacity is considered.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Son yıllarda dünya çevre sorunları karşısında çok daha hassas hale geldi. Bu sonuçlar doğrultusunda bilim ile birlikte çevre dostu yeniliklere ihtiyaç artmaktadır. Bu nedenle, endüstri alanında özellikle tekstil endüstrisi alanında çevreye zararlı etkileri olan kimyasalların kullanımları artmıştır. Tekstil ürünlerine olan talebin artmasıyla birlikte tekstil endüstrisi ve çevreye saldıkları atık sular da artarak dünya çapında kirlilik sorunlarında başlıca kaynaklardan biri haline gelmiştir. Boyar maddeler, tekstil endüstrisi atık sularında istenmeyen kirleticilerdendir, sadece renklerinden dolayı değil aynı zamanda yaşayan bütün canlılar için zararlı olduklarından dolayı da istenmemektedirler [1, 2].

Tekstil atık sularında, boyar maddelerin arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında maliyet ve süre gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kimyasal bir arıtım yöntemi olan adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır [3, 4]. Adsorpsiyon sulu ortamlarda etkili bir arıtım prosesi olarak kabul edilmektedir. Literatürde önceki yıllarda boyar madde adsorpsiyonu için verimliliği ve ekonomik açıdan üstün olan farklı maddeler kullanılmıştır. Bu maddelerden birisi olan kitosan, su ürünleri işleme endüstrileri çöplerinden elde edilen ve doğal olan bir polimerdir. Kitosan biyolojik olarak uyumlu olan ve biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bir maddedir [5, 1]. Son yıllarda kitosan kimyasal özelliklerinden ayrıca, hızlı ve ucuz bir yöntem olmasından dolayı atık sulardan adsorpsiyon ile boyar madde gideriminde kullanılmaktadır [6]. Fakat kitosanın yüksek su tutma özelliği olmasına rağmen yüksek adsorpsiyon kapasitesi zeolitler gibi değildir. Bu sebepten ötürü zeolit ve kitosan bir bileşik haline getirilerek atık sulardan daha fazla boya adsorpsiyonu yapılmaktadır.

Zeolitler nispeten düşük sıcaklık altındaki kül göletleri, deniz tortuları, göl tortuları, alkali çöller gibi bir dizi jeolojik çevrelerde görülmektedir. Doğal zeolit minerali olan klinoptilolit, tetrahedral yapısı, tipik birim hücre formülü, yüksek iyon değişimi, katalitik yapısı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca doğadaki zengin kaynaklarıyla beraber düşük maliyetli ve çevre dostu olması nedeniyle yıllardır kullanılan, adsorpsiyona çok uygun olan doğal adsorbanlardandır [7, 8].

Bu çalışmada KKK ile sulu çözeltilerden metil violet giderimi adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyona etki eden temas süresi, başlangıç pH' ı, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi faktörler incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun kinetiği, izotermi ve termodinamiği incelenmiştir. Ek olarak KKK'nin adsorpsiyon işlemine tabi tutulduktan sonra desorpsiyon çalışması yapılarak geri kazanımı incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

V. Annadurai tarafından (2000) yılında yapılan çalışmada, tekstil sanayisinde bol miktarda kullanılan Scarlet B boyar maddesinin tekstil atık sularından kitosan ile giderimi üzerine yapılan çalışmada sıcaklık, pH ve parçacık boyutları gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Elde ettikleri adsorpsiyon verileri Box Behnken modeli ile yapılmış olup korelasyon katsayısı 0,9886 bulunmuştur [9].

Uzun ve Güzel tarafından (2004) yılında yapılan çalışmada, kitosan ve modifiye kitosan ile sulu çözeltilerden kristal viyolet, oranj 2 ve reaktif mavisi 5 gibi atık boyar maddelerin adsorpsiyon giderim oranlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon oranlarını adsorpsiyonun izoterm, kinetik ve termodinamik parametreleri ile belirlemişler ve yapılan çalışmalar sonucunda modifiye kitosanın, kitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğu ve kristal viyoletin artan sıcaklıkla beraber adsorbe olma oranının azaldığı bulunmuştur [10].

Lee ve arkadaşları (2009) yılında yaptıkları çalışmada, poliüretan ve kitosan kompozitinin sulu çözeltilerden asit viyolet 48 boyar maddesinin giderimi üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada farklı boyar madde konsantrasyonları ve farklı pH'lar eşliğinde adsorpsiyonun Langmuir izotermi, Psödö kinetiği gibi adsorpsiyonun izotermi, kinetiği ve adsorpsiyonun termodinamik parametreleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda kitosan miktarı arttıkça adsorbe edilen boyar madde oranının da arttığı görülmüştür [11].

Wang ve arkadaşları tarafından (2010) yılında yapılan çalışmada, metilen mavisinin karboksimetilasyon yapılan kitosan ile sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmada süstitüsyon, pH ve sıcaklık faktörlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi ve adsorpsiyon izoterm ve kinetik parametleri incelenmiştir ve süstitüsyon oranı arttıkça adsorpsiyonun paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir [12].

Demarchi ve arkadaşlarının (2015) yılında yaptıkları çalışmada, remazol kırmızı 198 boyar maddesinin karboksi metil kitosan ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Karakterizasyonu FTIR ve SEM ile incelenmiş olup ayrıca adsorpsiyonun kinetiği, izotermi ve termodinamik parametreleride incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda maximum adsorpsiyon kapasitesi langmuir izotermi ile 298K olarak belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamaları sonucunda karboksi metil kitosanın kırmızı 198 boyar madde gideriminde etkili olduğu gözlemlenmiştir [13].



## **BÖLÜM 3. ZEOLİT VE KİTOSAN**

### **3.1. Zeolit Tanımı ve Özellikleri**

Zeolit terimi Cronstedt tarafından 1756 yılında, zeolitin ısıtılması sonucu suyu atan mineraller yüzünden kaynıyor gibi gözükmesinden dolayı Yunancada ‘kaynatmak’ anlamına gelen ‘zeo’ ve ‘taş’ anlamına gelen ‘lithos’ kelimeleri birleşimi sonucu ‘zeolit’ olarak adlandırılmıştır [14, 15]. 1932 Yılında ise McBain zeolitlerin molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı ‘Molekül Elek’ olarak adlandırmıştır [16].

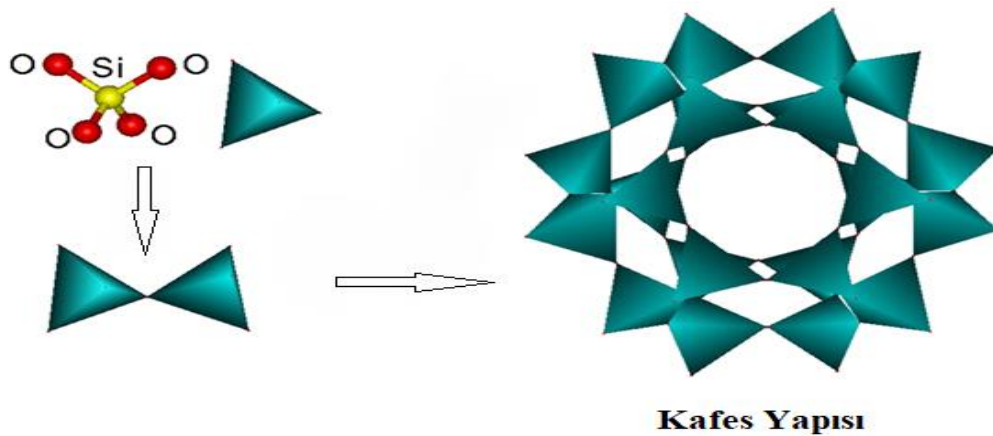
Tortul kaynaklarının mikrokristal kitleleri ya da Jeodeziklerdeki ve volkan yarıklarındaki hidrotermal oluşumunun ince kristalleri olarak yaygın bir şekilde bilinmektedirler. Doğal bir zeolit değişebilen katyonlar içeren ve su ile dolan kanallara sahip alüminyum silikat yapısındadır. Düşük sıcaklıkta (maksimum 100 °C) iyon değişimi mümkündür, su yaklaşık 250 °C 'de kaybolur ve oda sıcaklığında geridönüşümlü olarak adsorbe edilir [14].

Zeolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri birçok endüstriyel alanda kullanımlarında sebep olmuştur [17]. Endüstriye kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir [16].

Tablo 3.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu (Å)	SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>3</sub> Mol Oranı
<b>Doğal Zeolitler</b>		
Mordenit	(6,7x7,0)	8,2-10
Şabazit	(3,6x3,7)	3,2-6,0
Eriyonit	(3,6x5,2)	5,8-7,4
Klinoptilolit	(4,4x7,2)(4,1x4,7)	8,5-10,5
<b>Yapay Zeolitler</b>		
KA	3	2,0
NaA	4	2,0
CaA	5	2,0
X	7,4	...
Y	7,4	...
ZSM	(5,4x5,6)	30

Zeolitlerin gözeneklerinin boyutları ve şekilleri, sıcaklık ve eklenen maddeye göre değişiklik göstermektedirler ve bu yüzden zeolitlerin yapısı farklı koşullarda görüntülenmelidir [18]. Zeolitlerin kristal yapıları, moleküler boyutlarının kanalları ve boşluklar içeren 3 boyutlu yapılarda köşelerde paylaşılan O atomları ile birbirine bağlı SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> tetrahedral formunda bulunurlar [19]. SiO<sub>4</sub>'ün tetrahedral yapısı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.1. SiO<sub>4</sub>'ün tetrahedral yapısı

Zeolitlerin genel formülü;

$$- (M^+, M^{+2})_x \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O \text{ 'dir.}$$

### 3.2. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, genellikle yıllarca bazalitik kayaların oyuklarında kristal halinde veya volkanik tüf olarak ya da tuzlu su etkisi ile değişen camlar olarak oluşurlar. Doğal zeolitler doğal koşullar altında nispeten düşük sıcaklık altındaki kül göletleri, deniz tortuları, göl tortuları, alkali çöller gibi bir dizi jeolojik çevrede oluşmuşlardır. Doğal zeolitlerin oluşumu Tablo 3.2.'de gösterilmiştir [20].

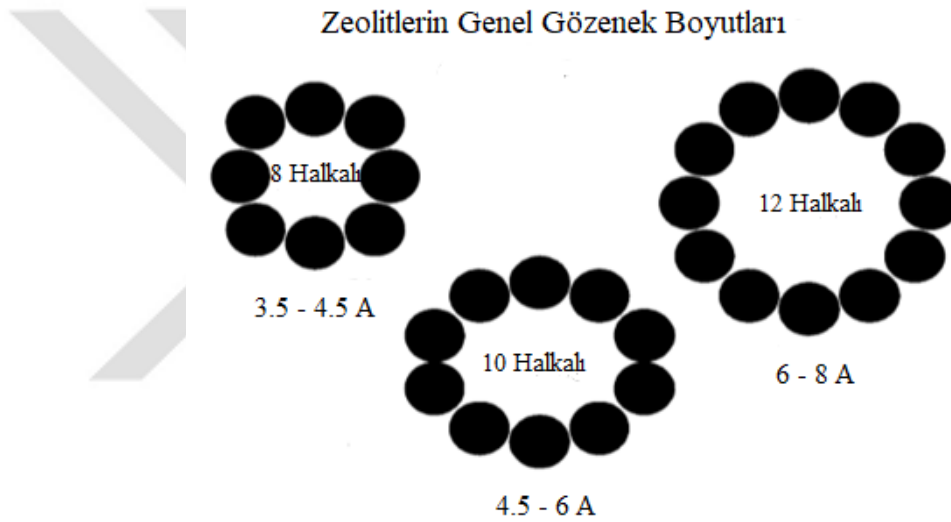
Tablo 3.2. Doğal zeolitlerin oluşumu [20]

Oluşum Tipi	Sıcaklık (°C)	Cinsi
Derin Deniz Çökertileri	4-50	Filipsit, Klinoptilonit, Analsim
Bozunma		Filipsit, Klinoptilonit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Göller	20-50	Gismodin Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yeraltı Suları (Bazik Tefra)		Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (Asidik Tefra)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenizi (Düşük Isılı Hidrotermal)	25-100	Skolesit, Holandit, Stilbit
Deniz Gömülme Diyajenizi (Orta Isılı Hidrotermal)	100	Lamonit, Analsim
Düşük Metamorfizma	200	Warakit, Yugovaralit, Analsim
Primer Magmatik		Analsim

Ayrıca doğal zeolitler dağlık bölgelerdeki, jeolojik olarak genç metamorfik kayalarda kristalleşirler. 1950 li yıllarda jeologlar, çoğunlukla zeolit içeren milyon tonluk volkanik tüflerin nadir olmadığını keşfettiler [21]. Şu ana kadar yapılan

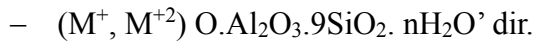
araştırmalar eşliğinde 40 çeşit civarı doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin çoğunluğunu oluşturan mineraller klinoptilolit, ferionit, analsim, erionit, filipsit, şabazit, mordenit ve höylandid'tir [22].

Doğal zeolitler çevreci ve ekonomik olan hidratlı alüminosilikat malzemelerdir [23]. Doğal zeolitler üstün ve eşsiz yapıları sayesinde su ile doldurulduğunda ve ısıtıldığı takdirde bu sular uzaklaşmaktadır. Kurumuş kristaller (2–10 Å) genişlik ölçüsünde olan açıklık ve gözenekli petek benzeri yapıya sahiptirler. Zeolitlerin genel gözenek boyutları Şekil 3.2.'de gösterilmiştir [21].



Şekil 3.2. Zeolitlerin genel gözenek boyutları [21]

Doğal zeolitlerin genel formülü şu şekildedir;



### 3.2.1. Klinoptilolit

Klinoptilolit mineralleri dünyada pek çok alan da bulunabilen doğadaki en yaygın zeolitlerdir. Klinoptilolitin %50' den fazlasını çoğunlukla ana kayalar içerirler, fakat %80' den fazlasını da içerenler oldukça yaygındır. Klinoptilolit, iki boyutlu bir

yapıda olan heulandit grubuna aittir. Heulandit tetrahedral yapısı, tetrahedral olan  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  ünitelerinden oluşur [24].

Klinoptilolitlerin genel formülü  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Klinoptilolitinin silikon ve alüminyum (Si/Al) oranı 4,25 ve 5,25 arasında değişir. Genellikle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  gibi ortak yük denge katyonları ile  $m=24$  su molekülleri ve 72 O atomunun temelinde C merkezli monoklinik birim hücrelerdir [25]. Klinoptilolitinin özellikleri Tablo 3.3.'de verilmiştir [25, 26, 27].

Tablo 3.3. Klinoptilolitinin özellikleri [25, 26, 27]

Sınıfı	Silikatlar
Simetri	Monoklinik
Öz kütlesi	2,16 $\text{cm}^3$
Birim hücre hacmi	2100 $\text{Å}^3$
Birim hücre değerleri	a: 7,41 $\text{Å}^0$ b: 17,89 $\text{Å}^0$ c: 15,85 $\text{Å}^0$ $\beta$ : 91 <sup>o</sup> 29
Uzaydaki grubu	I 2/m
Boşluk hacmi	0,34 cc/cc
İskelet yapısı yoğunluğu	1,71
Dehidrasyon etkisi	Çok kararlı
Kinetik çapı	3,5

Doğal zeolitlerin yüksek iyon değişimi, adsorpsiyon kapasiteleri, ayrıca termal olmaları ve mekanik dengede olma gibi sahip oldukları özellikleri sayesinde adsorbant olarak önemli bir alternatiftirler. Doğal bir zeolit olan klinoptilolit yüksek emisyon kapasitesi, yüksek iyon değişimi ve katalitik özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Ve ayrıca Klinoptilolitler, gözenek boyutları ve kanal boyutları sayesinde spesifik iyonlar ve seçici moleküller adsorbe edebilmektedirler [8, 28, 29].

Klinoptilolitinin önemli özelliklerinden biri güçlü adsorpsiyon kapasitesidir. Yüksek iyon değişimi ve yüksek moleküler elek yapısı gibi özellikleri klinoptilolitlerin tarım alanında gübrelerde bulunan ve gübrelerin verimini azaltan böcekler, antibakteriyel faktörler ve zehirli bitkiler gibi etkenler üzerinde kullanılmasına sebep olmuştur. Çevre koruma teknolojilerinde ise ağır metal, boya ve yüzey aktif madde

giderimlerinde kullanılırlar. Ayrıca tıp ve sağlık alalarında klinoptilolitler antiviral ilaçlarda, antikanser terapilerinde ve ilaç geliştirmede kullanılmaktadır [24, 30-37].

### 3.3. Modifiye Zeolitler

Zeolitlerin gözenek genişlikleri dışarıdan eklenebilecek katyonlar ile değiştirebilirler ve bunlara 'Modifiye Zeolitler' denir [16]. Modifiye zeolitler kimyasal işlemler sonucu sentezlenirler. İçerdiği gözeneklerin yapısı, ebatları açısından doğal zeolitlere göre daha düzgün ve daha saf haldedirler. Modifiye zeolitlerin sentezi için genellikle kullanılan hammaddeler, silika ve alüminyum bakımından zengin saf kimyasallar, yeryüzünde bulunan mineraller ya da endüstriler tarafından üretilen maddeler olabilir [21].

Uçucu küller bol miktarda olup ucuza bulunabilen endüstriyel ürünlerdir, silika ve alüminyum içeren mineraller bakımından zengin olup, modifiye zeolitlerin sentezi için alternatif bir malzemedirler. Oluşan modifiye zeolitlerin türü; sıcaklık, basınç, reaktif çözeltilerinin konsantrasyonu, pH, yaşlanma ve aktivasyon süreci,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren hammaddelerin bir fonksiyonudur. Aktifleştirilmiş uçucu küldeki Si/Al molar oranına dayanarak, zeolitler 'düşük silika zeolitler', 'orta silika zeolitler' ve 'yüksek silika zeolitler' olarak sınıflandırılabilir. Zeolitlerin sınıflandırılması Tablo 3.4.'de gösterilmiştir [21].

Tablo 3.4. Zeolitlerin sınıflandırılması [21]

Zeolit Sınıfları	Si/Al Molar oranı	Ortak Mineraller ve Yapı Kodları
Düşük Silika	<2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Orta Silika	2-5	Chabazite (CHA), Faujasite (FAU), Mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Yüksek Silika	>5	ZSM-5 (MFI), Zeolite- $\beta$ (BEA)

Genel olarak modifiye zeolitler doğal zeolitlere göre bazı avantajlara sahiptirler. Örneğin uçucu küllerden sentezlenen A, X, Y, P ve Na-P1 tipi modifiye zeolitler, doğal zeolitlere göre daha geniş endüstriyel uygulama alanına sahiptirler [21].

### 3.4. Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları ve Adsorpsiyon Alanında Başlıca Kullanımları

Zeolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri birçok alanda kullanılmasına sebep olmuştur. Zeolitlerin kullanım alanları 5 ana bölümden oluşmaktadır [17].

#### 3.4.1. Çevre kirliliğinin kontrolünde

Zeolitlerin adsorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri çevre kirliliği alanında kullanımlarını zamanla arttırmıştır. Zeolitlerin çevre kirliliği alanında kullanımları Tablo 3.5.'de gösterilmiştir [16, 17].

Tablo 3.5. Zeolitlerin çevre kirliliği alanında kullanımları

Radyoaktif Atıkların Arındırılmasında
Cs, Sr, Rb, Co gibi radyoaktif maddelerin arındırılmasında
Atık Suların Arındırılmasında
Atık sularda bulunan metal iyonları, azot bileşikleri ve boyaların arındırılmasında
Baca Gazları Arındırılmasında
CO, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> gibi kirletici gazların arındırılmasında
Petrol Sızıntılarının Arındırılmasında
N, S gibi çevreye zararlı elementlerin arındırılmasında
Oksijen Üretiminde
Zeolitlerin, azotları absorplama özellikleri sayesinde ortama oksijen sağlaması
Çöp Depoları Alanlarında
Sızıntılardaki zararlı iyonların arındırılmasında

### 3.4.2. Enerji sektöründe

Nükleer, güneş, kömür ve petrol gibi kaynakların enerjiye dönüştürülmesi aşamasında zeolitlerden faydalanılmaktadır. Zeolitlerin enerji sektöründe kullanımları Tablo 3.6.'da gösterilmiştir [16-18].

Tablo 3.6. Zeolitlerin enerji sektöründe kullanımları

Kömür Ocakları Alanında
Kömürlerin yer altındayken yakılma anında zeolitlerin oksijen üretimi özelliğinden yararlanılmaktadır
Doğal Gazların Arındırılmasında
Doğal gazlardan CO <sub>2</sub> 'in arındırılmasında
Güneş Enerjisi Sistemlerinde
Zeolitlerin ısıyı adsorplama ve desorplama özelliklerinden faydalanılmaktadır
Petrol Rafinasyonu Alanında
Petrol bulunan alanların aranmasında

### 3.4.3. Tarım ve hayvancılık sektörlerinde

Gübrelerin yaydığı rahatsız edici kokuların gideriminde, kontrolünde ve toprağın pH'ının ayarlanması gibi amaçlarla tarım ve hayvancılık sektörlerinde zeolitler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Zeolitlerin tarım ve hayvancılık sektörlerinde kullanımları Tablo 3.7.'de gösterilmiştir [17, 21].

Tablo 3.7. Zeolitlerin tarım ve hayvancılık sektörlerinde kullanımları

Gübre Katkısı ve Toprak Hazırlanmasında
Ürenin bozulmasında dolayı açığa çıkan amonyumun toksik etkisi azaltımında kullanılmaktadır
Su tutma özelliklerinde dolayı toprak hazırlanımında kullanılmaktadır
Tarımla Mücadele Alanında
Zeolitlerin adsorblama ve desorplama özellikleri sayesinde tarım ilaçları taşınımında kullanılmaktadır
Toprak Kirliliğinin Engellenmesinde
Beslenme döngüsündeki Pb, Zn, Cu gibi istenmeyen metallerin arındırılmasında kullanılmaktadır
Hayvan Yetiştiriciliğinde
Geviş getiren hayvanların besinlerine ilave edilerek hayvanların gelişiminin hızlandırılmasında kullanılmaktadır
Kötü Kokuların Gideriminde
Çiftliklerdeki hayvanların dışkılarının yaydığı koku gideriminde kullanılmaktadır
Su Kültürü Alanında
Göllerde oksijen kaynağı olarak kullanılmaktadır

### 3.4.4. Maden ve metal sektöründe

Madenlerin aranması ve metallerin giderimi aşamalarında zeolitlerden faydalanılmaktadır. Maden yatakları tespitinde maden cevherlerinin aranmasında kullanılmaktadır. Metalurji alanında ise metalurjik işlemler sonrasında atılan suların arındırılmasında kullanılmaktadır [17, 21].

### 3.4.5. Diğer kullanım alanları

Zeolitlerin diğer kullanım alanları Tablo 3.8.'de gösterilmiştir [17, 18].

Tablo 3.8. Zeolitlerin diğer kullanım alanları

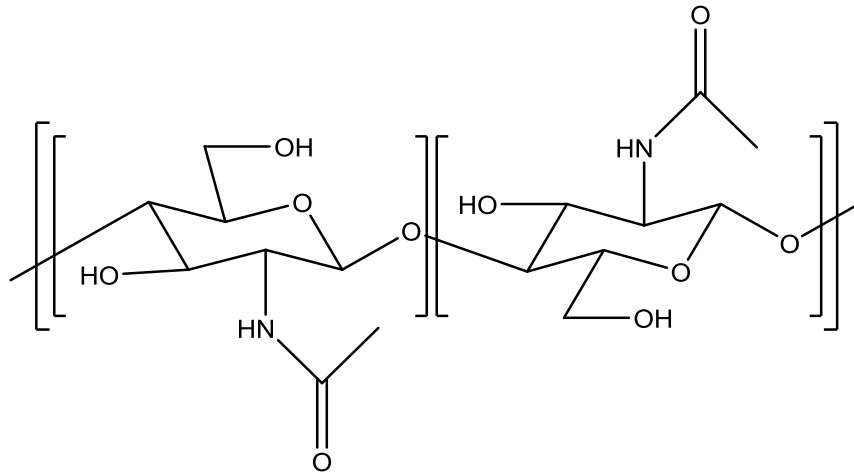
Kağıt Üretim Sektöründe
Zeolit ile üretilen kağıtlar normal kağıtlara göre daha hafif ve kaliteli olmaktadır
İnşaat Endüstrisinde
Su korozyonunda etkili olarak inşaat temelindeki çimentolarda kullanılmaktadır
Tıp Sektöründe
Sindirim pH dengelenmesi, antioksidan işlevliği ve diş parlatici ek maddesi olarak kullanılmaktadır.
Temizlik Sektöründe
Deterjanlardaki fosfatın yerine çevreye duyarlı olan zeolitler katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar

### 3.4.6. Zeolitlerin adsorpsiyon alanında başlıca kullanımları

Zeolitler adsorpsiyon kapasiteleri, katalitik özellikleri, yüksek iyon değişimleri, gözenek ve kanal boyutları gibi özellikleri sayesinde adsorpsiyon alanında yaygınca kullanılmaktadırlar [38-42].

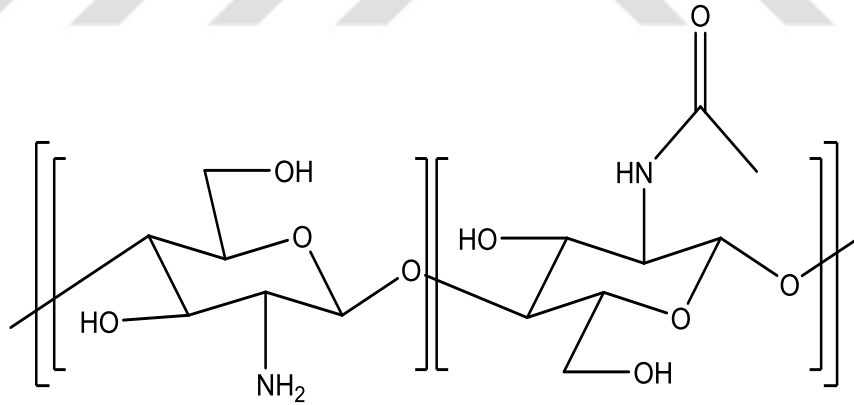
## 3.5. Kitosan

Kitin N-asetil glukosaminin bir  $\beta$  (1,4)-bağlı homopolimerin yapısındadır. Kitin hücre duvarlarının ve tüm patajonik mantarların önemli bir bileşenidir ve patojenik amiplerin kist duvarlarında meydana gelmektedir. Bugüne kadar incelenen tüm mantarların hücre duvarlarında bulunan saf bir polisakkarittir. [43] Kitinin kimyasal yapısı Şekil 3.3.'de gösterilmiştir [44].



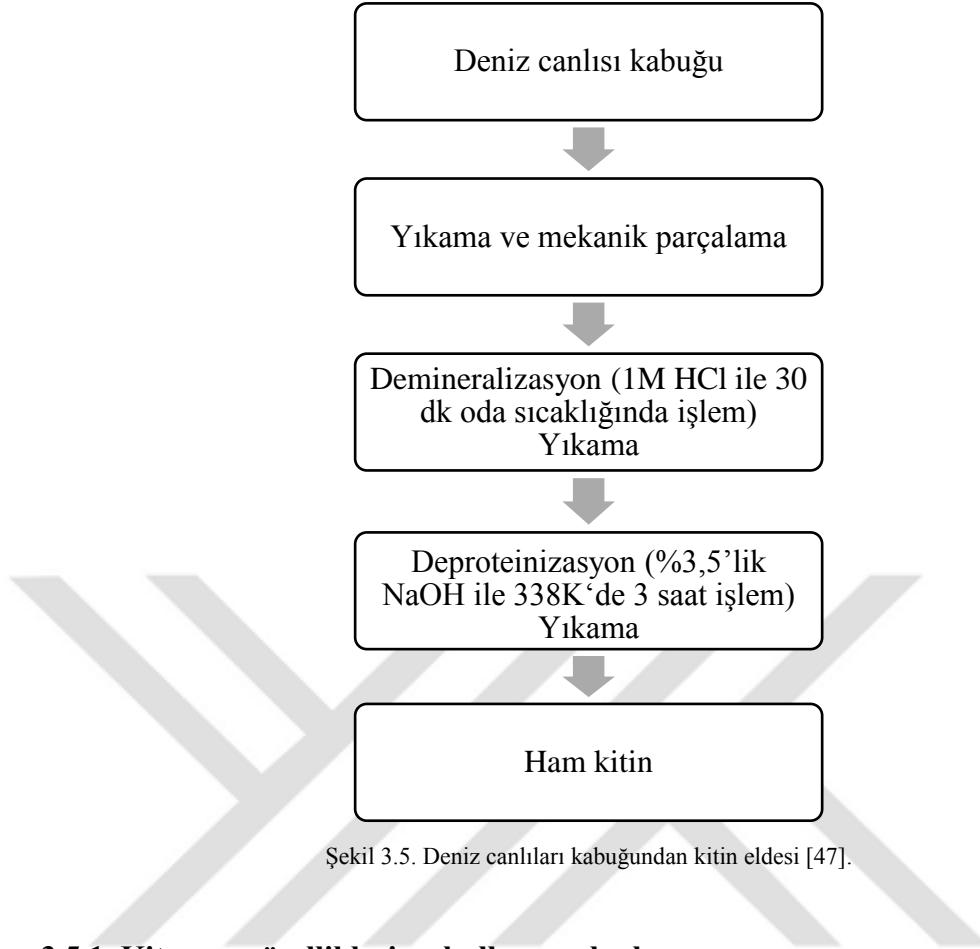
Şekil 3.3. Kitinin kimyasal yapısı [44]

Kitosan, kitinin alkali deasetilasyonundan üretilir. Bu işlemde, kitin asetil grupları hidrolize edilir ve serbest amin gruplarına dönüştürülür [5]. Çevre dostu olarak bilinen maddelerden biridir ayrıca deniz kabuklularında, böceklerde, yumuşakçalarda ve mantarlarda bulunurlar [44, 45]. Kitosan poli ( $\beta$ -1,4)-2-amino-2-deoksi-d-glucopiranoz olarak adlandırılır [46]. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 3.4.'de gösterilmiştir [44].



Şekil 3.4. Kitosanın kimyasal yapısı [44]

Deniz canlıları kabuğundan kitin eldesi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir [47].



Şekil 3.5. Deniz canlıları kabuğundan kitin eldesi [47].

### 3.5.1. Kitosanın özellikleri ve kullanım alanları

Kitosan birtakım formlara biçimlendirilebilen, jel boncukları ve filmleri içeren ayrıca kolon tıkanması ve sürtünme kaybı gibi hidrodinamik sınırlama etkilerini en aza düşürerek, adsorpsiyon kapasitesini en yüksek hale getirerek yüzey alanı ve kütle arasındaki oranı geliştirebilen bir maddedir [5]. Bir biyopolimer olan kitosan, amino ve hidroksil gruplarının varlığı sebebiyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Kitosan, yüksek reaktivite, kimyasal kararlılık, mükemmel şelatlama davranışı ve çevre kirliliğine yol açan maddelere karşı yüksek birleşme eğilimi gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Kitosan fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere bağlı olarak geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Genel kullanım alanları tarım, içme suyu ve atıksu arıtımı, gıda endüstrisi, kozmetik ve tuvalet malzemeleri, biyotıp ve eczacılık, iplik, tekstil ve kağıt teknolojisidir [48].

### 3.5.2. Kitosanın adsorpsiyon alanında kullanımı

Kitosan kompozitlerinin daha iyi adsorpsiyon kapasitesi olduğu ve asidik çevreye direnci olduğu kanıtlanmıştır. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması boyar maddelerin atıl özelliklerinden dolayı ve atık sularda bulunan boyar maddelerin düşük konsantrasyonda olması yüzünden zordur. Son zamanlarda atık sulardan ağır metal ve boyar madde giderimleri alanında adsorpsiyon işlemi için polivinil alkol, polivinil klorür, palmye yağı külü ve çeşitli zeolitler ile birlikte kitosan kompozitleri geliştirildi. İzole miktardaki yabancı maddeleri temizlemek geleneksel yöntemlerle yapıldığı zaman yüksek maliyetler ortaya çıkmaktadır. Atık sulardan boyar madde giderimi yöntemleri arasında adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, ters osmoz, kimyasal oksidasyon, ozonlama gibi yöntemler bulunmaktadır. Fakat hem ucuz hemde hızlı bir yöntem olarak son zamanlarda, klasik atıksu arıtma işlemlerine alternatif olarak boyar maddeleri adsorbe etmek için kitosan kompozitleri kullanan adsorpsiyon teknikleri geliştirilmiştir [6].

## BÖLÜM 4. BOYA VE ADSORPSİYON

### 4.1. Boyalar

İlk çağlarda insanlar kürkleri, tekstili ve diğer nesnelere sebze, meyve yada hayvansal kökenli olarak boyamışlardır. Eski Mısır hiyeroglifleri, boyaların nasıl çıkarılacağına ve nasıl kullanılacağına dair ayrıntılı bir açıklama içermektedir. Bu eski hiyeroglifler sayesinde bir kaç bin yıl sonra daha kaliteli bazı boyama teknikleri geliştirilmiştir [49]. 1856 yılında William Henry Perkin leylak rengini keşfetmiştir [50, 51]. Böttiger ise 'kongo kırmızısı' isimli boyayı 1884 yılında keşfetmiştir [52].

Boyalar ışığı absorblama özelliği ile buldukları ortama renk veren bileşiklerdir. Boyalar (400- 700 nm) görünür bölgede ışığı emme veya yayma özelliklerine sahiptirler [49]. Bazı boyaların absorblanan dalga boyları ve görülen renkleri Tablo 4.1.'de gösterilmiştir [53]

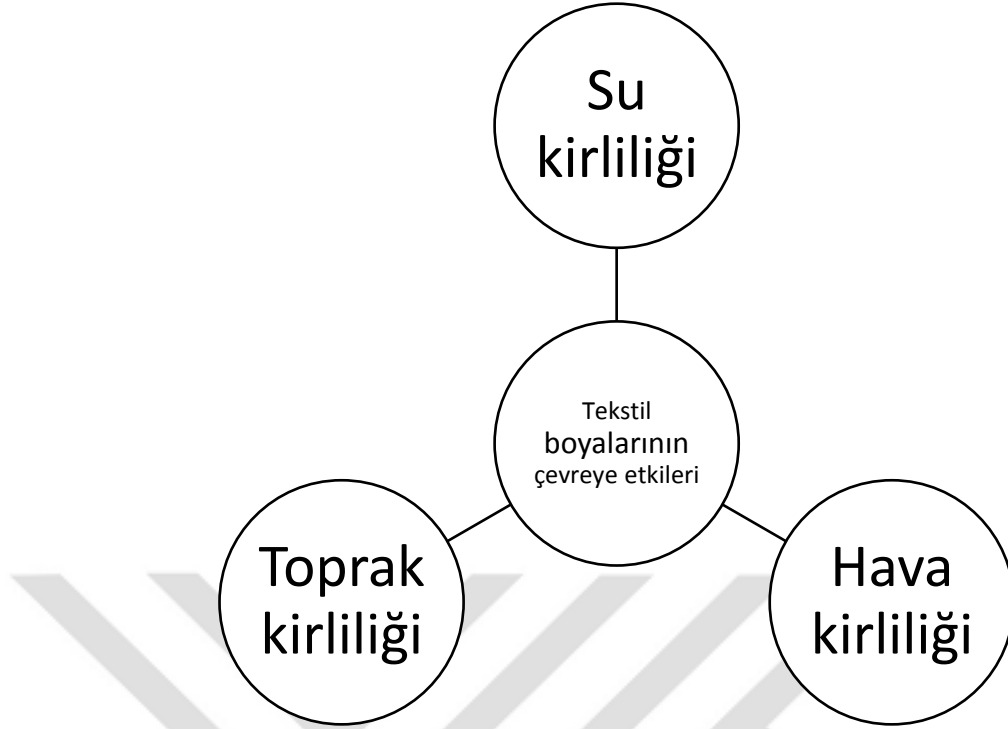
Tablo 4.1 Bazı boyaların absorblanan dalga boyları ve görülen renkleri [53].

Absorblanan dalga boyu (nm)	Soğurulan renk	Görülen renk
400-435	Menekşe	Sarı- Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil- Mavi	Turuncu
490-500	Mavi- Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı- Yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşil- Mavi
605-700	Kırmızı	Mavi- Yeşil

1970’de ki sanayi durgunluğundan dolayı boya araştırmaları düşüş dönemine girdi. Üreticiler, mevcut boya aralıklarının rasyonalize edilmesine ve boya üretimi ekonomisinin geliştirilmesine daha çok önem vermeye başlamışlardır. Bu eğilim bugünde en azından patent literatürüyle ilgili olarak, boya kimyasındaki en yeni gelişmelerin ve yüksek teknolojinin kullanıldığı sağlık, teşhis, lazerler ve elektro-optik gibi alanlarda devam etmektedir. 50 seneden fazla zaman önce ilk defa kromoforlar bu tarz alanlarda kullanılmıştır ve boya kimyası ilerledikçe tekstil boyası olarak atılmışlardır. Bu yüzden uzun zamandan beri yalnızca tarihsel olarak ilgi gören birçok eski boya sistemleri bugünün teknolojisinde kendine yeni bir alan bulmaktadır [54].

#### **4.2. Tekstil Boyaları ve Tekstil Boyalarının Çevreye Etkileri**

Boyar maddeler yaygın olarak, tekstil, matbaa, kauçuk, kozmetik, plastik ve deri endüstrisinde kullanılan renklendirici bileşiklerdir ve işlemler sonucunda büyük miktarlarda renkli atık sular meydana gelmektedir. Endüstriyel atıklar çevre kirliliğinde büyük rol oynamaktadırlar. Endüstride kullanılan tüm boyalar arasında tekstil endüstrisi kumaşların renklendirilmesi için boya kullanımında birinci sırada yer almaktadır. Boyar maddeler renk vermek için kumaşlara yada dış yüzeylere tutunan kimyasal bileşiklerdir. Boyar maddeler suda çözünür ve asidik özellikleri ile suda çok parlak renkler üretirler bu yüzden tekstil ve üretim endüstrilerinin atık sularının depolarizasyonu çevre yöneticileri için ana problemdir ve büyük problemler oluşturmaktadırlar [55-61]. Tekstil boyar maddelerinin çevreye verdikleri etkiler 3 ana başlık altında toplanmaktadır. Tekstil boyar maddelerinin çevreye verdikleri etkiler Şekil 4.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Tekstil boyalarının çevreye verdikleri etkiler.

Dünya çapındaki tekstil endüstrisindeki yıllık toplam boya tüketimi yılda 10,000 ton'dan fazladır ve yaklaşık olarak yılda 100 ton boya sulara boşaltılmaktadır [62]. Ve böylece tekstile olan ihtiyaç ve sanayi gelişiminin artmasıyla tekstil boyalarının çevreye etkileri dolaylı olarak her geçen gün artmaktadır.

#### 4.2.1. Toprak kirliliği

Bu atık sulardaki boya maddeler çevreye toksik olarak da etki ederler ve toprağın verimini azaltırlar [63]. Toprağa kanserojen olarak büyük tahribatlara sebep olurlar ve topraklara verilen zararlar dolaylı yollarla insan ve hayvanlara ulaşmaktadır.

#### 4.2.2. Hava kirliliği

Boya maddeler ışık geçirgenliğini azalttıkları için ortamdaki oksijen derişimini azaltırlar ve havada bulunan oksijenin azalmasıyla çevrede kötü kokulara sebep olurlar. Böylece ozon tabakasında incelmeler ortaya çıkmıştır. Atık sulardaki boyalar hava ile ekolojik dengeye ve iklimlere de bir çok zarar vermektedirler [56, 64].

### 4.2.3. Su kirliliği

Atık sulardaki boyar maddeler, suların sıcaklık ve toksik madde içeriğini arttırmaktadır. Atık sulardaki boyalar, doğal su kaynaklarını başka amaçlar için kullanılamaz hala getirmektedirler [56, 65]. Göl, deniz, Őelale, nehir gibi doğal su kaynakları boya atıklarının tahribatları yüzünden azalmaktadırlar. Doğal su kaynakları mikroorganizmalar içerirler ve bunların yaŐaması ve geliŐmeleri için oksijene ihtiyaçları vardır. Doğal su kaynaklarına atılan boyar madde atıkları bu ortamlarda yaşayan canlıların azalmasında sebep olmaktadır [66]. Ayrıca tekstil atık sularındaki boyalar su kirliliğinin ana kaynağıdır [67].

## 4.3. Tekstil Atık Suları Arıtımı Önemli ve Kullanılan Arıtım Yöntemleri

Atıksular içersindeki boyar maddeler, bitkilere, hayvanlara, insanlara büyük zararlar vermektedir. Bu yüzden boyar madde içeren sular çevreye atılmadan önce sistemlerce arındırılıp atılmalıdır [64]. Boyar maddeler doğada çok zaman geçtikten sonra yok oldukları için arındırılıp atılmaları yaŐam ve tabiat için daha faydalıdır.

### 4.3.1. Atık su arıtımında biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtma yöntemlerinde arıtma verimi, oksidasyon tankındaki organik yük ve büyükötle arasındaki yük oranına göre değişir. Havalandırma ile süspansiyon etkisi biyolojik yük konsantrasyonunu arttırabilir fakat önemli olan karıŐma enerjisine ulaşmamaktır çünkü çökelmeyi engelleyebilir. Farklı oksijen ihtiyacına göre prosesin aerobik veya anaerobik arıtım yöntemi kullanılması belirlenir. Biyolojik yöntemler ile atık su arıtılması sırasında, hidrojen sülfür gazı çıkıŐı ve klasik biyolojik arıtma tesislerinin pH deđiŐimine duyarlılığının arıtma Őartlarını zorlaŐtırdıđı görölmüŐtür [3, 4].

### 4.3.2. Atık su arıtımında fiziksel-kimyasal yöntemler

Adsorpsiyon, fiziksel-kimyasal atıksu arıtımında en çok yaygın olarak kullanılan ve atıksulara en uygun olan yöntemdir. Adsorpsiyon yöntemi ile atık sudaki kirlilikler adsorbe edilir ve malzemelerin gözeneklerinin yüzeylerinden yok edilir [4].

## 4.4. Adsorpsiyon

Ara yüzey veya yüzey alanları arasındaki iki fazdaki belirli bileşenlerin konsantrasyonundaki artışın belirlenmesini sağlayan yüzey olayına adsorpsiyon denir. Herhangi bir katıda veya sıvıda, yüzeydeki atomlar yüzey düzlemine dik olan çekimin dengelenmemiş kuvvetlerine maruz kalırlar. Bu kuvvetler, sadece malzemenin gövdesiyle hareket eden kuvvetlerin uzantılarıdır ve en sonunda adsorpsiyonun etkisinden sorumludurlar. Adsorpsiyonun temellerinden genel olarak yararlandığımız, nispeten zayıf kuvvetler içeren fiziksel adsorpsiyon, ve adsorbent molekülü ile yüzey arasındaki asıl olan kimyasal bağların oluşumunu içeren kimyasal adsorpsiyon olarak, adsorpsiyon çeşitleri 2 ye ayrılmaktadır [ 68, 69, 70].

### 4.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon her yerde görülebilen Van der Waals kuvvetleri gibi itme ve çekme özelliği olan maddelerin bazı elektrostatik güçlerle desteklenebilmesini içeren bir adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyonun içerdiği bu kuvvetler önemli olabilmektedir ve hatta baskın bir kutup bağları oluşturabilmektedirler. Fiziksel adsorpsiyonun etkisi spesifik değildir, adsorbe edilmiş moleküller tüm yüzeyi kaplamada özgürdürler. Bu da, katı adsorbanların yüzey ölçümlerini mümkün kılmaktadır. Buna karşılık kimyasal adsorpsiyon bölgeye özeldir, kimyasal adsorpsiyonla adsorplanmış moleküller belirli bölgelerde sabitlenebilmektedir [68, 70].

#### 4.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanmış moleküller ile yüzeydeki adsorplayıcı moleküller arasındaki kimyasal bağlardan meydana gelmektedir. Kimyasal tepkimelerde de görüldüğü gibi artan sıcaklık etkisiyle adsorpsiyon işlemi yapılan moleküller arası bağlar zamanla kuvvetlenirler. Kimyasal adsorpsiyon yönteminde adsorpsiyon enerjileri genellikle fiziksel adsorpsiyondakine göre çok daha fazladır [68, 71]. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar Tablo 4.2.'de gösterilmiştir [68, 69, 72].

Tablo 4.2. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar [68, 69, 72]

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Kaplama	Çok tabakalı	Tek tabaka
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler de mümkünlük	Bazı katı maddelerde mümkünlük
Adsorplanan	Kritik sıcaklık atındaki tüm gazlarda	Kimyasal reaktifler
Tersinirlik	Tersinir	Tersinir yada tersinmez
Hız	Hızlı ve difüzyonla limitli	Sıcaklığa bağlı hızlı ve yavaş
Sıcaklık etkisi	Azalan sıcaklık	Kompleks
Entalpi etkisi	Ekzotermik buharlaşma ısıları aşamasında	Ekzotermik reaksiyon ısıları aşamasında
Adsorpsiyon kullanımı	Spesifik yüzey alanları ve gözeneklerin boyut dağılımlarının tayini	Aktif yüzey alanları ve reaksiyon kinetiği tayini

#### 4.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta, dengede olan sıvı ve katı fazlar arasındaki adsorbe olmuş moleküllerin ve çözültide kalan madde derişimi dağılımını adsorpsiyon denge izotermi tanımlamaktadır. Çeşitli denge izoterm modelleri Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T.), Freundlich ve Langmuir gibi üç temel yaklaşımla formüle edilmiştir [73, 74, 75].

#### 4.4.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modelinde adsorplayan her bir katmanda bir molekül bulunmaktadır ve adsorpsiyon sadece belirlenmiş sayıda ve belirli yerlerde meydana gelir. Bitişik bir şekilde olsalar bile adsorplanan moleküller arasında hiçbir engel veya etkileşim yoktur.

Langmuir izotermi, her bir molekülü aynı değişmez ısı ve aktivasyon enerjisine sahip olan ayrıca yüzeydeki adsorbe edilen madde ile hiçbir şekilde etkileşimde olmayan homojen adsorpsiyon ile ilgilidir. Grafikler tutunan moleküllerin doygunluk noktası ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Langmuir izotermi molekül içi çekim kuvvetleri mesafesinin artışında hızlı bir şekilde azalmasıyla ilgilidir. [75, 76, 77]. Langmuir izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir. (Eşitlik 4.1) [78].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{KLq_{max}} \quad (4.1)$$

$q_e$ : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$q_{max}$ : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$C_e$ : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

$KL_{q_{max}}$ : Langmuir sabiti (L/mg)

#### 4.4.3.2. Freundlich izotermi

Sulu sistemlerdeki adsorpsiyonu tanımlamak için Freundlich izoterm modeli 1906 yılında keşfedilmiştir ve hala kullanılmaktadır [79, 80]. Freundlich izotermi tek katman oluşumunda sınırlı değildir, ayrıca ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan ilk bilinen modellemedir. Son zamanlarda Freundlich izotermi özellikle organik bileşikler veya aktif karbon ve moleküler elekler üzerindeki yüksek etkileşimli türler için kullanılmaktadır. Bu izotermle birlikte, adsorpsiyon yoğunluğu ve yüzey heterojenitesi ölçülür, eğim 0 ve 1 arasında değişir ve değer sıfıra yaklaştıkça heterojen hale gelmektedir [75]. Freundlich izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 4.2) [81].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.2)$$

$q_e$ : Adsorbanın birim kütesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$C_e$ : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

$n$ : Adsorpsiyon şiddetine bağlı Freundlich sabiti

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti(mg/g)

#### 4.4.3.3. BET adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izoterminin açık hali Brunauer–Emmett–Teller adsorpsiyon izoterimidir. BET izotermi teorik olan ve adsorpsiyonu çok tabakalı varsayarak türetilmiş bir denklemdir [75, 82]. BET izotermi eşitliği aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 4.3) [83].

$$q_e = \frac{BC_e Q_{max}}{(C_s - C_e) + (B + 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (4.3)$$

$C_s$ : Çözünen doyumluk derişimi (mg/L)

$B$ : Yüzeyle olan iç etkileşim enerjisi BET sabiti

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_{max}$ : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

#### 4.4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorbe edilen maddenin, adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu sırasında hangi mekanizmaların rol oynadığını belirtmek için adsorpsiyon kinetiği kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği Yalancı birinci dereceden ve Yalancı ikinci dereceden denklemleri ile açıklanır [84]. Yalancı birinci dereceden ve Yalancı ikinci dereceden denklem eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 4.4) ve (Eşitlik 4.5) [85, 86].

Yalancı birinci dereceden denklem eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (4.4)$$

$q_e$ : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$t$ : Temas süresi (dk)

$k_1$ : Hız sabiti ( $\frac{1}{dk}$ )

Yalancı ikinci dereceden denklem eşitliği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.5)$$

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden eşitlik sabiti ( $g \frac{1}{mg} \frac{1}{dk}$ )

$t$ : Belirlenen süre sabiti (dk)

$q_t$ :  $t$  süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_e$ : Denge durumunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

#### 4.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Serbest enerji ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değişimini ifade eden termodinamik parametreler adsorpsiyonun termodinamik davranışını belirlemek için kullanılır. Termodinamik eşitlikler aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik 4.6) (Eşitlik 4.7) (Eşitlik 4.8) (Eşitlik 4.9) [87-90].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (4.6)$$

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

$K_c$ : Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan  $K_c$  aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Eşitlik 4.7).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.7)$$

$K_c$ : Denge sabiti (mg/L)

$C_a$ : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir (Eşitlik 4.8).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.8)$$

$\Delta G^0$ : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

$\ln K_c$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplanarak  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri bulunur (Eşitlik 4.9).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.9)$$

$K_c$ : Denge sabiti (mg/L)

$\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol K)

$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

## **BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT**

### **5.1. Hammadde ve Hazırlanması**

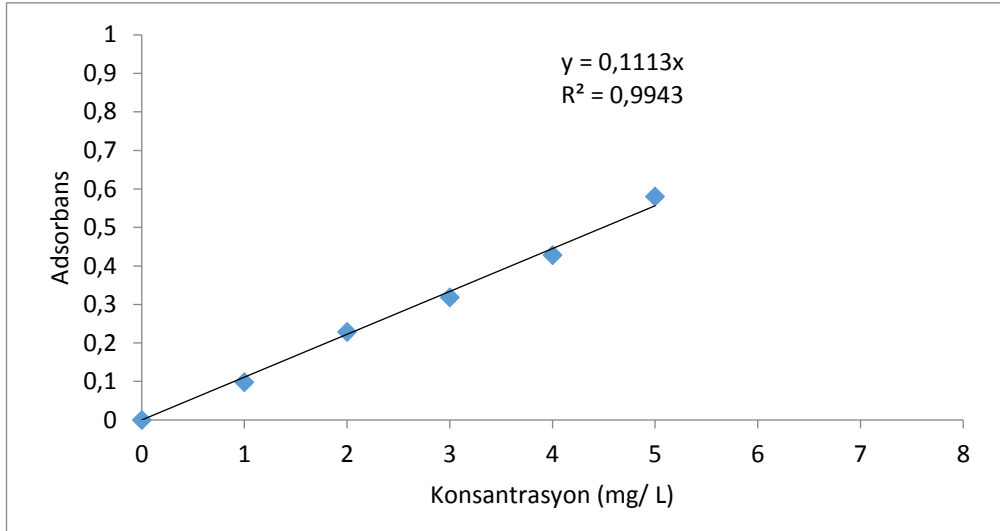
Araştırmada toz haline getirilen klinoptilolit, Sigma Aldrich firmasından temin edilen toz halinde olan kitosan ile kaplanılmıştır. Uygun boyuta getirilen KKK, ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir.

### **5.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Kullanılan bu kimyasallardan NaOH ve HCl Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır, Kitosan Sigma Aldrich (İrlanda) firmasından satın alınmıştır. Klinoptilolit Manisa (Gördes)' dan temin edilmiştir, Metil Violet Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan destile su (kimyasal direnci: 18 MΩ cm) Nüve (model no: NS112) marka cihazdan elde edilmiştir.

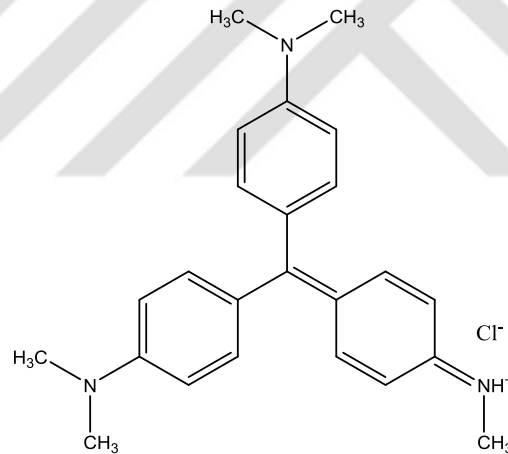
### **5.3. Kullanılan Boyar Madde**

Çalışmada kapalı formülü  $C_{24}H_{28}N_3Cl$  olan boyar madde olarak Metil Violet kullanılmıştır. Metil violet 393,958 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. MV' e ait 1000 mg/L stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanan 1-2-3-4-5 mg/L'lik derişimlerde çözeltiler adsorbans değerleri okunarak hazırlanmıştır. Boyar maddenin etkin dalga boyları belirlenmiştir. Cihaz kalibre edilmiş ve boyar maddeye ait kalibrasyon eğrisi Şekil 5.1. 'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Metil violet için kalibrasyon eğrisi (579nm)

Metil violetin kimyasal yapısı aşağıdaki Şekil 5.2.' da gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Metil violetin yapısı

#### 5.4. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar, UV-Vis spektrofotometre Shimadzu marka (model no: 2401). Boya çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası derişimlerini ölçmek için kullanılan dalga boyu 579 nm'dir. Thermo marka (model no: Orion 3 star) pH metre, IKA marka (model no: KS 501) manyetik karıştırıcı, Blulab marka (model no: BKHS) Etüv, Precisa marka (model no: XB220A) hassas terazi, MICROMERITIC marka (model no: ASAP 2020) BET yüzey alanı ölçüm cihazı, JEOL JSM marka (model no: 6060LV) SEM taramalı

elektron mikroskobu, RIGAKU marka (model no: D/Max 2200 PC) XRD X-Işını Difraktometresi, Perkin Elmer marka (model no: Spectrum Two) FT-IR Spektrofotometresi.

### **5.5. Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması**

Öncelikle 8 g kitosan 400 mL %2 lik asetik asit ile karıştırıldı ve zamanla jöle kıvamına gelmesi beklenildi. Aynı bir beherde 40 g klinoptilolit toz haline getirildikten sonra 400 mL destile su ile beraber 30 dakika karıştırıldı. 2 farklı beherde hazırlanan çözeltiler ortak bir beherde toplandıktan sonra 90 dakika oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile çalkalandı. Karıştırma işleminden sonra çözelti pH' sı 6' ya 2M NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Çözelti süzöldükten sonra 105 °C derecede etüvde kuruma işlemine tabi tutuldu. Kurutulan modifiye edilmiş KKK maddesi öğütöldü ve ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edildi [91].

### **5.6. Adsorpsiyon Deneyleri**

Batch adsorpsiyon yöntemi ile pH, sıcaklık, adsorbans miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi etkilerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri hesaplandı.

### **5.7. Adsorpsiyon Metodu**

Belirli miktarlardaki KKK çeşitli konsantrasyonlardaki 100 mL hacmindeki Metil violet çözeltisine eklendi ve elde edilen çözeltiler karıştırıcı eşliğinde belirlenmiş zaman aralıklarında ve çeşitli sıcaklıklarda çalkalandı. Süzme işleminden sonra, adsorplanmadan kalan metil violet denge konsantrasyonu 579 nm de UV-Vis spektrofotometre ile belirlendi. Çözeltideki metil violet adsorpsiyon miktarı ve yüzdesi aşağıda bulunan eşitlikler kullanılarak hesaplaması yapılmıştır. (Eşitlik 5.1) ve (Eşitlik 5.2) [92, 93].

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{w} \times m \quad (5.1)$$

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (5.2)$$

$q_e$ : Adsorbe edilen metil violet miktarı (mg/g)

$C_o$ : Metil violet başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Adsorplanmadan kalan metil violet miktarı (mg/L)

$w$ : KKK miktarı (g)

$m$ : Çözelti hacmi (g)' dir.

### 5.8. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Hazırlanan KKK' nin sulu çözeltiden metil violet adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek için, 25 mg/L 100 mL metil violet çözeltisine 0,5 g KKK numunesi eklendi ve ayrıca 50 mg/L 100 mL metil violet çözeltisine 0,5 g KKK numunesi eklenerek, çözeltilerimiz 250 mL'lik erlenler içerisine bırakıldıktan sonra 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri yardımıyla (2-9) pH larına ayarlandı. Her biri numaralandırılmış olan erlenler oda sıcaklığında 60 dakika süreyle karıştırıcıya bırakıldıktan sonra 250 mL'lik balon joje içerisine süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü, numuneler alındıktan sonra spektrofotometrede sonuçlara bakıldı.

### 5.9. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada farklı miktarlardaki KKK ve farklı konsantrasyonlardaki metil violet çözeltisinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Deneyleerde 0,1-1 g KKK kullanılmıştır. Alınan bu miktarların herbiri (25-150) mg/L olan metil violet çözeltileri içine ilave edilmiştir. Oluşturulan karışımlar numaralandırılmış erlenler içerisine bırakıldıktan sonra 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri yardımıyla pH 6'ya ayarlandı. Her biri numaralandırılmış olan erlenler oda sıcaklığında 60 dakika süreyle karıştırıcıya bırakıldıktan sonra 250 mL'lik balon joje içerisine mavi bantlı

süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü, numuneler alındıktan sonra spektrofotometrede sonuçlara bakıldı.

#### **5.10. Sürenin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi**

KKK numunemizden 0,1 g alınarak, 250 mL'lik erlenler içerisinde bulunan 25-125 mg/L'lik 100 mL metil violet çözeltileri içerisinde ilave edildi ve 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri yardımıyla pH 6 ya ayarlandıktan sonra 5-120 dakikalarda karıştırıldı. Sonra süzgeç kağıdı yardımıyla 100 mL lik balon jodeler içerisinde süzülerek örnekler alındı. Alınan örnekler spektrofotometrede sonuçlara bakıldı.

#### **5.11. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi**

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla 0.5 g KKK pH 6 aralığında 25-125 mg/L konsantrasyonundaki 100 mL metil violet çözeltilerine eklendi. Her biri numaralandırılmış olan erlenler 298K, 308K ve 318K' de 60 dakika karıştırdıktan sonra her biri süzgeç kağıdı yardımıyla 100 mL lik balon jodelere süzüldü ve alınan örnekler spektrofotometrede sonuçlara bakıldı.

#### **5.12. Desorpsiyon Çalışmaları**

Elde etmiş olduğumuz KKK yüzeyinde tutunmuş olan Metil violeti geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasına dair bilgi edinmek için, 0,05, 0,1, 0,2 M 100 mL NaOH çözeltileri ile desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu işlem gerçekleştirilirken NaOH çözeltilerine 0,2 g KKK eklendi, pH 6'ya ayarlandı, 150 rpm çalkalama hızında, 298K sıcaklığında 60 dakika boyunca çalkalandı. Numaralandırılmış erlenler 100 mL'lik balon jodelere süzülüp daha sonra UV-Vis spektrofotometrede sonuçlar bakıldı. Daha sonra adsorplayıcılar Metil violet çözeltilisinden ayrılarak, destile su ile yıkanıp 298K oda sıcaklığında bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Kurutulan adsorplayıcıdan desorpsiyon döngüsünün 7 kez tekrarlanmasında aynı işlemler ile devam ederek UV-Vis spektrofotometresinde sonuçlar bakıldı ve yapılan ölçümler neticesinde

adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır. Çözeltideki metil violet desorpsiyon miktar yüzdesi aşağıda bulunan eşitlik kullanılarak hesaplaması yapılmıştır (Eşitlik 5.3) [ 94].

$$\%D = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (5.3)$$

$C_d$ : Metil violetin desorpsiyon sürecindeki denge konsantrasyonu (mg/L)

$C_a$ : Metil violetin adsorpsiyon sürecindeki denge konsantrasyonu (mg/L)

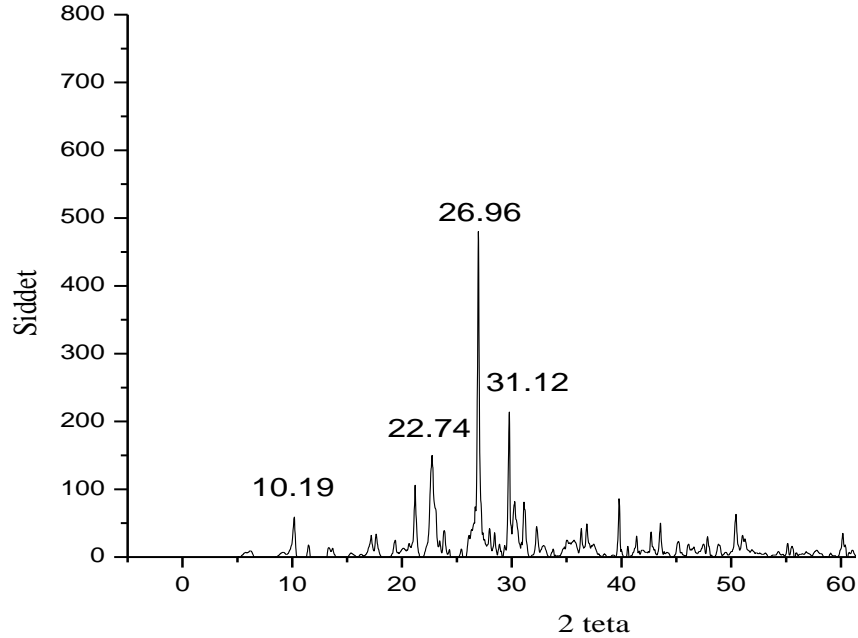


## BÖLÜM 6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

### 6.1. XRD Sonuçları

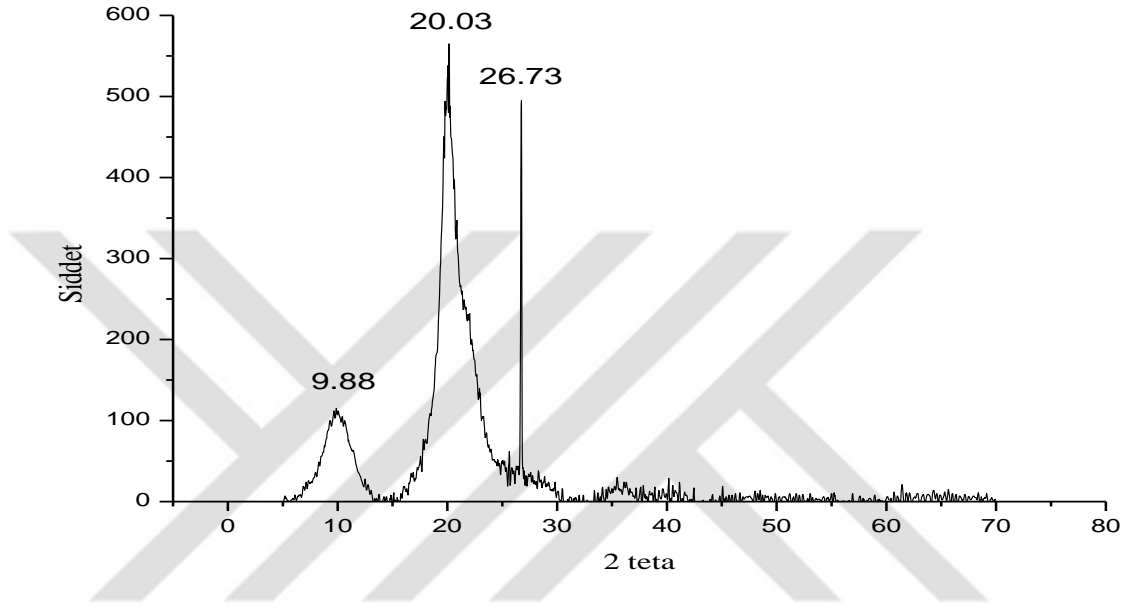
Klinoptilolit, kitosan, KKK ve boyar madde kaplı adsorpsiyon sonrası KKK ya ait toz halindeki örneklerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri XRD spektrumu ile verilmiştir.

XRD spektrumu incelendiğinde klinoptilolitin  $2\theta$  karakteristik yansıma pikleri  $10,19^\circ$ ,  $22,74^\circ$ ,  $26,96^\circ$ ,  $31,12^\circ$  'de görülmüştür. Şekil 6.1.'de klinoptilolitin keskin pikler gösterdiği görülmektedir. Görülen bu keskin pikler klinoptilolitin yüksek kristalinite yapıda olduğuna işaret etmektedir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir. [ 95, 96].



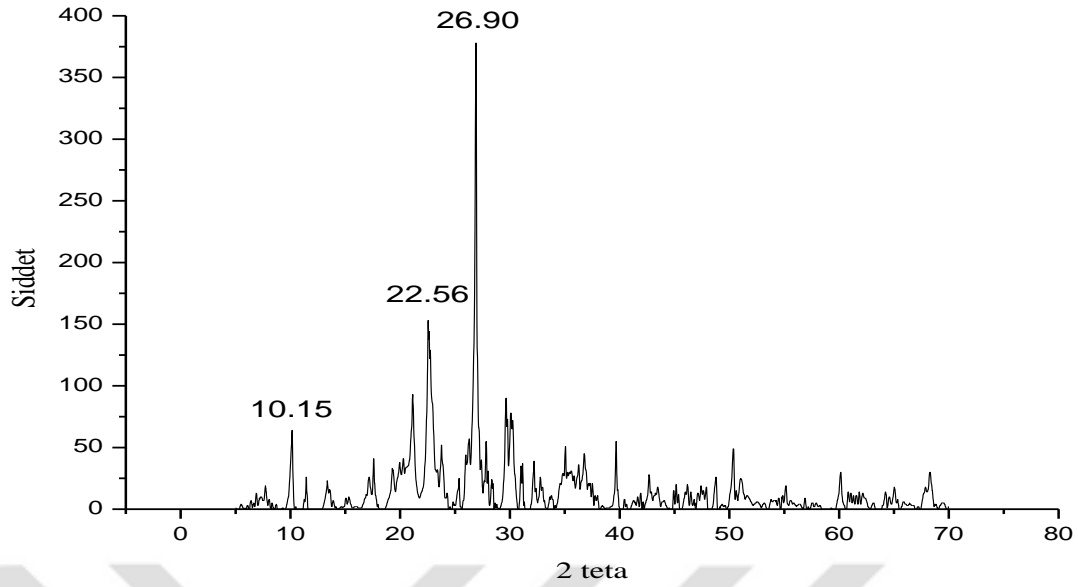
Şekil 6.1. Klinoptilolit XRD spektrumu

Şekil 6.2.'de görüldüğü üzere kitosan'ın  $2\theta$  karakteristik yansıma pikleri  $9,88^\circ$ ,  $20,03^\circ$ ,  $26,73^\circ$  vermiştir. Görülen bu pikler kitosanın amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [97].



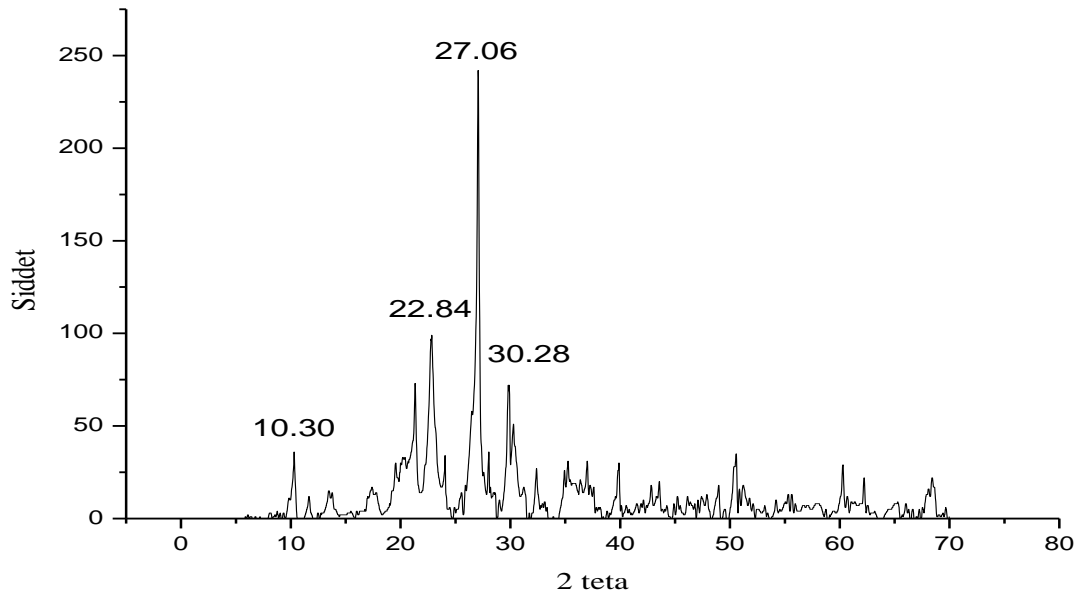
Şekil 6.2. Kitosan XRD spektrumu

Şekil 6.3.'de görüldüğü üzere KKK'nin  $2\theta$  karakteristik yansıma pikleri  $10,15^\circ$ ,  $22,56^\circ$ ,  $26,90^\circ$  vermiştir.  $10^\circ$  ve  $20^\circ$  tipik kitosan için kırılma pikleridir. Görülen bu pikler KKK'nin yapısındaki klinoptilolit ve kitosanın birleşmesi sonucu amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [97, 98].



Şekil 6.3. KKK XRD spektrumu

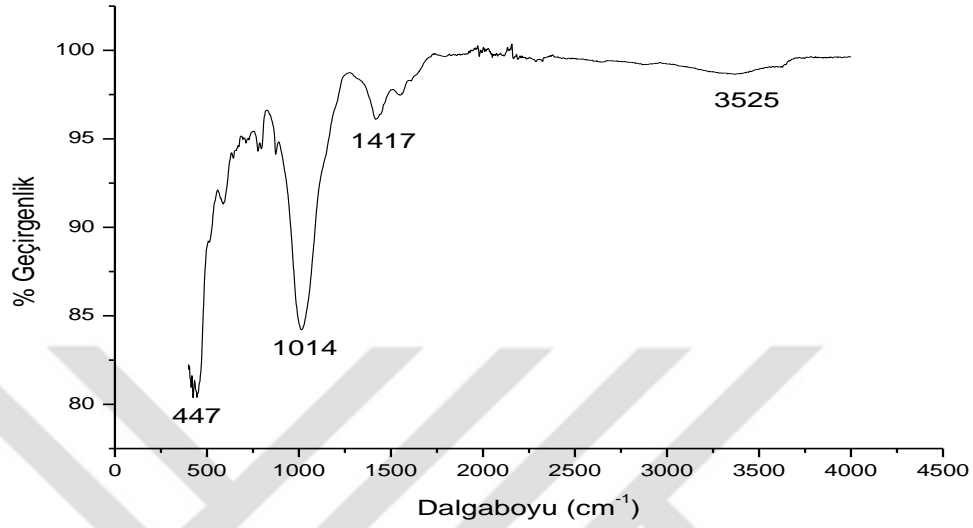
Şekil 6.4.'de görüldüğü üzere boyar madeli KKK'ın  $2\theta$  karakteristik yansıma pikleri  $10,30^\circ$ ,  $22,84^\circ$ ,  $27,06^\circ$ ,  $30,28^\circ$  vermiştir.  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  ve  $30^\circ$  kitosan ve klinoptilolit için kırılma pikleridir [96 97, 98]. Görülen bu pikler KKK'ın yapısındaki klinoptilolit ve kitosanın birleşmesi ile birlikte şiddet değerlerinin azaldığını ve meydana gelen kompozitin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmiştir. Literatürdeki sonuçlarda bu durumu desteklemektedir.



Şekil 6.4. Boyar maddeli KKK XRD spektrumu

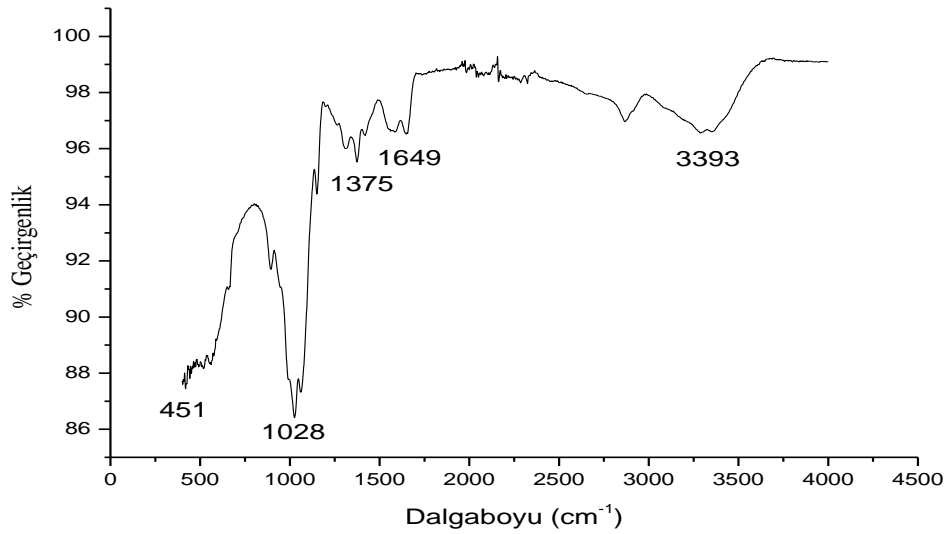
## 6.2. FTIR Analizi

Klinoptilolit, kitosan, KKK ve boyar madde adsorpsiyonu sonrası KKK' e ait örneklerin FTIR analizi sonuçları Şekil 6.5-6.8. arasındadır.



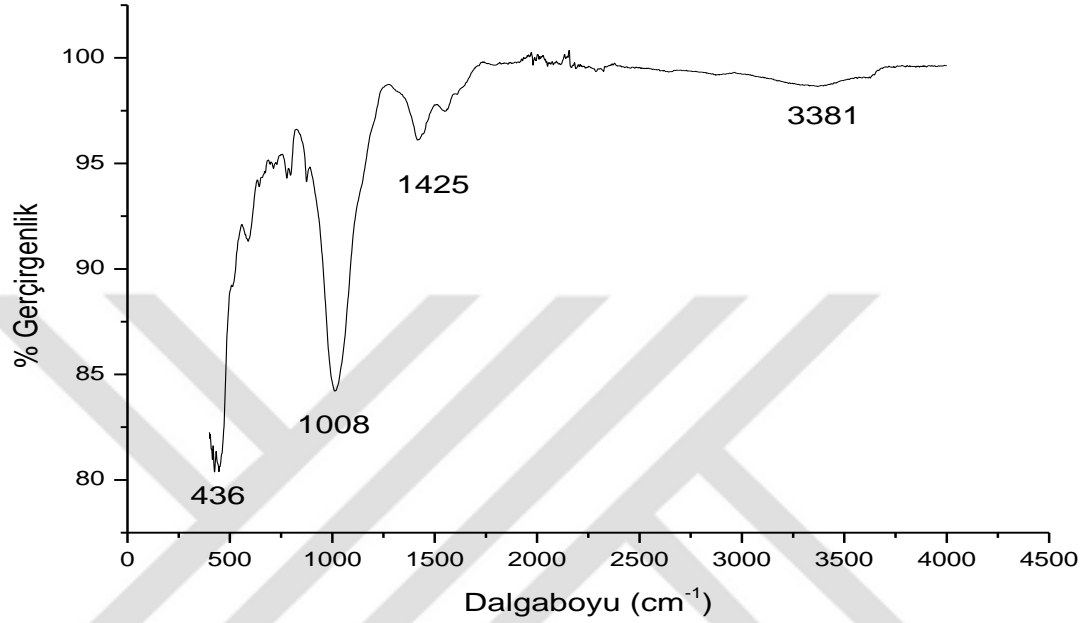
Şekil 6.5. Klinoptilolit için FTIR grafiği

Şekil 6.5.' deki klinoptilonit spektrumundaki yaklaşık 420-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bant AlO ile bağlı olan tetrahedral bağından kaynaklanan titreşimleri göstermektedir. 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen büyük bant kafes yapıdaki SiO ile bağlı olan su moleküllerinden ileri gelmektedir. 1417  $\text{cm}^{-1}$  de tespit edilen bant N-H ve -C-O-C gerilme titreşimlerini ve 3500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen bant ise yine Ca ve OH bağlarından kaynaklanmaktadır [40, 80].



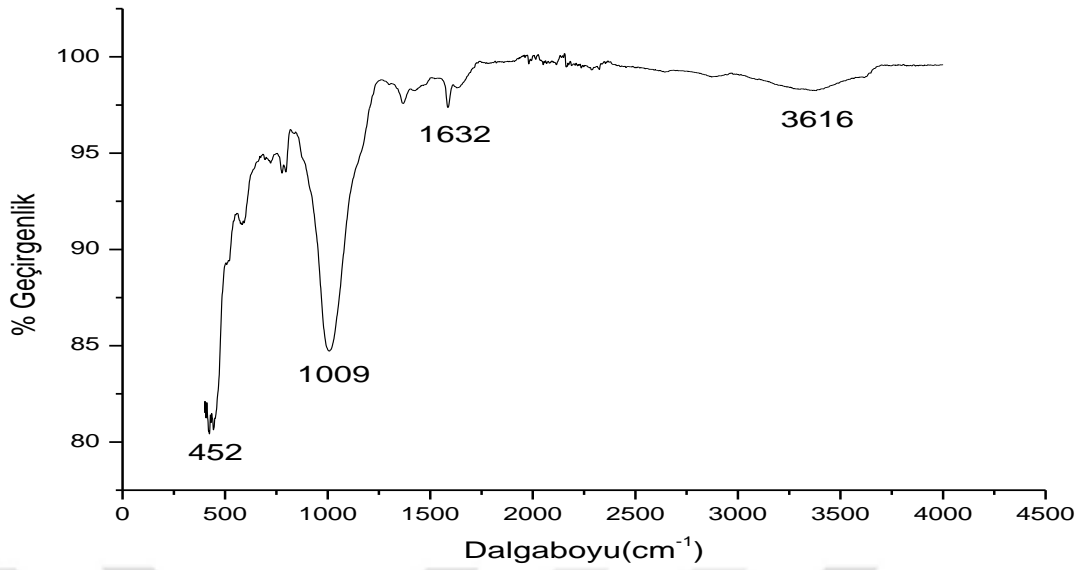
Şekil 6.6. Kitosan için FTIR grafiği

Şekil 6.6.'da görülen kitosan spektrumundaki, yaklaşık  $1375\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bantlar N-Asetilglukozaminin ve C-N karakteristik bandını göstermektedir.  $1649\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bant amit gruplarındaki N-H ve C=O gerilme titreşimlerini,  $3393\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bant OH ve N-H titreşimlerini göstermektedir [99, 100].



Şekil 6.7. KKK için FTIR grafiği

Şekil 6.7.'de KKK spektrumuna ait, yaklaşık olarak  $3381\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bant O-H ve N-H gerilme titreşimlerini,  $1425\text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bant N-H ve -C-O-C gerilme titreşimlerini,  $1008\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki bant ise aynı klinoptilonitte olduğu gibi klinoptilolite ait Si-O-Si gerilme bağlarını göstermektedir. Tespit edilen pikler yeni bir grubun oluşumunu gösterir ve oluşan bileşiğin kompozit olduğunu gösterir. Klinoptilonit ve KKK FTIR grafiklerinin benzer sonuçlar göstermesi kompozit oluşumundan kaynaklanmaktadır [101].

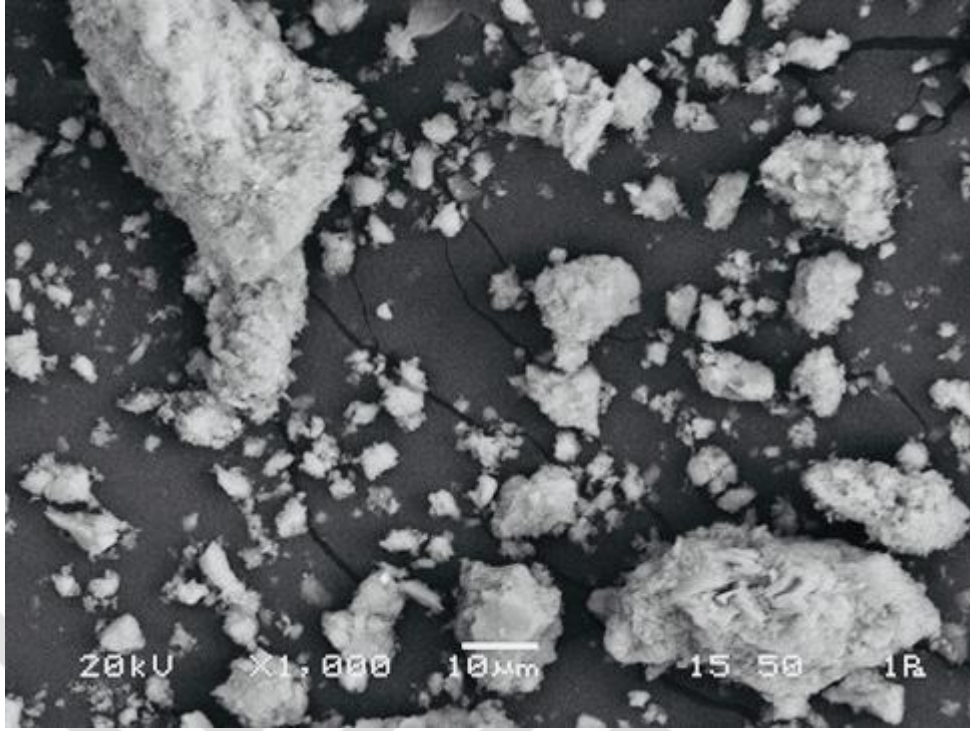


Şekil 6.8. Boyar madde sonrası KKK için FTIR grafiği

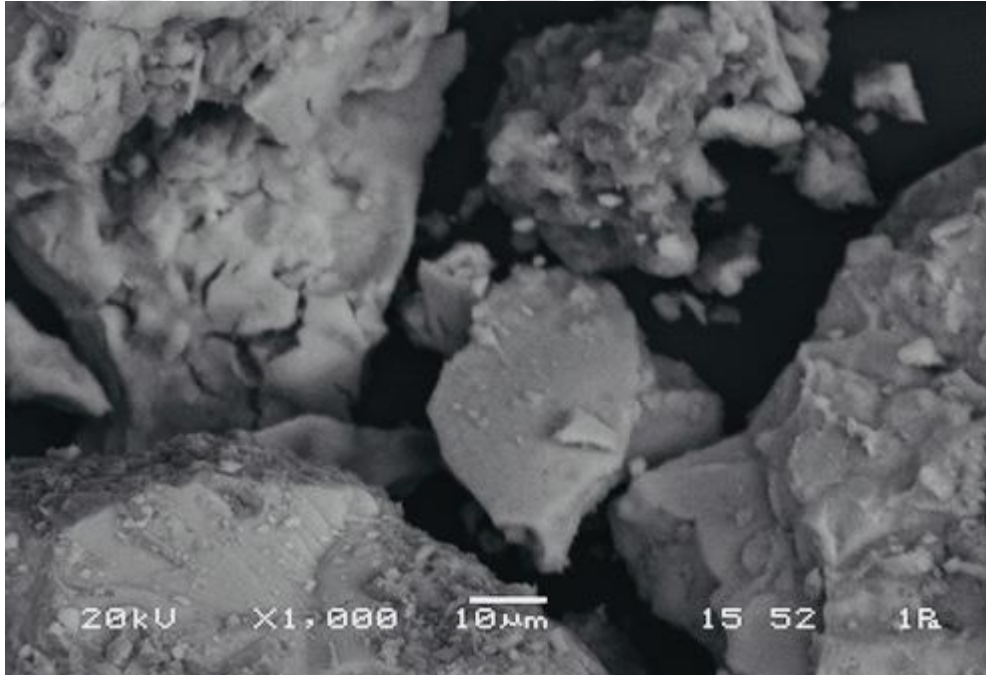
Şekil 6.8.'de boyar madde sonrası KKK spektrumuna ait yaklaşık  $452 \text{ cm}^{-1}$  olan pik AlO ile bağlı olan tetrahedral bağından kaynaklanan titreşimleri göstermektedir,  $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen büyük pik kafes yapıdaki SiO ile bağlı olan su moleküllerinden ileri gelmektedir,  $1632 \text{ cm}^{-1}$  de tespit edilen bant boyar maddeden kaynaklanan amit gruplarındaki N-H ve C=O gerilme titreşimlerini,  $3500 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pik ise yine Ca ve OH bağlarından kaynaklanmaktadır [40, 80, 99, 100, 102].

### 6.3. SEM Sonuçları

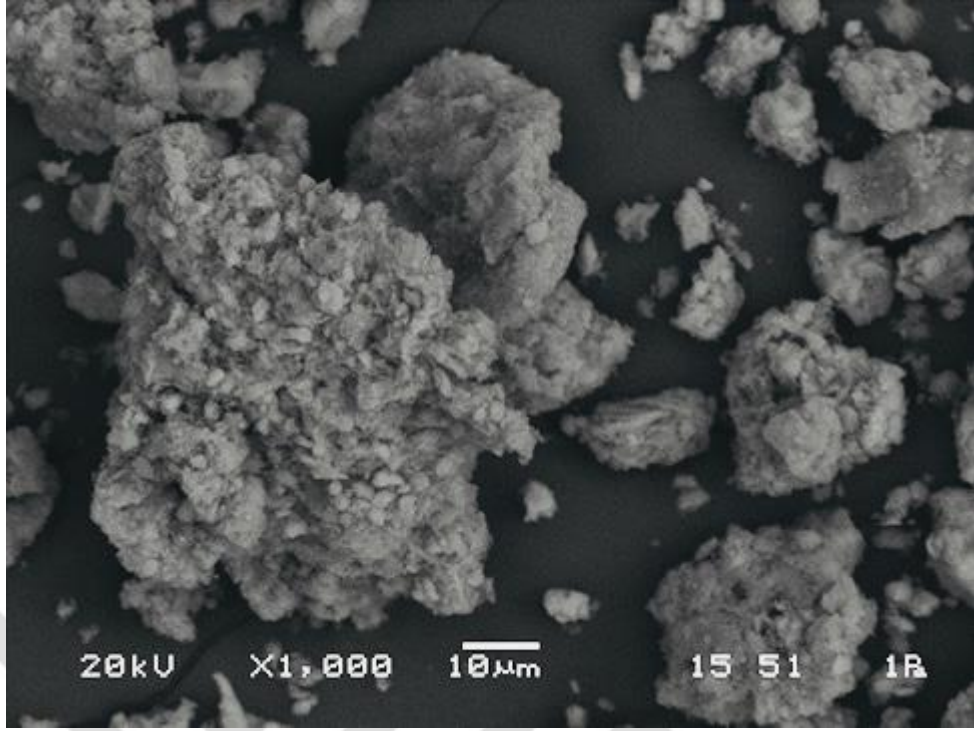
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği 1000 defa büyütülerek klinoptilolit, kitosan, KKK ve MV adsorpsiyon sonrasındaki KKK taneciklerinin yüzey morfolojisini araştırmak için kullanıldı ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.9.-6.12. 'de gösterilmektedir.



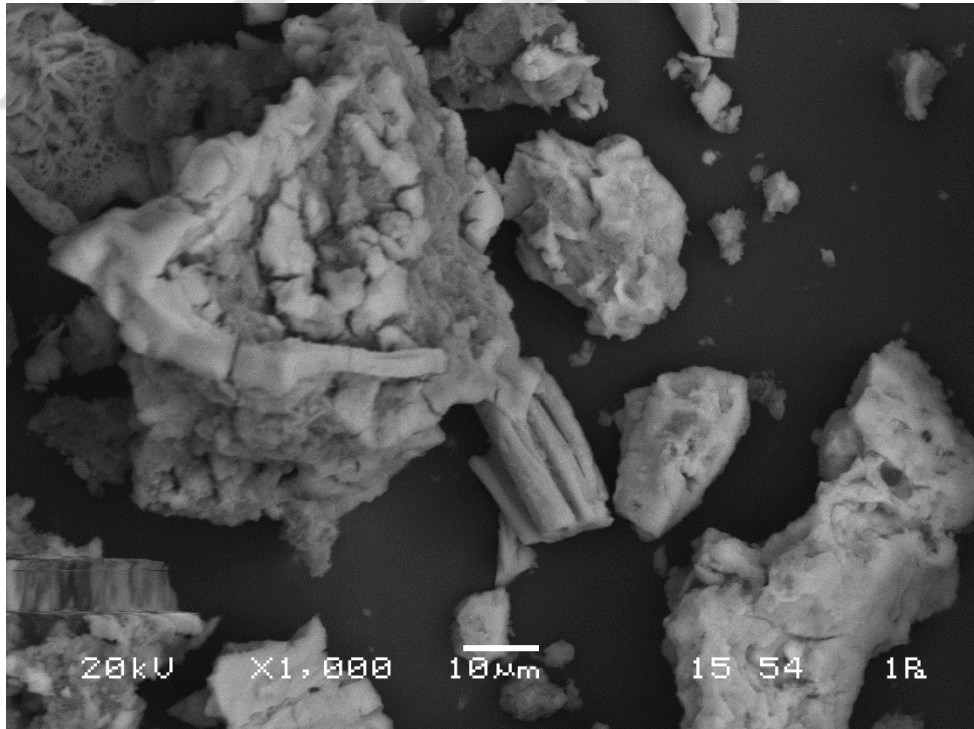
Şekil 6.9. Klinoptilonit SEM görüntüsü (10  $\mu$ m)



Şekil 6.10. Kitosan SEM görüntüsü (10  $\mu$ m)



Şekil 6.11. KKK SEM görüntüsü (10 µm)



Şekil 6.12. Adsorpsiyon sonrası KKK SEM görüntüsü (10 µm)

Şekil 6.9.'de görülen Klinoptilonit SEM görüntüsü incelendiğinde; tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilonit mineralini göstermektedir [102]. KKK' in SEM görüntüleri Şekil 6.11.'de görülen kompozitin düz ve düzensiz bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu ve gözenekli yüzeye sahip olduğunu göstermektedir [1]. Şekil 6.12.'de KKK'in MV adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde ise MV' in KKK' in gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 6.4. BET Yüzey Alanı Sonuçları

BET teorisinin temelini oluşturan, yüksek bir gözenek hacmine sahip olan gözenekli yapıların daha çok adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [100]. Klinoptilolit ve KKK örneklerle yapılan yüzey alanı sonuçları Tablo 6.1.'de gösterilmiştir. Tablo 6.1.'de görüldüğü üzere BET yüzey alanının klinoptilonit'in kitosan ile kaplandıktan sonra arttığı gözlemlenmiştir. Öyle ki oluşan yapıdaki adsorban özellikteki klinoptilolit yüzeyine yayılan kitosanın, adsorpsiyon yüzeyinin kendi saf haline göre daha genişlemiş olduğunu gösterir ve bu da adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir. Kitosanın yüksek su tutma/şişme özelliklerine sahip olması ise ortamda bulunan iyonların klinoptilolit yüzeyine adsorpsiyonu sürecinde, kütle aktarımına izin vereceğinden KKK'in adsorban özelliği kendi bileşenlerinin saf haldeki adsorban özelliklerinden daha yüksek kapasitede gerçekleşecektir [72].

Tablo 6.1. BET analiz sonuçları

Yapısal Parametreler	Klinoptilolit	Kitosan kaplı Klinoptilolit
BET yüzey area ( $S_{BET}$ ) ( $m^2/g$ )	0,4688	13,0095
Langmuir Yüzey Alanı( $m^2/g$ )	0,6461	18,1098
Mikro gözenek alanı ( $m^2/g$ )	0,5577	2,6776
BJH ortalama gözenek uzunluğu width (4V/A) nm	2,9534	2,9045
t-plot dış yüzey alanı ( $m^2/g$ )	0,0888	10,3319

## 6.5. Metil Viyolet Adsorpsiyonu Sonuçları

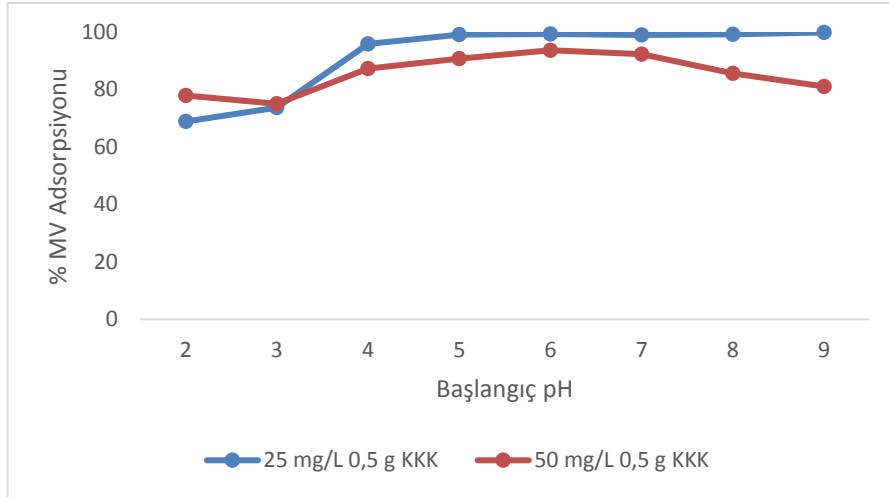
Üretilen KKK' in adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için boyar madde olarak MV kullanılmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonu, farklı başlangıç pH'ı, farklı başlangıç süresi, sıcaklık (298-318 K) ve farklı başlangıç madde miktarlarında ki KKK, MV çözeltileri içerisinde ilave edilmiştir ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

### 6.5.1. pH' ın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

Adsorpsiyon derecesini ölçen etkili faktörlerden biri pH'dır. KKK ile MV adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek için 2 ile 9 arasında değişen pH' larda 25 mg/L ve 50 mg/L gibi farklı konsantrasyonlarda 0,5 g KKK ile incelenmiştir. KKK'in MV adsorpsiyonu üzerine etkisi için bulunan parametrelerin değerleri ve elden edilen değerler Tablo 6.2.'de ve % MV adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 6.13.'de gösterilmiştir. Kitosanın amin grupları düşük pH larda protonlaştığından ve MV nin katyonik boya olup içerdiği az da olsa pozitif iyonlarının suya girişiyle birlikte MV adsorpsiyonunun belirli bir pH a kadar artıp sonra azaldığı gözlemlenmektedir ve en yüksek verim elde edilen çalışmalar pH 6 ile yapılmıştır [46,47].

Tablo 6.2. MV adsorpsiyonuna pH etkisi

pH	MV adsorpsiyonu (%)	
	25 mg/L 0,5 g KKK	50 mg/L 0,5 g KKK
2	68,91	77,97
3	73,72	75,07
4	95,93	87,37
5	99,13	90,79
6	99,43	93,73
7	99,06	92,30
8	99,28	85,62
9	99,02	81,11



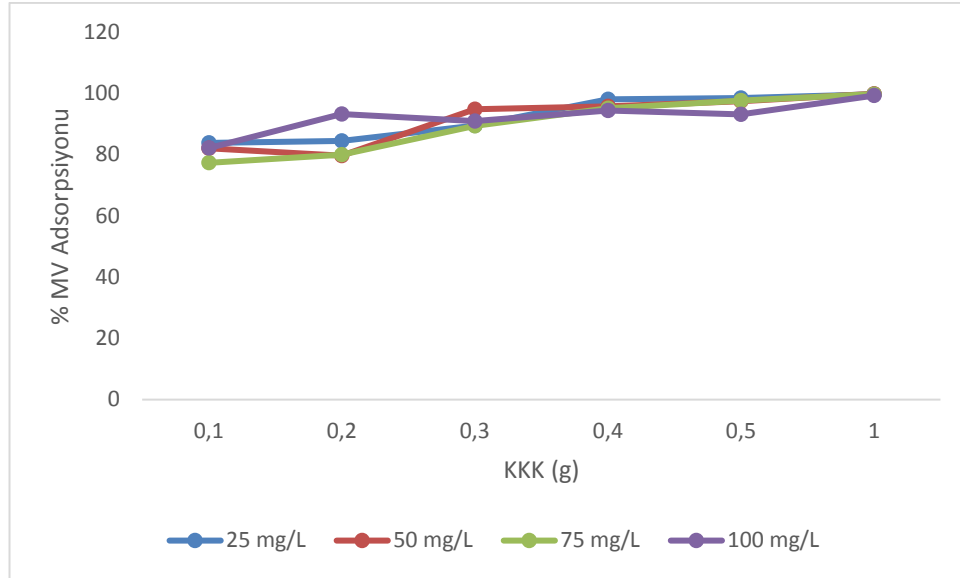
Şekil 6.13. % MV adsorpsiyonunun pH ile değişimi

### 6.5.2. KKK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

KKK madde miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi 25-125 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonlarında 0,1- 1 g KKK kullanılarak çalışıldı. KKK miktarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi için bulunan parametrelerin değerleri ve elden edilen verimler Tablo 6.3.'de, MV % adsorpsiyonunun KKK madde miktarı ile değişimi Şekil 6.14.'de verilmiştir. Yapılan KKK ile MV giderimi deneyimizde kullanılan klinoptilolit ve kitosan maddelerimizin artışı ile ve adsorbe edilecek yüzeyin sayısının artmasıyla adsorbans yüzeyi genişleyerek adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. 1 g KKK'nin MV adsorpsiyonu en yüksek verim olarak görülmüştür. Ama biz çalışmamızda %90 üzerinde verim gözlenmesinden dolayı madde israfını engellemek için 0,5 g lık madde miktarı ile çalışmalarımıza devam ettik. [103, 104, 105].

Tablo 6.3. KKK madde miktarının % MV adsorpsiyonuna etkisi

KKK (g)	MV adsorpsiyonu (%)			
	25 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>	75 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>
0,1	83,85	82,13	77,34	82,16
0,2	84,51	79,68	80,00	93,28
0,3	89,52	94,82	89,43	90,99
0,4	98,10	95,78	95,20	94,44
0,5	98,55	97,49	97,63	93,15
1	99,72	99,90	99,79	99,30



Şekil 6.14. % MV adsorpsiyonunun KKK madde miktarı ile değişimi

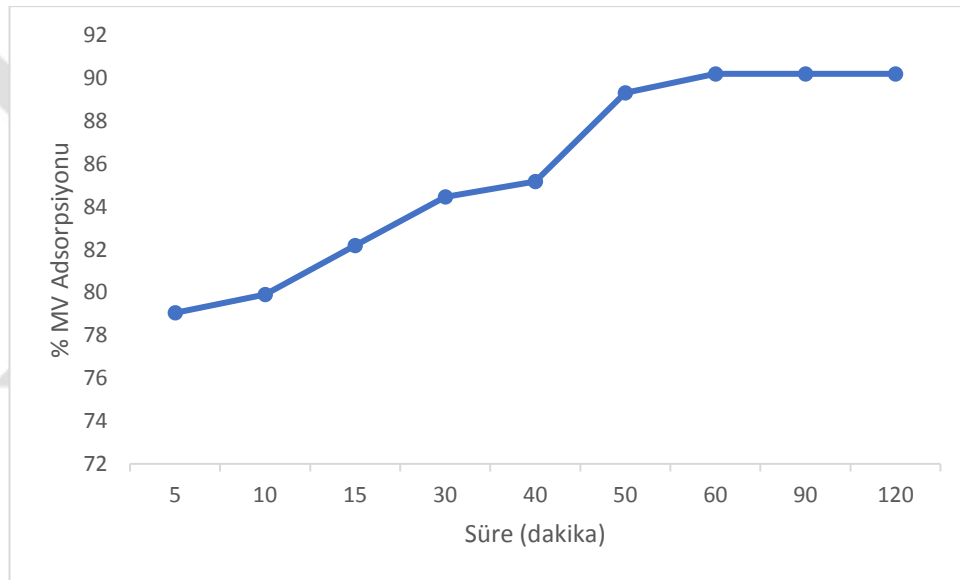
MV adsorpsiyon yüzdesinin 4 farklı konsantrasyonda artan KKK miktarı ile arttığı gözlemlenmiştir.

### 6.5.3. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

KKK ile MV adsorpsiyonuna süre etkisini incelemek için 0,1 g alınan KKK' in 0-120 dakika arasında değişen sürelerde incelenmiştir. Zamanın artması ile MV adsorpsiyonunun 60. dakikaya kadar arttığı ve sonrasında sabitlendiği gözlemlenmiştir. Böylece KKK ile MV adsorpsiyonu denge zamanı 60 dakika olarak bulunmuştur. Kesin sonucun belirlenmesi için 120 dakika boyunca dengeye devam edilmiştir. KKK'in MV adsorpsiyonu üzerine süre etkisi için bulunan parametrelerin değerleri Tablo 6.5.'de ve MV adsorpsiyonunun süre ile değişimi Şekil 6.16.'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Sürenin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

Süre (dakika)	MV adsorpsiyonu (%) 100 mg/L , 0,1 g KKK
5	79,05
10	79,90
15	82,20
30	84,47
40	85,18
50	89,32
60	90,21
90	90,21
120	90,21



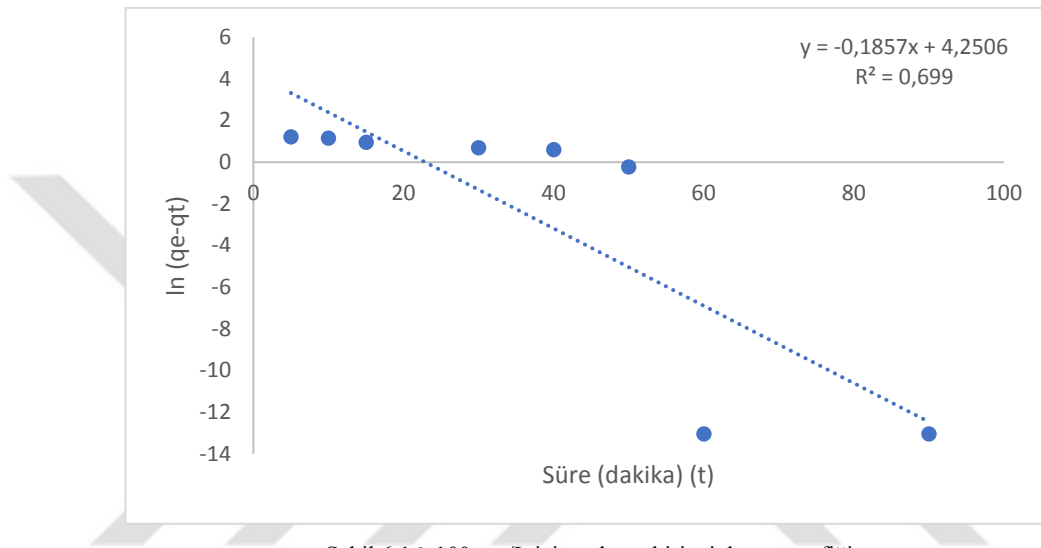
Şekil 6.15. MV adsorpsiyonu süre ile değişimi

### 6.5.3.1. Adsorpsiyon kinetiği

Bu çalışmada hazırlanan 0,1 g KKK ile 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki MV çözeltilerinden MV adsorpsiyonuna ait Yalancı birinci denklem verileri Tablo 6.6.'de verildi. 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki MV çözeltileri için zamana karşı ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) doğrusu Şekil 6.17.'de gösterildi.

Tablo 6.5. 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi için Yalancı 1. derece denklem verileri

t	q <sub>e</sub>	q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub>	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
5	19,7646	3,35	1,2131
10	19,9770	3,12	1,1478
15	20,5510	2,55	0,9468
30	21,1194	1,99	0,6977
40	21,2973	1,82	0,6049

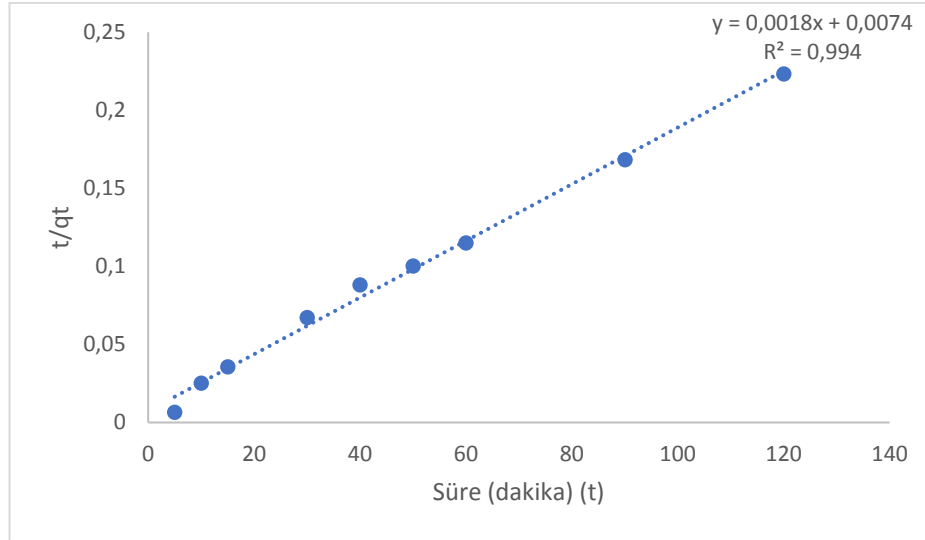


Şekil 6.16. 100 mg/L için yalancı birinci derece grafiği

Bu çalışmada hazırlanan KKK ile 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki MV çözeltilerinden MV adsorpsiyonuna ait Yalancı ikinci denklem verileri Tablo 6.7.'de verildi. 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimindeki MV çözeltileri için zamana karşı t/q<sub>t</sub> doğrusu Şekil 6.18.'de gösterildi.

Tablo 6.6. 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi için Yalancı 2. derece denklem verileri

t (dakika)	q <sub>t</sub>	t/q <sub>t</sub>
5	19,7646	0,0064
10	19,9770	0,0250
15	20,5510	0,0355
30	21,1194	0,0672
40	21,2973	0,0881
50	22,3306	0,1002
60	22,5545	0,1150
90	23,1285	0,1682
120	23,1859	0,2232



Şekil 6.17. 100 mg/L için yalancı ikinci derece grafiği

Sonuçlarda bulunan  $q_e$  değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 6.8.'de gösterildi. Adsorpsiyon kinetiğini aydınlatılabilmek için kinetik veriler Yalancı birinci ve ikinci kinetik modelinde uygulanmıştır. Birinci derece denklemden  $r^2$  değeri 1'den oldukça düşük olmakla birlikte, ikinci dereceden denklemin  $r^2$  değerinin 0,99'dan yüksek olması, 1'e yakın olması ve adsorban başına uzaklaştırılan MV miktarının birinci dereceden denkleme göre fazla olması dolayısıyla adsorpsiyon kinetiğini aydınlatılabilmek için kinetik veriler ikinci derece kinetik modele uygun olduğu sonucuna varıldı. Literatürde sulu çözeltilerde yapılan çalışmalarda bu sonuçlara ulaşılmıştır [90, 106].

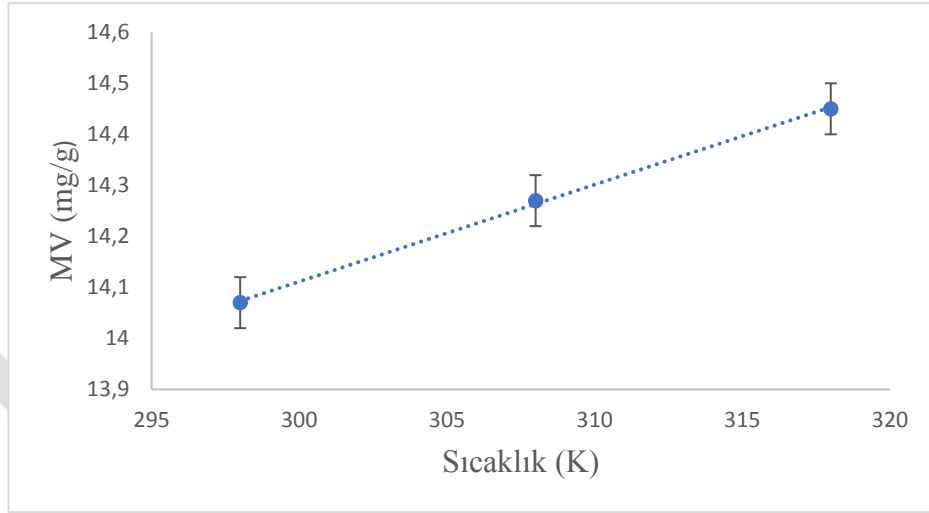
Tablo 6.7. MV adsorpsiyonu için yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ exp}}$	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		$k_1 \times 10$ (h <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r^2$	$k_2 \times 10^3$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r^2$
100	19,71	4,607	1,4721	0,699	9230	23,52	0,994

#### 6.5.4. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi ve termodinamiği

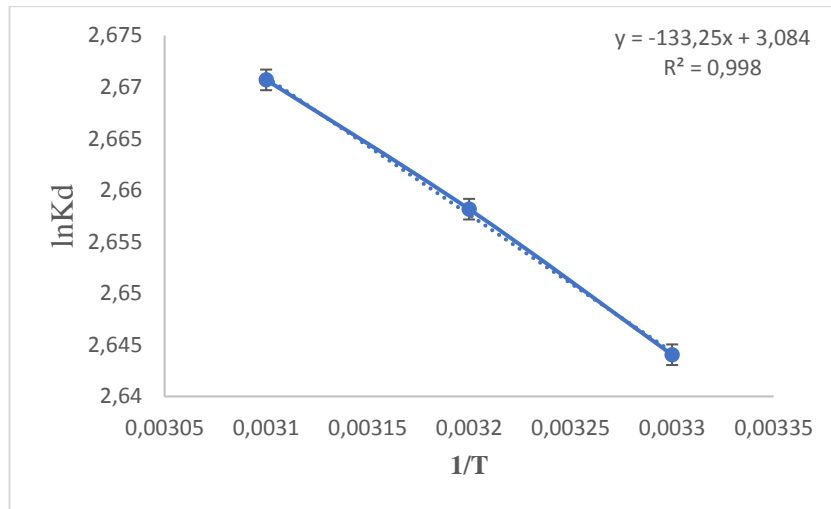
Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi 0,5 g KKK ve 100 mL MV çözeltileri kullanılarak 298K, 308K ve 318 K sıcaklıkları arasında yapıldı. Sıcaklığın artması ile

MV adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. MV adsorpsiyonunun sıcaklıkla beraber paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir ve bu da MV adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir [107]. MV adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi Şekil 6.19.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.18. Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

KKK ile MV adsorpsiyonu için termodinamik veriler değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. MV adsorpsiyonunun Şekil 6.19.'de  $\ln K_d$  ve  $1/T$  grafiği gösterilmiştir.



Şekil 6.19. MV adsorpsiyonunun  $\ln K_d$  ve  $1/T$  grafiği

MV adsorpsiyonu termodinamik parametreleri Tablo 6.9’da gösterilmiştir.

Tablo 6.8. MV adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (kJ/mol K)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)
298	-6,54		
308	-6,79	25,64	7,634
318	-6,84		

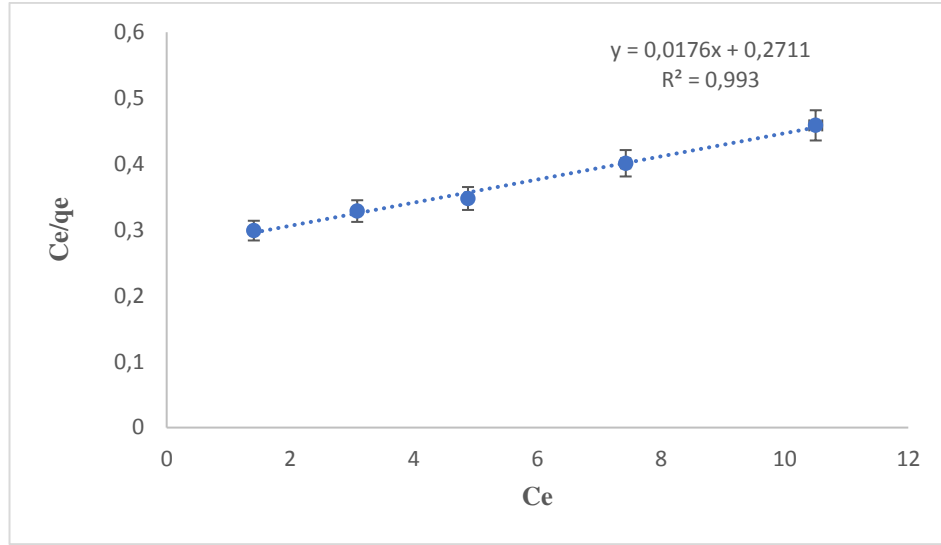
Adsorpsiyon verileri  $\Delta G^0$  değerlerinin tüm sıcaklıklarda negatif olduğunu göstermektedir ve bu da adsorpsiyonun spontane doğasını teyit eder.  $\Delta H^0$  ‘nin pozitif değer çıkması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif çıkan  $\Delta S^0$  değerleri ise adsorbentin adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde artmış olan rastlantısallığı göstermektedir [93, 107, 108, 109].

## 6.6. Adsorpsiyon İzotermi

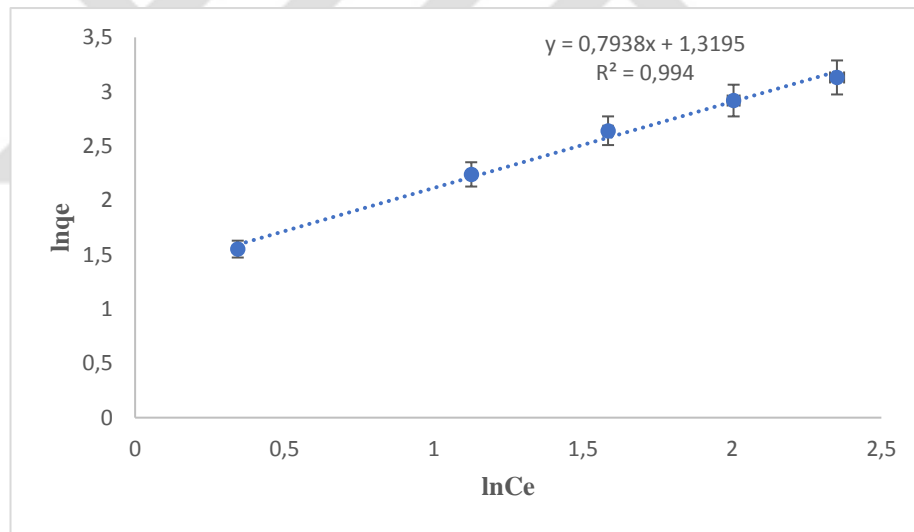
Üç farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı 0,5 g KKK ile MV adsorplama çalışmaları yapılmıştır. 0,5 g KKK için 298, 308, 318 K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri Tablo 6.10.-6.12. arasında, 298, 308, 318K Freundlich ve Langmuir izotermi şekilleri sırasıyla Şekil 6.21.-6.26. arasında verilmiştir. Ayrıca klinoptilolit ve kitosanın da Langmuir ve Freundlich hesaplamaları yapılmış ve Tablo 6.13.-6.14. ve Şekil 6.27.-6.30.’de gösterilmiştir.

Tablo 6.9. 0,5g KKK için 298K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MV (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbans	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,188	1,41	4,71	0,2989	0,3438	1,5513
50	0,411	3,08	9,38	0,3285	1,1259	2,2389
75	0,65	4,87	14,02	0,3476	1,5843	2,6408
100	0,99	7,42	18,51	0,4011	2,0051	2,9185
125	1,4	10,50	22,89	0,4586	2,3516	3,1311



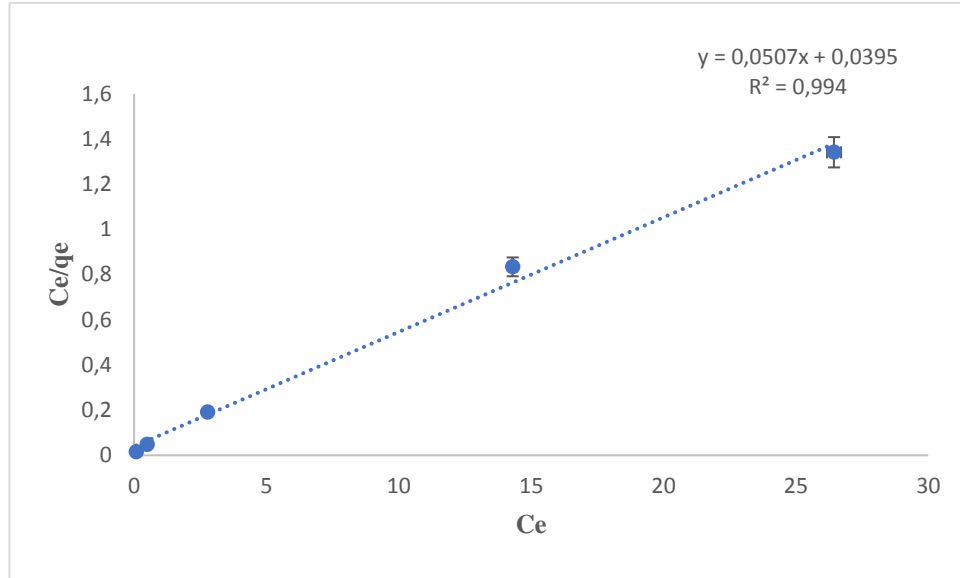
Şekil 6.20. 0,5g KKK için 298K Langmuir izotermi grafiği



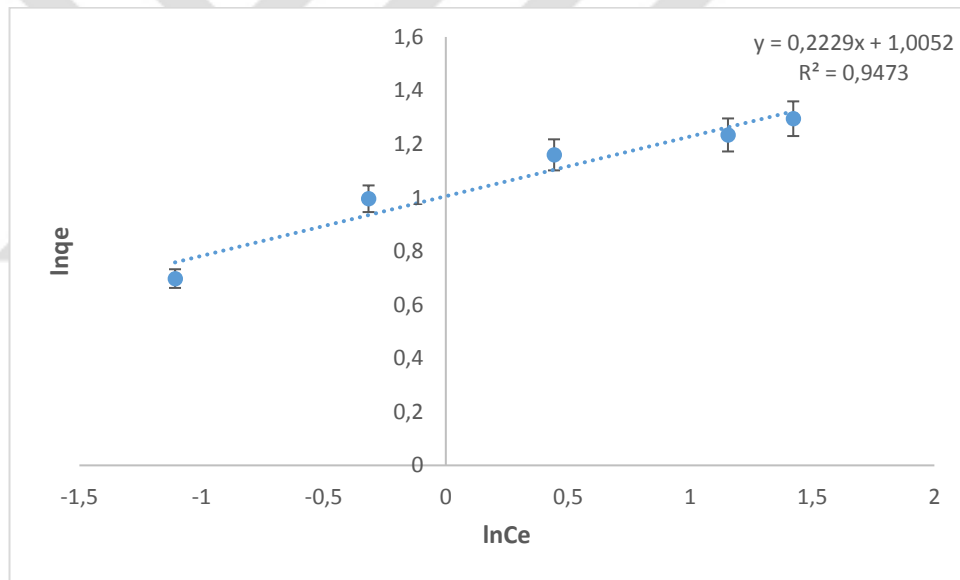
Şekil 6.21. 0,5g KKK için 298K Freundlich izotermi grafiği

Tablo 6.10. 0,5g KKK için 308K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorbans	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_e/q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
25	0,010	0,0778	4,9844	0,0156	-1,1085	0,6976
50	0,062	0,4828	9,9034	0,0487	-0,3161	0,9957
75	0,178	2,7725	14,4454	0,1919	0,4428	1,1597
100	0,918	14,2991	17,1401	0,8342	1,1553	1,2340
125	0,679	26,4408	19,7118	1,3413	1,4222	1,2947



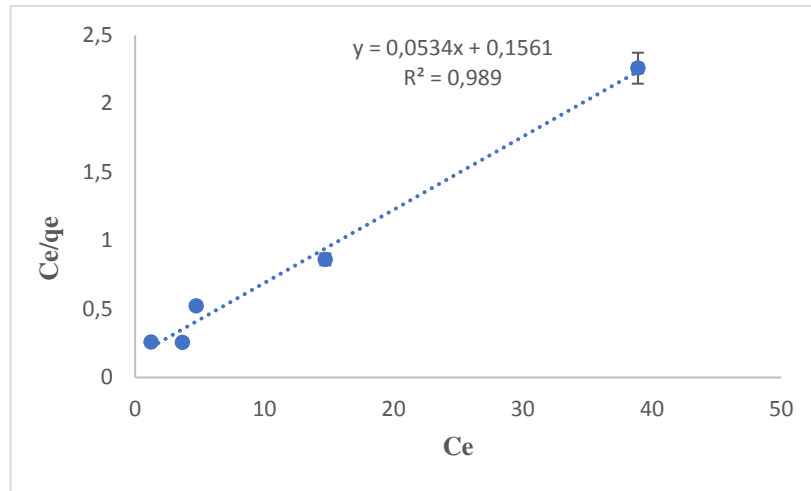
Şekil 6.22. 0,5g KKK için 308K Langmuir izotermi grafiği



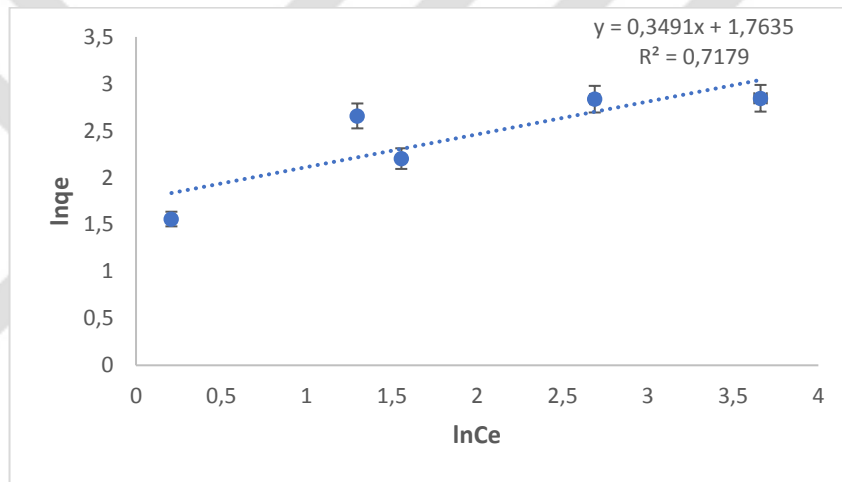
Şekil 6.23. 0,5g KKK için 308K Freundlich izotermi grafiği

Tablo 6.11. 0,5g KKK için 318K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MV (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbans	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,158	1,2305	4,7538	0,2588	0,2074	1,5589
50	0,608	4,7352	9,0529	0,5230	1,5550	2,2030
75	0,470	3,6604	14,2679	0,2565	1,2975	2,6580
100	1,890	14,7196	17,0560	0,8630	2,6891	2,8365
125	0,999	38,9019	17,2196	2,2591	3,6610	2,8460



Şekil 6.24. 0,5g KKK için 318K Langmuir izotermleri grafiği

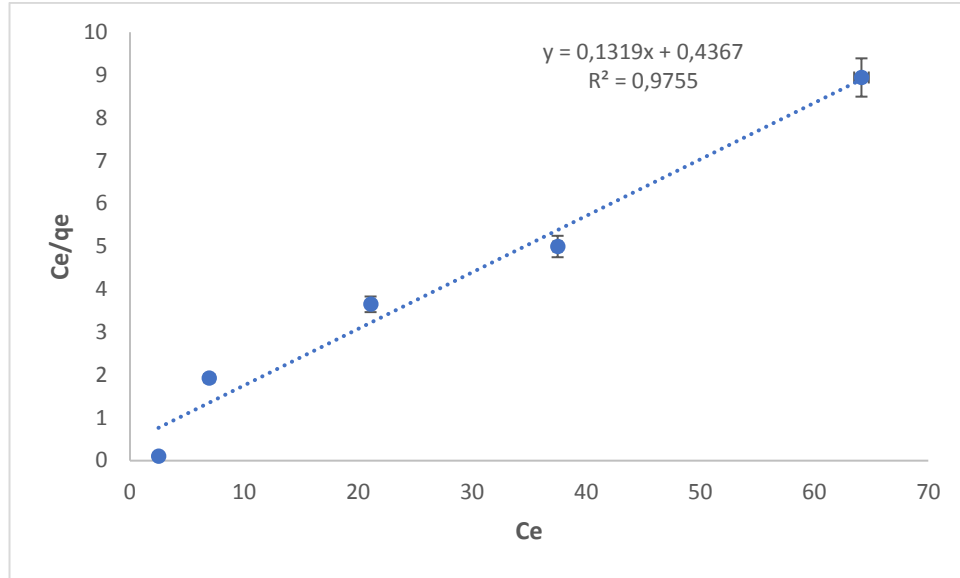


Şekil 6.25. 0,5g KKK için 318K Freundlich izotermleri grafiği

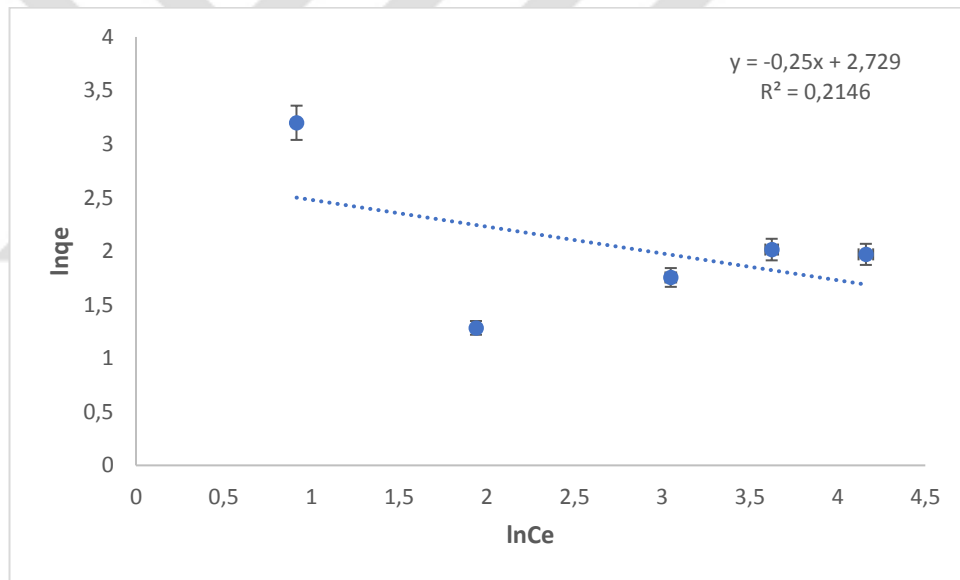
298 K'deki denge derişimlerine karşı 0,5 g kitosan ve 0,5 klinoptilolit ile adsorplanan MV'in Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri sırasıyla Tablo 6.13. ve Tablo 6.14.'de verilmiştir.

Tablo 6.12. 0,5g Kitosan için 298K Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbans	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,463	6,9467	3,6106	1,9239	1,9382	1,2838
50	0,703	21,0952	5,7809	3,6491	3,0490	1,7545
75	0,833	37,4943	7,5011	4,9985	3,6241	2,0150
100	1,71	64,1410	7,1717	8,9435	4,1610	1,9701
125	0,111	2,4981	24,5003	0,1019	0,9155	3,1986



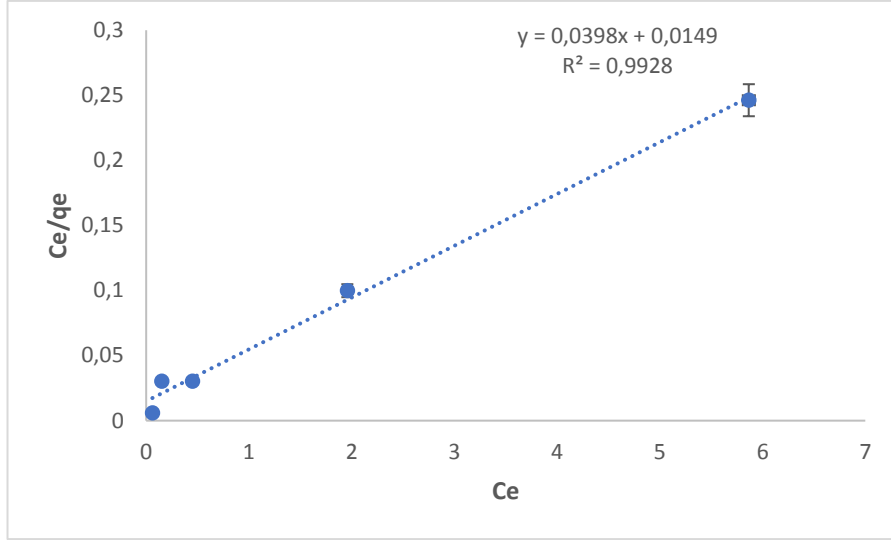
Şekil 6.26. 0,5g Kitosan için 298K Langmuir izotermi grafiği



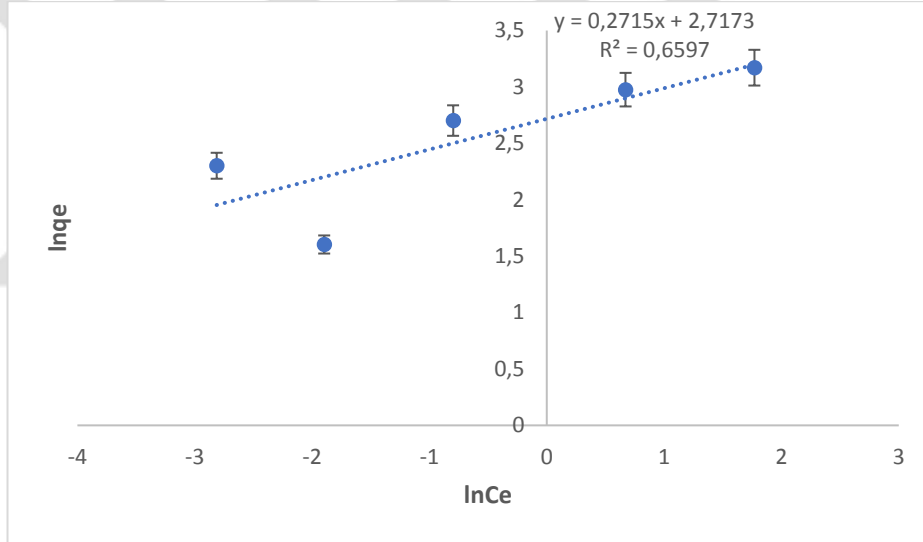
Şekil 6.27. 0,5g Kitosan için 298K Freundlich izotermi grafiği

Tablo 6.13. 0,5g Klinoptilolit için 298K Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorbans	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_e/q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
25	0,002	0,1500	4,9699	0,0301	-1,8968	1,6034
50	0,008	0,0600	9,9879	0,0060	-2,8131	2,3013
75	0,06	0,4501	14,9099	0,0301	-0,7982	2,7020
100	0,261	1,9579	19,6084	0,0998	0,6719	2,9759
125	0,782	5,8664	23,8267	0,2462	1,7692	3,1708



Şekil 6.28. 0,5g Klinoptilonit için 298K Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.29. 0,5g Klinoptilonit için 298K Freundlich izoterm grafiği

KKK ile elde edilen verileri karşılaştırmak amacıyla 298K'de 0,5g klinoptilolit ve 0,5g kitosan ile adsorplanan MV'in Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri Tablo 6.15.'de verilmiştir.

Tablo 6.14. MV adsorpsiyonu için 0,5g klinoptilolit ve kitosanın Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

298K	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L \times 10$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$r^2$
0,5g Klinoptil onit	25,12	2,67	0,992	15,13	3,68	0,659
0,5g Kitosan	7,58	0,30	0,975	15,31	4	0,214

Tablo 6.15.'de klinoptilonit için bulunan  $q_{max}$  değeri 25,12mg/g ve kitosan için bulunan  $q_{max}$  değeri 7,58 mg/g olarak bulunmuştur. Tablo 6.16.' da KKK'in  $q_{max}$  değeri 56,82 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlardan görüleceği üzere klinoptilonit ve kitosan dan oluşturduğumuz KKK kompozitinin  $q_{max}$  değerine bakarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmektedir.

Üç farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı 0,5 g KKK ile adsorplanan MV'in Freundlich ve Langmuir İzoterm verileri Tablo 6.16.'da verilmiştir. Elde edilen Langmuir ve Freundlich verileri sonucunda KKK' nin klinoptilonit veya kitosana göre daha fazla adsorplama özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.15. MV adsorpsiyonu için 0,5g KKK Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

0,5 g KKK	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L \times 10$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$r^2$
298 K	56,82	0,06	0,993	3,74	1,25	0,994
308 K	19,72	1,28	0,994	2,73	4,48	0,947
318 K	18,72	0,34	0,989	5,83	2,86	0,717

Artan sıcaklık ile adsorplanan ve adsorplayan bölge arasındaki çekici güçlerin artmasından, çözünmenin artmasından dolayı ve  $q_{max}$  değerlerinin azalması sonucu da ayrıca tepkimenin endotermik olduğunu desteklemektedir.  $r^2$  değerlerinin 0-1 arasında olması tüm sıcaklıkların Langmuire uygun olduklarını göstermektedir. Freundlich izotermi sonucu n değerinin 1 e yakın olması yüzeyin heterojen olduğu ve adsorpsiyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir ve 298K de Freundlich

izotermine de uyduğu gözlemlenmektedir [99, 110, 111, 112]. KKK ile MV adsorpsiyonuna en uygun sıcaklık 298K olarak saptanmıştır ve oda sıcaklığında hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. 308 ve 318K sıcaklıklarında r sabitinin 1'e yakın olmasından dolayı Langmuir izotermine uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Langmuir izotermi eşitliği ile KKK nin MV için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298K sıcaklıkta en yüksek olarak 56,82 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

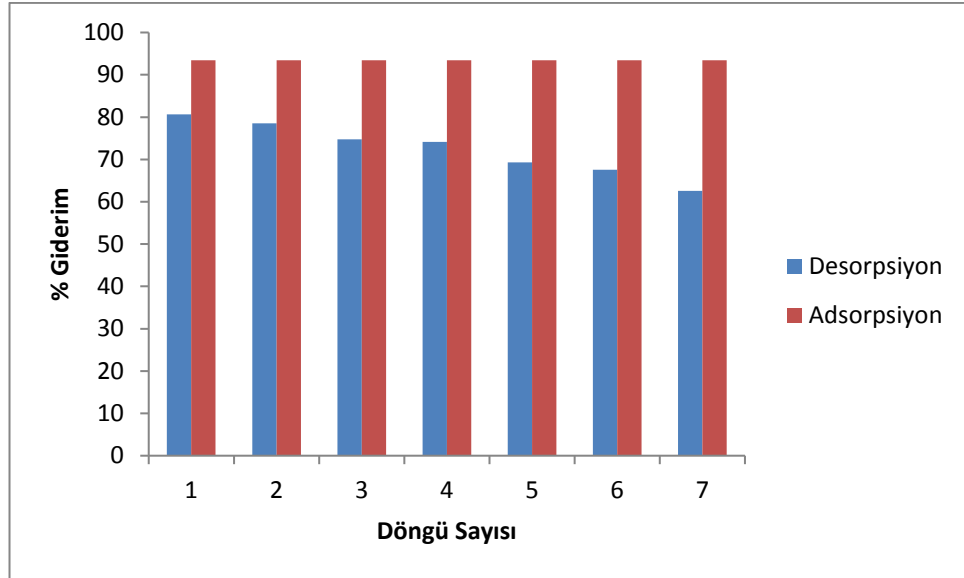
Tablo 6.16. Literatürdeki adsorpsiyon çalışmaları verileri

Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Muz kabuğu	6-7	303	7,9	[113]
Portakal kabuğu	7	303	6,1	[113]
Sepiyolit	6-7	333	10,24	[114]
Bagasse uçucu kül	6	303	26,25	[115]
Mansonia talaşı	10	299	16,11	[116]
HNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7	303	20,04	[117]
Karbon kaplı kum	7	298	49,03	[118]
KKK	6	298	56,82	Bu çalışma

Yaptığımız bu çalışma diğer çalışmalarıyla kıyaslandığında bizim çalışmamızdaki KKK' nin MV gideriminde etkin bir adsorbent olduğu görülmektedir.

## 6.7. Desorpsiyon

Şekil 6.31.'de KKK ya ait dönüşüm performans grafiği verilmiştir. KKK üzerinde tutunmuş olan MV'i geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0.2 g KKK ile 0,05, 0,1, 0,2 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonda yapılan döngüler boyunca bir azalma görülmemiştir. Desorpsiyonda 1. ve 7. döngüde %18 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise %5 azalma meydana gelmiştir. Bu azalmalarla da görülmektedir ki KKK tekrar kullanım için uygun bir adsorbenttir. Bu çalışma sonucu en yüksek verimi 0,2 M NaOH ile elde ettiğimiz için döngü çalışmasına 0,2 M NaOH ile devam edilmiştir. İşlemler sonucunda MV' in %62 si geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göstermektedir.



Şekil 6.30. KKK'in % giderim grafiği

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda klinoptilolit ve kitosan ile sentezlediğimiz KKK kompozit malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin, karşılaştırdığımızda hem saf klinoptilolit hem de kitosandan fazla olduğu gözlemlenmiştir.

KKK SEM görüntülerinde görüldüğü üzere gözenekli bir yapıda ve kompozit olması dolayısıyla adsorpsiyon işleminde başarı sağladığı görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanı KKK'da  $13,00 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur.

MV adsorpsiyonu sonucunda yapılan hesaplamalar sonucunda Klinoptilonit  $q_{\text{max}}$  değeri  $24,5 \text{ mg/g}$ , Kitosan  $q_{\text{max}}$  değeri  $11,41 \text{ mg/g}$ , KKK  $q_{\text{max}}$  değeri  $56,82 \text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur.  $q_{\text{max}}$  değerinin yüksek olmasının sebebi KKK' in gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı ve yüzeyin homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. MV adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan izotermler Langmuir ve Freundlich modelleri ile gösterilmiştir. Her iki modele ait korelasyon katsayıları kıyaslandığında üretilmiş olan ile MV adsorpsiyonuna en uygun sıcaklık  $298\text{K}$  olarak saptanmıştır. Oda sıcaklığında hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerine uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

FTIR spektrumundaki yapı fonksiyonel grup yönünden oldukça zengin olduğu görülmüştür. KKK örneklerinde  $\text{AlO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{OH}$ , varlığı saptanmıştır.

XRD verileri incelendiğinde yapının amorf ve kristalli olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar ışığında KKK örneklerinin metil violet gideriminde etkili olmasından dolayı atık sulardan boyar madde giderimi çalışmalarında çevreye dost, ucuz ve etkili yöntem olarak çalışılabileceği umut verici olmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, E. Preparation of chitosan-zeolite composites for adsorption of textile dyes and analyses of adsorption kinetics. Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of Polymer Science and Technology, M.Sc. Thesis, 2014.
- [2] Hao, O., Kim, H., Chiang, P. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4): 449-505, 1999.
- [3] Fakı, A. Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [4] Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z. Textile dyeing wastewater treatment, İçinde: *Advances in Treating Textile Effluent*. InTech, 92-116, 2011.
- [5] Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., Amouzgar, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 113: 115-130, 2014.
- [6] Ngah, W. S. W., Teong, L. C., Hanafiah M. A. K. M. Adsorption dyes and heavy metal ions by chitosan composites. *Carbohydrate Polymers*, 83: 1446-1456, 2011.
- [7] Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170: 33-39, 2004.
- [8] Li, X., Lin, C., Wang, Y., Zhao, M., Hou, Y. Clinoptilolite adsorption capability of ammonia in pig farm. *Procedia Environmental Sci.*, 2: 1598-1612, 2010.
- [9] Annadurai, G. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan. İçinde: *Bioprocess Engineering*. 23. Edition, Springer, Berlin, 451-455, 2000.
- [10] Uzun, İ., Güzel, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p- nitrophenol by chitosan and MCM- chitosan from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 274: 398-412, 2004.

- [11] Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S., Lee, S. C. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *İçinde: Fibers and Polymers*. Vol. 10, Springer, Berlin, 10(5) 636-642, 2009.
- [12] Wang, L., Li, Q., Wang, A. Adsorption of cationic dye on N,O-carboxymethyl-chitosan from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, and adsorption mechanism. *Polymer Bulletin*, 65(9): 961-975, 2010.
- [13] Demarchi, C., Debrassi, A., Dluzewski, P., Scapinello, J., Adsorption of the dye Remazol Red 198 (RR198) by O-carboxymethylchitosan-N-lauryl/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles. *Arabian Journal of Chem.*, 2015.
- [14] Gottardi, G., Galli, E. *Mineral and Rocks Natural Zeolites*, Springer Verlag, 1-16, 1985.
- [15] Davis, M. E. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(8): 1675-1683, 1991.
- [16] Yörükoğulları, E. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, No 7, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 23-45, 1997.
- [17] [www.ekutup.dpt.gov.tr](http://www.ekutup.dpt.gov.tr), Erişim Tarihi: 12.01.2018.
- [18] Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. 2. Edition. Elsevier, 11-45, 2001.
- [19] Liu, C., Tranca I., Van Santen R. A., Hensen, E. J. M., Pidko, E. A. Scaling Relations for Acidity and Reactivity of Zeolites. *J. Phys. Chem. C*, 121(42): 23520–23530, 2017.
- [20] Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. Zeolitler ve Kullanım Alanları. *KARAEMLAS Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1): 63-68, 2012.
- [21] Bhagwanjeejha, D. N. S. *Fly Ash Zeolites*, Springer, 1-26, 2016.
- [22] Babuşçu, F., Modifiye Ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyarmadde Adsorpsiyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [23] Margeta, K., Logar, N. Z., Siljeg, M., Farkas, A. *Natural Zeolites In Water Treatment. İçinde: How Effective Is Their Use In Water Treatment*. Intechopen, London, 81–105, 2013.
- [24] Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., Nguyen, V. D. Synthesis and Modification of Clinoptilolite. *Molecules*, 22(7): 1–13, 2017.

- [25] Cansever, B. Treatment of domestic wastewater with natural zeolites. İzmir Institute of Technology, Institute of Science and Technology, Chemical Engineering, Msc Thesis, 2004.
- [26] Çanlı, M., Zeolitin modifiye edilmesi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [27] Dikmen, A. U. Atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde doğal zeolitlerin kullanılması klinoptilolitin çinko kurşun ve kadmiyum için iyon değişim kapasitesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [28] Alpat, S. K., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O from aqueous solution with Turkish zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 151(1): 213–220, 2008.
- [29] Baybaş, D., Ulusoy, U. Polyacrylamide-clinoptilolite/Y-zeolite composites: Characterization and adsorptive features for terbium. *J. Hazard. Mater.*, 187 (1–3): 241–249, 2011.
- [30] Grce, M., Pavelić, K. Antiviral properties of clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 79(1–3): 165–169, 2005.
- [31] Reháková, M., Čuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J., Gaval'ová, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 8(6): 397–404, 2004.
- [32] Jovanovic, M., Rajic, N., Obradovic, B. Novel kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.*, 233–234: 57–64, 2012.
- [33] Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J., Wang G. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination*, 243(1–3): 286–292, 2009.
- [34] Ahmadi, M., Haghghi, M., Kahforoushan, D. Influence of active phase composition (Mn, Ni,  $MnxNi_{10-x}$ ) on catalytic properties and performance of clinoptilolite supported nanocatalysts synthesized using ultrasound energy toward abatement of toluene from polluted air. *Process Saf. Environ. Prot.*, 106: 294–308, 2017.
- [35] Rodríguez-Fuentes G., Barrios, M. A., Iraizoz, A., Perdomo, I., Cedré, B. Enterex: Anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite. *Zeolites*, 19(5–6): 441–448, 1997.
- [36] Tomečková, V., Reháková, M., Mojžišová, G., Magura, J., Wadsten, T., Zelenáková, K. Modified natural clinoptilolite with quercetin and quercetin dihydrate and the study of their anticancer activity. *Microporous Mesoporous Mater.*, 147(1): 59–67, 2012.

- [37] Cerri, G., M. Gennaro, M., Bonferoni, C., Caramella, C., Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. *Appl. Clay Sci.*, 27(3–4): 141–150 2004.
- [38] Mohseni-Bandpi, A., Al-Musawi, T. J. Ghahramani, E., Zarrabi M., Mohebi, S., Vahed, S. A., Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 218(March): 615–624, 2016.
- [39] Mutiara Dewi, E., Tjahyandari Suryaningtyas, D., Anwar, S., Utilization of Natural Zeolites as Cu (II) and Zn (II) Adsorbent. *J Trop Soils*, 21(3): 153–160, 2016.
- [40] Agus, E., Wibowo, P., Aji, N. R., Widiarti, N. Synthesis of TiO<sub>2</sub> / Chitosan Photocatalyst , TiO<sub>2</sub> / Bentonite and Adsorption of Zeolite to Purify Unnes 's Water Reservoir. *International Journal of Chemtech Research*, 10(2): 62–69, 2017.
- [41] Rashad, M., Selim, M. E., Assaad, F.F., Removal of Some Environmental Pollutants From Aqueous Solutions By Linde Zeolite: Adsorption and Kinetic Study. *Advances in Environmental Biology*, 6(5): 1716–1724, 2012.
- [42] Turki, N., Elghniji, K., Belhaj, D., Bouzid, J., Effective degradation and detoxification of landfill leachates using a new combination process of coagulation/flocculation-Fenton and powder zeolite adsorption. *Desalin. Water Treat.*, 55(1): 151–162, 2015.
- [43] Lenardon, M. D., Munro, C. A., Gow, N. A. R., Chitin synthesis and fungal pathogenesis. *Curr. Opin. Microbiol.*, 13(4): 416–423, 2010.
- [44] Croisier, F., Jérôme, C., Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *Eur. Polym. J.*, 49(4): 780–792, 2013.
- [45] Shaari, N., Kamarudin, S. K., Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. *J. Power Sources*, 289: 71–80, 2015.
- [46] Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y., Yurdakoç, K., Sorption of malachite green on chitosan bead. *J. Hazard. Mater.*, 154(1–3): 254–261, 2008.
- [47] Karaer, H., Modifiye edilmiş chitosan ile sulu çözümlerden bazik boyarmaddelerin adsorpsiyonunun incelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [48] Boamah, P. O., Huang, Y., Zhang, Q., Wu, J., Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives-A mini-review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 116: 113–120, 2015.

- [49] Zollinger, H., *Color Chemistry*. Wiley-vch, 1-38, 2003.
- [50] Gupta, V. K.. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.*, 90(8): 2313–2342, 2009.
- [51] Torres, F. A. E., Zaccarim, B. R., Novaes, L. C. L., Natural colorants from filamentous fungi. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 100(6): 2511–2521, 2016.
- [52] Altunay, V., Boyar maddelerin gideriminde değişik adsorbanların kullanımının araştırılması zeolit ve uçucu kül. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [53] Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S. *Dyes and Pigments. İçinde: Their Structure and Properties*. Springer, Berlin, 13-29, 2016.
- [54] Waring, D. R., Hallas, G., *The Chemistry and Application of Dyes*, Springer, 1-18, 2012.
- [55] Kandisa, R. V., N. Saibaba, Shaik, K. B., Gopinath, R., Dye Removal by Adsorption: A Review. *J. Bioremediation Biodegrad.*, 7(6):1, 2016.
- [56] Zıba, C. A., Akarsu, S., Arslantaş, M., Dolaz, M., *Tekstil Atık Sularında Renk Gidermede Kullanılan Koagulantlar: Nişasta ve CMPS' nin Floklaşmaya Etkisi*. 19(3): 110–114, 2016.
- [57] Köklü, R., Şengörür, B., *Tekstil atıksularındaki rengin poliakrilamid adsorpsiyonu ile giderimi*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(1): 226-229, 2003.
- [58] Fiallos, C. C. D., Tavoraro, P., Caputi, L.S., Tavoraro, A., *Adsorption of Basic Dyes From Aqueous*. 6th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis., Amantea, 2–4, 2015.
- [59] Kumar, P., Agnihotri, R., Wasewar, K. L., Uslu, H., Yoo, C. K., Status of adsorptive removal of dye from textile industry effluent. *Desalin. Water Treat.*, 50(1-3): 226–244, 2012.
- [60] Aksu, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochem.*, 40(3-4): 997–1026, 2005.
- [61] Kocaer, F. O., Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atıksularinin aritim alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg.*, 7(1): 47–55, 2002.
- [62] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209: 172–184, 2014.

- [63] Kapdan, K. I., Kargı, F., Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turk J. Engin Environ. Sci.*24: 161–169, 2000.
- [64] Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H., Reaktif sarı 81 boyasının sulu ortamdan *Spirogyra majuscula* ile uzaklaştırılması; kinetik ve denge modellenmesi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*. 2(2): 59-69, 2009.
- [65] Rizwan, M., Ali, S., Rizvi, H., Ahmad, R., Shahid, J. M., Siddique, K., Enhancing cleanup of environmental pollutants. *İçinde: Textile Wastewater Treatment Options*. Springer, Berlin, 183-207, 2017.
- [66] Gireesh, K. M. P., Chemical treatment of waster for agricultural and industrial usage. The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Department of Chemistry, Faculty of Science, Doctoral Thesis, 1996.
- [67] Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y., Shimada, Y., Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Res.*, 100: 458–465, 2016.
- [68] Karge, H. G., Weitkamp, J., *Adsorption and Diffusion*, 7. Edition. Springer, 3-18, 2008.
- [69] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. A Wiley, 29-31, 1984.
- [70] Faust, S. D., Aly, O. M., *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworths, 1-3, 1987.
- [71] Karaman, İ., Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [72] Faruk, Ö., Aktif karbona sol jel yöntemi ile bağlanan gümüşün etkisi ve metilen mavisi adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [73] Huang, X. Y., Bin, J. P., Bu, H. T., Jiang, G. B., Zeng, M. H., Removal of anionic dye eosin y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydr. Polym.*, 84(2): 1350–1356, 2011.
- [74] Seidel-Morgenstern, A., Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms. *J. Chromatogr. A*, 1037(1-2): 255–272. 2004.

- [75] Asgari, M., Anisi, H., Mohammadi, H., Sadighi, S. 2014. Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. *Pet. Coal*, 56(5): 552–561, 2014.
- [76] Seyitoğlu, M. S., Sulu çözümlerden metilen mavisinin bazı biyobiyobentler ile uzaklaştırılması. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [77] Ahmed, M. J., Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 50: 1–10, 2017.
- [78] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözümlerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [79] Ahmaruzzaman, M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 143(1-2): 48–67, 2008.
- [80] Öz, B., Doğal zeolitlerin modifiye edilmesiyle elde edilen anyonik reçinelerin sularındaki bazı metal iyonlarının gideriminde kullanımı. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [81] Ranjith, R., Rajam, P. S., Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mesoporous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Technology*, 3(3): 273–280, 2017.
- [82] Yıldız, N. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara, 5-29. 2002.
- [83] Savcı, S., Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [84] Bozkan, H., Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [85] Koçer, O., Zeytin posası üzerine malaşit yeşilinin suu çözümlerden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [86] Orbak, İ., Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2009.

- [87] Cebeci, M. S., Güler, Ü., A. Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu; denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 13(41): 13-28, 2012.
- [88] Akkaya, G., Sulu çözülden bazı boyar madde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [89] Savcı, S. Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [90] Köylü, E., Gönen, F., Önalın, F., Asidik boyar madde içeren tekstil endüstri atıksularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderilmesi. AÜ Bilim ve Teknoloji Dergisi Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 16(2): 145-153, 2015.
- [91] Dehghani, M. H., Dehghan, A., Najafpoor, A. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. J. Ind. Eng. Chem., 51: 185–195, 2017.
- [92] Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. J. Hazard. Mater., 155(3): 601–609, 2008.
- [93] Kumar, P.E., Santhi, M., Adsorption of Rhodamine B from an Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol., 4(2): 497–510, 2015.
- [94] Salman, J. M., Njoku, V. O., Hameed, B. H., Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium. Chem. Eng. J., 173(2): 361–368, 2011.
- [95] Konuk, D., Bir zeolit tabakalı çift hidroksit kompozitinin hazırlanması ve sulu amonyum pentaborat çözeltilerinden anyon ve katyonların adsorpsiyonunda kullanılması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [96] Pasinli, T., Adsorption of mycotoxins by zeolites and organo zeolites. Ege University, Natural and Applied Science, Department of Chemistry, Ph.D Thesis, 2013.

- [97] Antonino, R. S. C. M. W., Fook, B. R. P. L, Lima, V. A. O., Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp. *Mar. Drugs*, 15(141): 1-12, 2017.
- [98] Long, J. H. W. S., Synthesis and characterisation of chitosan from shrimp shells. *Universiti Tunku Abdul Rahman, Faculty of Engineering and Science, Materials and Manufacturing Engineering, Master Thesis*, 2013.
- [99] Serezli, R., Tabak, A., Ünye bentonit ile sulu ortamdan amonyum adsorpsiyonu. *Ekoloji*, 22(87): 35-42, 2013.
- [100] Eninanç, O., Poliakrilamid- zeolit/ kitosan kompozitinin sentezii karakterizasyonu ve Th, Ac-228, Pb-212, Bi-212 ve Tl-208 için adsorban özelliklerinin araştırılması. *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*, 2013.
- [101] Putro, A. S., Membran komposit kitosan-zeolit untuk aplikasi direct methanol fuel cell. *Bogor Agricultural University, Institut Pertanian Bogor, Departemen Kimia, Master Thesis*, 2012.
- [102] Dikmen, Z., Orhun, Ö., Manyetik modifiye edilmiş sentetik ve doğal zeolitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin kıyaslanması. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 14(1): 75-90, 2013.
- [103] Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., Li, C., Equilibrium and kinetics studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from phragmites australis. *Desalination*, 252: 149-156, 2010.
- [104] Tok, S., Doğal zeolite ile bakır adsorpsiyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*, 2009.
- [105] Öztürk, M., Kitosanların metal adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi*, 2014.
- [106] Engin, A., Girgin, İ., Hidroksiapatit kullanılarak sulu çözeltiden bakır iyonlarının uzaklaştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Özel sayı*: 95-104, 2015.
- [107] Li, Z., Liu, G., Su, Q., Jin, X. Kinetics and thermodynamics of npx adsorption by FeOOH in aqueous media. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.
- [108] Amer, W. M., Awwad M. A., Removal of As(V) from aqueous solution by adsorption onto nanocrystalline kaolinite: Equilibrium and thermodynamic aspects of adsorption. *Environmental Nanotechnology*, 9: 37-41, 2018.

- [109] Pongener, C., Chandra, P., Baruah, M., Adsorption of fluoride onto activated carbon synthesized from monihit esculenta biomass equilibrium kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2): 2382-2389, 2018.
- [110] Lüle, G. M., Investigation of adsorption of pesticides y organo zeolite from wastewater. Middle East Technical University, Natural and Applied Science, Mining Engineering Department, Doctoral Thesis, 2011.
- [111] Özyıldırım, Ö., Zeolit adsorbanlar kullanılarak atık sulardan boyarmadde ayrılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [112] Köseoğlu, T. S., Kır, E., Kır, B., Diyofosfatlar kullanılarak yenilikçi polisülfon mikrokapsül geliştirilmesi ve Ni(II) iyonu giderim performansının belirlenmesi. *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2017.
- [113] Annadurai, G., Juang, S. R., Lee, D. J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from queous solutions. *Journal of Hazardous Materials B92*, 263-274, 2002.
- [114] Özdemir, Y., Doğan, M., Alkan, M., Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96: 419-427, 2006.
- [115] Mall, D. I., Srivastava, C. V., Agarwal, K. N., Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69: 210-223, 2006.
- [116] Ofomaja, A. E., Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 143: 85-95, 2008.
- [117] Bonetto L. R., Ferrarini, F., Marco, D. C., Crespo, J. S., Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering, Elsevier*, 6: 11-20, 2015.
- [118] Moradi, S., Azizian, S., Preparation of nanostructured carbon covered sand for removal of methyl violet from water. *Journal of Molecular Liquids*, 219: 909-913, 2016.