

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLEN KİTOSAN İLE ATIK SULARDAN HEKZAVALENT
KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Göknur TÜRSÜN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY

HAZİRAN 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLEN KİTOSAN İLE ATIK SULARDAN HEKZVALENT
KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Göknur TÜRSÜN
(506141008)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY

HAZİRAN 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gökür TÜRÜN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MODİFİYE EDİLEN KİTOSAN İLE ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ ” başlıklı tezini aşğıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr.Nuran DEVECİ AKSOY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **5 Mayıs 2017**
Savunma Tarihi : **Haziran 2017**





Değerli Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim sırasında bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, karşılaştığım sorunların üstesinden gelmeme yardımcı olan, motive edip, güç veren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY’a ilgi, destek ve hoşgörüsünden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Yüksel AVCIBAŞI-GÜVENİLİR’e teşekkürlerimi borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren Ar. Gör Cansu ÜLKER’e FTIR analizindeki yardımlarından dolayı Serap GÜL’e, XRD analizi için yardımlarından dolayı Esra ENGİN’e ve TGA ve DSC analizlerimde desteğini esirgemeyen Ar.Gör. Nurcan SIVRİ’ye teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olarak bana destek veren, ihtiyacım olan her anda yardımlarını esirgemeyen dostlarım Eda SARIBURUN, Gülnur KIZIL, Ayben Asena ÇÖL’e, manevi destekleri için teşekkür ederim.

Aynı dönemde yüksek lisansa başladığım yine aynı dönemde omuz omuza tezimi hazırladığım sevgili arkadaşım Cemile ÇİÇEK’e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak en iyiye ulaşmam için bana yol gösteren, her durum ve koşulda destek ve yardımlarını benden esirgemeyen çok sevgili annem Öznur TÜRSÜN , babam Alihsan TÜRSÜN ve sevgili kardeşlerime sahip olduğum ve olacağım her şey için minnet ve şükranlarımı sunarım.

Haziran 2017

Göknur TÜRSÜN
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Krom İle İlgili Yönetmelikler	4
2.2 Krom Giderimi Yöntemleri.....	5
2.2.1 Kimyasal çöktürme	5
2.2.2 İyon değiştirme	6
2.2.3 Membran prosesleri.....	6
2.2.4 Adsorpsiyon	8
3. ADSORPSİYON.....	9
3.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	10
3.2 Kimyasal Adsorpsiyon	11
3.3 Değişim Adsorpsiyonu	11
3.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	11
3.4.1 Freundlich izotermi	12
3.4.2 Langmuir izotermi.....	13
3.4.3 B.E.T izotermi.....	14
3.4.4 İzoterm verilerinin kullanımı	15
3.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	16
3.6 Adsorpsiyon Kinetiği	16
3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	17
3.8 Adsorbanlar	18
3.8.1 Uçuşu küller	19
3.8.2 Turba	19
3.8.3 Zeolitler	19
3.8.4 Kil mineralleri	20
3.8.5 Aktif karbon	20
3.8.6 Kitosan	21
4. KİTOSAN İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	23
4.1 Kitin ve Kitosan Üretimi	24
4.2 Ekonomik Yönden Kitosan	25
4.3 Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri.....	26
4.3.1 Deasetilasyon derecesi	26
4.3.2 Moleküler ağırlık.....	27

4.3.3 Çözünürlük	28
4.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar	28
5.DENEYSEL ÇALIŞMA	31
5.1 Malzemeler	31
5.1.1 Kimyasallar	31
5.1.2 Çözeltiler	31
5.2 Cihazlar.....	32
5.3 Yöntem	33
5.3.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi	33
5.3.2 Adsorbanları XRD analizi	33
5.3.3 Adsorbanların termal gravimetrik analizi	33
5.3.4 Adsorbanların DSC analizi	33
5.3.5 Adsorbanların FTIR analizi.....	34
5.3.6 Kitosan deasetilasyon derecesinin belirlenmesi	34
5.3.7 Kitosan modifikasyonu.....	35
5.4 Cr (VI) giderim deneyleri	35
5.4 Cr (VI) giderim deneyleri	36
5.4.1 Uygun pH değerinin belirlenmesi	37
5.4.2 Temas süresinin belirlenmesi	37
5.4.3 Uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi	37
5.4.4 İzotermilerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi	38
5.4.5 Kinetik analiz	38
5.4.6 Termodinamik analiz.....	38
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
6.1 Cr (VI) Adsorpsiyonu Deney Sonuçları	39
6.1.1 Modifiye Edilen Kitosanların Cr (VI) Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi	39
6.2. Adsorbanların Karakterizasyonu	41
6.2.1 Adsorbanların XRD analizi	41
6.2.2 Adsorbanların termal gravimetrik analizi	42
6.2.3 Adsorbanların DSC analizi	44
6.2.4 Adsorbanların FTIR analizi.....	45
6.2.5 Kitosanın deasetilasyon derecesinin belirlenmesi.....	46
6.3 Uygun Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	47
6.3.1 Uygun pH'ın belirlenmesi	47
6.3.2 Denge Süresinin Belirlenmesi	48
6.3.3 Uygun adsorban dozunun belirlenmesi	49
6.4 İzotermilerin Çıkarılması.....	51
6.5 Kinetik Analiz	52
6.6 Termodinamik Analiz.....	54
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR.....	59
EK : A.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

XRD	: X-ray Diffraction
TGA	: Termal Gravimetrik Analysis
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 2.2: Su kirliliği yönetmeliğine göre farklı endüstri dallarına göre alıcı	4
Çizelge 3.1: Kitosan ve Aktif karbonun avantaj ve dezavantajları [49].....	21
Çizelge 5.1: Modifiye Kitosan Numunelerinin İçerikleri.....	36
Çizelge 6.1: Modifiye kitosanların ve saf kitosan krom tutma kapasitesileri ve giderim yüzdeleri	39
Çizelge 6.2: KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerin 50 ppm başlangıç derişiminde farklı katı/sıvı oranlarında tutunma miktarları ve giderim yüzdeleri... 40	40
Çizelge 6.3: KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerin 250 ppm başlangıç derişiminde farklı katı/sıvı oranlarında tutunma miktarları ve giderim yüzdeleri.... 40	40
Çizelge 6.4: 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonlarının gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesine etkisi..... 50	50
Çizelge 6.5: 250 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonlarının gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesine etkisi. 50	50
Çizelge 6.6: Langmuir sabitleri	52
Çizelge 6.7: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda hız sabitinin farklı başlangıç konsantrasyonları için aldığı değerler..... 53	53
Çizelge 6.8: 293,303 ve 313 K'de gerçekleştirilen adsorpsiyonlar için termodinamik sabitleri.....55	55
Çizelge 7.1: Modifiye kitosan ile Cr (VI) iyonu gideriminde uygun ortam şartları.57	57



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminin şematik çizimi	9
Şekil 3.2: Adsorpsiyon işleminin aşamaları	10
Şekil 4.1: Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapısı	23
Şekil 4.2: Kitosanın üretim prosesi.....	24
Şekil 4.3: Kitinin deasetilasyonu ile kitosan üretimi	27
Şekil 6.1: Orjinal kitosanın XRD dağılımı.	41
Şekil 6.2: Modifiye kitosanın XRD dağılımı.....	42
Şekil 6.3: Kitosan ve modifiye kitosan TGA eğrileri.	43
Şekil 6.4: Kitosan ve modifiye kitosan DTG eğrileri	43
Şekil 6.5: Kitosan ve modifiye kitosanın DSC eğrileri.	45
Şekil 6.6: Orijinal kitosan ve modifiye kitosan FTIR spekturumu.....	46
Şekil 6.7: Orijinal kitosanın FT-IR Spektrogramı	47
Şekil 6.8: Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH aralığının belirlenmesi; t=24 saat, T=293 K.....	48
Şekil 6.9: Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerinde adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi; t=24 saat, m=0.03 g T=293 K.	49
Şekil 6.10: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitelerinin bulunması ;Ca0=75, 150, 225, 300, 375, 675, 900 ppm.	51
Şekil 6.11: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin farklı sıcaklıklar için bulunması.	52
Şekil 6.12: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon derecesi ve hız sabitinin bulunması.	53
Şekil 6.13: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda gözenek difüzyonu karakterizasyonu.....	54
Şekil 6.14: Cr (VI) İyonlarının Modifiye Kitosan Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Van't Hoff Çizimi.....	55
Şekil A.1: Kalibrasyon Doğrusu.....	65



MODİFİYE EDİLEN KİTOSAN İLE ATIK SULARDAN HEKZVALENT KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Krom VI-B grubunda yer alan, toksik etkisi kanıtlanmış bir geçiş elementidir. +1 ile +6 arasında değişen çeşitli değerlikler alabilmektedir. Krom çevreye verildikten sonra, iki kararlı oksidasyon basamağında Cr (III) ve Cr (VI) bulunur. Üç değerlikli nispeten zararsız iken hegzavalent krom toksik ve kanserojendir. Hekzavalent krom topraktaki ve sudaki sistemde oldukça hareketli ve aynı zamanda deriyle adsorbe edilebilen güçlü bir oksidandır.

Deri, tekstil, maden ve metal endüstrilerinin atık sularında yüksek derişimde Cr (VI) bulunmaktadır. Bu yüksek konsantrasyonlar, alıcı ortama desarj edilmeden önce Su Kirliliği ve Yönetmeği'nde yer alan limit değerlerin altına düşürülmelidir.

Günümüzde ağır metal bağlama kapasitesi yüksek ve kirli sudan istenmeyen ağır metalleri düşük maliyetle ortadan kaldıran çeşitli adsorbanlar üzerine odaklanılmıştır. Kitosan atık su arıtımı uygulamaları için umut verici pek çok avantaj sunmaktadır.

Atık sulardan Cr (VI) gideriminde kullanılan yöntemler, membran prosesleri, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon, işlem kolaylığı ve ekonomik yönüyle ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle kitosanın tiyoüre ve glutaraldehit ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen kitosan ve orijinal kitosanın karakterizasyonu FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), TGA (Termal Gravimetrik Analiz), XRD (X-ray Diffraction) ve DSC (Differential Scanning Calorimetry) analizleri ile yapılmıştır.

Modifiye edilen kitosan ve orijinal kitosanın Cr (VI) tutma kapasiteleri ve giderim yüzdeleri kıyaslandığında, modifikasyonun krom tutma kapasitesini ve giderim yüzdesini oldukça arttırdığı görülmüştür.

Modifiye edilen kitosanın karakterizasyonundan sonra atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle hegzavalent krom giderimi çalışmaları yapılmıştır. Farklı çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban dozunda çalışılarak farklı ortam koşullarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Belirlenen uygun ortam koşullarında kinetik ve termodinamik sabitler saptanmış, uygun adsorpsiyon izotermi ile adsorpsiyon tanımlanmıştır.

Yapılan alışmalar sonucunda modifiye edilmiş kitosan ile atık sulardan hekzavalent krom gideriminde uygun ortam koşulları, çözelti pH'sı 1-3 aralığında, adsorban dozu 1/4 (g/L), temas süresi ise yedi saat olarak belirlenmiştir.

Uygun ortam koşullarında, modifiye kitosan kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle Cr (VI) giderim çalışmalarında giderim yüzdeleri %99 değerlerine ulaşmış ve 442 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir.



THE USAGE OF MODIFIED CHITOSAN FOR THE REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WASTE WATER

SUMMARY

The pollution of water resources due to the disposal of heavy metals has been an increasing worldwide concern for the last few decades. Heavy metals have a harmful effect on human physiology and other biological systems when they are found above the tolerance levels. The presence of trivalent and hexavalent chromium in the environment is the cause of many well documented toxic effects. The maximum levels permitted in wastewater are 5 mg/l for trivalent and 0.05 mg/l for hexavalent chromium.

Chromium is a transition element which is located to Group VI-B of the periodical table and its toxic effect has been proven. Chromium exists in environment both as trivalent Cr(III) and hexavalent Cr(VI) forms. Hexavalent chromium is toxic and carcinogenic, while trivalent is relatively harmless.

High concentrations of Cr (VI) are present in the wastewater of leather, textile, mining and metal industries. These high concentration must be reduced below the permissible limits before Cr(VI) is discharged into the receiving environment.

Activated carbon is the world's most widely used adsorbent for heavy metal removal from waste water. Despite its efficient use, active carbon is expensive. Due to the disadvantage, research interest into the production of alternative adsorbents to replace the costly activated carbon. Because of their low cost, natural materials such as chitosan, zeolites, clay and fly ash are classified as low-cost adsorbents.

In recent years, studies on the use of chitosan as an adsorbent in heavy metal removal have been investigated. Chitosan is a polymer with polysaccharide structure obtained by alkali deacetylation of chitin. Chitin is the second most common biopolymer after cellulose in nature. It is highly reactive as an adsorbent due to the inclusion of amine and hydroxyl groups in the structure.

The degree of deacetylation is one of the most important chemical properties that can affect chitosan performance in many applications. The degree of deacetylation, which determines the content of free amino groups in polysaccharides, can be used to differentiate between chitin and chitosan. FTIR analysis was used to determine the degree of deacetylation of chitosan. The degree of deacetylation of chitosan was found to be % 85,91.

Various techniques have been employed for the treatment of heavy metals, including chemical precipitation, membrane processes, ion-exchange and adsorption. Adsorption

technique is economically suitable and technically practicable to remove hexavalent chromium from waste water as it requires less operative controls.

In this study, firstly chitosan was modified with thiourea and glutaraldehyde. Characterization of the modified chitosan and original chitosan were characterized by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), TGA (Thermal Gravimetric Analysis), XRD (X-ray Diffraction) and DSC (Differential Scanning Calorimetry).

XRD analysis was also made for the proof of modification. The modification of chitosan with glutaraldehyde and thiourea showed a peak flattening at 11° with the resultant original chitosan, indicating a significant decrease in crystallinity as a result of chitosan cross-linking with glutaraldehyde. The crystallinity of the chitosan polymer may play a limiting role in metal retention capacity. The crystallinity parameter of chitosan is an important parameter of accessibility to the inner region for both water and metal ions. Many studies have shown that reducing the crystallinity results in an improvement in metal ion retention properties.

Firstly modified chitosan was synthesized by using thiourea, glutaraldehyde and chitosan at different molar ratios and adsorption capacities compared to the original chitosan were compared. The modified chitosan showed higher Cr (VI) retention performance than the original chitosan. While the original chitosan had a percent removal of 32% at an initial concentration of 50 ppm, the percentage of chitosan removal improved to 99.9%.

The effects of different experimental conditions on the adsorption process were investigated by studying different solution pH, temperature, initial concentration, contact time and adsorbent dose.

As a result of the studies, the optimum environment conditions for hexavalent chromium removal from waste water with modified chitosan were determined as solution pH 1-3, adsorbed dose 1.4 (g / L) and contact time 7 hours.

Kinetic and thermodynamic constants are determined at appropriate ambient conditions and adsorption is defined by appropriate adsorption isotherms. Langmuir isotherms were found to be suitable for characterizing the adsorption of chitosan with the modified Cr (VI) ions. As a result of the thermodynamic analysis, it was found that the adsorption of Cr (VI) ions on the modified chitosan is endothermic. For this reason, increasing the temperature in Cr (VI) ions removal process will have a positive effect on the removal.

Under appropriate experimental conditions, percentages of removal in Cr (VI) removal studies by adsorption using modified chitosan reached 99% and adsorption capacity of 442 mg/g was observed.

Higher capacities can be reached in order to determine the appropriate conditions when working with modified chitosan. It will be appropriate to investigate these conditions in future work.

Synthetic Cr (VI) solution was used in the study. To study the effect of the competing ion, the actual waste water taken from the industry must be taken into account.

Experiments can be carried out in columns filled with modified chitosan in continuous system to determine higher conditions with appropriate conditions in the batch adsorption system.

Experiments should be carried out by changing the particle size and mixing speed of chitosan and the effects of particle size and mixing speed on the adsorption capacity should be investigated.

Applability to desorption processes should be investigated to ensure reuse of adsorbents.





1. GİRİŞ

Dünya nüfustaki artışa bağı olarak insanların ihtiyaçlarının artması sanayileşmede gelişmelere neden olmuştur. Ancak sanayileşmedeki gelişmeler, atık su miktarının ve ağır metal içeriğinin artmasına sebep olmuştur. Suda bulunabilecek belli derişimler üzerindeki metal ve kirleticiler insan ve çevre sağığı için tehlike oluşturmaktadır. Zehirli özelliğe sahip maddeler düşük derişimlerde olmasına rağmen, insan sağığına zarar veren hastalıklara, hatta ölümlere neden olabilirler. Bu çalışmada giderimi yapılan krom atık sularda karşılaşılan yaygın ağır metallerdir. Ağır metallerle kirletilmiş sular çevreye bırakıldığında ağır metaller canlıların bünyelerinde birikerek besin zincirine katılırlar. Bu birikim artıkça ekolojik döngü üzerindeki olumsuz etkisi de artmaktadır. Bu yüzden ağır metal içeren atık suların, kontrolsüz bir şekilde çevreye salınmadan önce gerekli arıtma işlemlerinin yapılması, çevre ve insan sağığının korunması açısından oldukça önemlidir [1].

Ağır metallerin gideriminde, membran ayırma, ters ozmoz, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın kullanılan adsorpsiyon teknolojisidir. Adsorpsiyon teknolojisinin düşük maliyetli malzemeler, kullanım kolaylığı ve yüksek verimlilik gibi önemli avantajları vardır [2].

Atık sulardan ağır metal gideriminde aktif karbon, reçineler, turba küller, zeolitler ve kitosan en çok kullanılan adsorbanlardır [3].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kitosanın ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Kitosan kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilen polisakkarit yapıya sahip bir polimerdir. Kitin doğada selülozdan sonra en yaygın bulunan ikinci biyopolimerdir. Yapısında amin ve hidroksil gruplarını birlikte içermesi nedeniyle adsorban olarak oldukça reaktiftir. Reaktivitesinin yüksek olması kolay modifiye edilmesini sağlamaktadır [4].

Bu çalışmanın amacı, kitosanın glutaraldehit ve tiyoüre ile modifikasyonu sonucunda Cr (VI) giderimi üzerindeki etkinliğini belirlemek ve en yüksek seviyede tutacak şartların tespit etmektir.

Öncelikle kitosanın farklı tiyoüre ve gluraldehit miktarlarıyla modifikasyonu yapılacak olup krom tutma kapasiteleri ve giderim yüzdeleri kıyaslanacaktır. Yüksek krom tutma kapasitesine sahip modifiye kitosan numunesi krom gideriminde adsorban olarak kullanılacaktır. Numunelerin karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA ve DSC analizleri ile yapılacaktır.

Kesikli adsorpsiyon sisteminde, pH , temas süresi, başlangıç derişimi, sıcaklık ve adsorban dozunun etkisi incelenek ve en uygun koşullar belirlenecektir. Belirlenen uygun şartlar altında, kinetik ifadeler oluşturularak, kinetik ve termodinamik sabitler belirlenecektir.

2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Nicholas Vauqueilin tarafından 1798' de keşfedilen krom, çelik gri, parlak ve ağır metaldir. Krom adını çeşitli renklere sahip olması nedeniyle Yunanca 'renkli' anlamına gelen 'chroma' sözcüğünden almıştır. +1 'den +6 ya kadar çeşitli değerlikler alabilir. Bunların arasından en çok görünen +3 ve +6 değerlikli kromdur.

Krom, özellikle sertliği, korozyon direnci ve dikkat çekici manyetik özelliği ile ne geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle paslanmaz çelik imalatında paslanmayı önlediğinden nikel ile birlikte kullanılır. Günümüzde krom, çelik için çok önemli bir alaşım malzemesidir. Yüzey kaplamada asidik kromat veya dikromat çözeltileri kullanılır. Krom tuzları toksik özellikleriyle sayesinde mantarın ve böceklerin ahşap hasardan üzerinde yapacağı hasarı önlemek amacıyla korumak kullanılır. Ayrıca birçok krom bileşeni katalizör olarak da kullanılır [5].

Ekosistemdeki toksikolojik önemi, tarım ve insan sağlığı nedeniyle ağır metallerin kirliliği son yıllarda büyük bir ilgi görmüştür. Endüstriyel uygulamalar sonucunda krom, toprak suyuna girmektedir. Krom çevreye verildikten sonra, iki kararlı oksidasyon basamağında Cr (III) ve Cr (VI) bulunur. Üç değerlikli nispeten zararsızdır, ancak heksavalent krom toksik ve kanserojendir. Toprakta ve sudaki sistemde oldukça hareketlidir ve aynı zamanda deriyle adsorbe edilebilen güçlü bir oksidandır [6].

İçilebilir sularda altı değerlikli kromun izin verilen maksimum seviyesi 0.05 mg/ L iken üç değerli krom için bu değer 5 mg/L 'dir [7].

Cr (VI) genellikle sulu çözeltilerde hidrojen kromat (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) olarak bulunur [8].

Kroma ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1 de görüldüğü gibidir [9].

Çizelge 2.1: Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı (g/mol)	51.99
Erime Noktası (°C)	1550
Kaynama Noktası (°C)	2492
Yoğunluk (g/cm ³)	6.9
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	305
Erime Isısı (kJ/mol)	14.6
İzotopları	50,52,53,54

2.1 Krom İle İlgili Yönetmelikler

Başta deri endüstrisi olmak üzere petrol, tekstil, maden, boya ve metal endüstrilerinin uygulamaları sonucu ortaya çıkan atık sular toksik özelliğe sahip Cr (VI) iyonu içermektedir. Bu atık suların desarj edilebilmesi için minimum Cr (VI) iyonlar miktarı endüstri dallarına göre çeşitlilik göstermektedir. Limit değerler Su Kirliliği Yönetmeliği'ne göre belirlenmiştir. Limit değerler Çizelge 2.2' de görülmektedir [10].

Çizelge 2.2: Su kirliliği yönetmeliğine göre farklı endüstri dallarına göre alıcı ortama Cr (VI) desarj limit değerleri [10].

Su kirliliğine sebep olacak sektör	Alıcı ortama desarj edilebilecek maksimum Cr derişimi
Deri Sanayi	0,5 ppm Cr (VI)
Tekstil Sanayi (Açık Elyaf İplik Üretimi)	2 ppm (Toplam Krom)
Maden Sanayi (Metal Cevherlerin Hazırlanması)	2 ppm (Toplam Krom)
Petrol Sanayi	0.2 ppm Cr (VI)
Kimya Sanayi (Boya ,Boya Hammaddesi Üretimi)	0.5 ppm Cr (VI)
Metal Sanayi (Elektronik Kaplama)	0.5 ppm Cr (VI)

Su kirliliğine sebep olan proseslerin atık sularındaki Cr (IV) derişimleri oldukça yüksek olmasına rağmen çizelgeden de anlaşıldığı üzere alıcı ortama desarj limit değerleri oldukça düşüktür. Bu sebeple sanayi atık sularının alıcı ortama desarj edilmeden önce toksik kromdan mutlaka arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle atık suların arıtılmasında etkili, maliyet yönünden ucuz yöntemin belirlenmesi oldukça önem kazanmaktadır.

2.2 Krom Giderimi Yöntemleri

Bu bölümde atık sulardan ağır metallerin giderimi yöntemlerinden bahsedilecektir. Ağır metallerin giderimi için, membran ayırma, ters ozmoz, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, yaygın kullanılan bir teknoloji olan adsorpsiyon, düşük maliyetli malzemeler, kullanılabilirlik, kullanım kolaylığı ve yüksek verimlilik gibi önemli avantajlarından ötürü en ekonomik ve etkili yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır [2].

2.2.1 Kimyasal çöktürme

Bir takım kimyasalların atık suya eklenmesi ve bu kimyasalların kirleticileri atık sudan çekerek uzaklaştırması işlemine kimyasal çöktürme denir. Bu yöntem sayesinde çözültide askıda kalan veya bozunan kirleticiler filtre edilebilir veya santrifüjlenebilecek şekilde bir katı çökelek halinde çözültiden ayrılabilir. Oluşan katı çökelek, oluşum ve çökme sırasında atık sudaki iyon ve partikülleri yakalayabilir. Çöktürme işlemi, çözültide askıda kalmış küçük partikülleri toplayıp sonrasında büyük yığınlara dönüştüren koagülantlar yardımıyla gerçekleştirilir [11].

Kimyasal çökeltme etkin ve nispeten basit ve ucuz çalıştığı için endüstride yaygın kullanılan bir işlemdir. En yaygın kullanılan kimyasal çöktürme tekniği, diğerlerine göre basitliği, düşük maliyeti ve pH kontrolünün kolaylığı nedeniyle hidroksit ile çöktürmedir. Çeşitli metal hidroksitlerin çözünürlükleri, 8.0-11.0 pH aralığında en düşük seviyeye indirilir. Metal hidroksitler, topaklaştırma ve sedimentasyon yoluyla uzaklaştırılabilir. Atıksudan ağır metallerin çökeltilmesi için düşük maliyet ve kolay

kullanıma dayanılarak çeşitli hidroksitler kullanılmıştır; Hidroksit ile çöktürme prosesinde, şap, demir tuzları ve organik polimerler gibi koagülanların ilavesi, atık sudan ağır metallerin giderilmesini sağlayabilir.

Yaygın olarak kullanılmasına rağmen, hidroksit çökeltmesinin bazı dezavantajları vardır. Hidroksit çökeltme düşük yoğunluklu çamur üretir bu durum boşaltma ve atık problemlerine sebep olur [12].

2.2.2 İyon değiştirme

İyon değişimi, sıvı fazdan katı faza çözünür iyonları çekme prensibine dayanarak , su arıtma endüstrisinde kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Maliyet açısından etkili bir yöntem olan iyon değiştirme normalde düşük maliyetli materyalleri ve uygun işlemleri içerir. Sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması için özellikle düşük yoğunluklu ağır metal konsantrasyonlu suyun işlenmesinde çok etkili olduğu kanıtlanmıştır [13].

Bu işlemde, özel iyon değiştirici içeren katyonlar veya anyonlar, çözeltideki metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılır. Genellikle kullanılan iyon değiştiriciler sentetik organik iyon değişim reçineleridir. Sadece düşük konsantrasyonlu metal çözeltisi kullanılabilir ve bu yöntem sulu fazın pH'ına karşı oldukça duyarlıdır. İyon değiştirici reçineler, bir elektrolit çözeltisinden pozitif veya negatif yüklü iyonları absorbe eden ve aynı yüklerle diğer iyonları eşdeğer bir miktarda çözeltiye salabilen, suda çözünmeyen katı maddelerdir [14].

İyon değiştirme prosesleri, yüksek arıtma kapasitesi, yüksek uzaklaştırma verimi ve hızlı kinetik gibi birçok avantajından dolayı endüstriyel atık suyun arıtımında yaygın şekilde kullanılmaktadır [15].

2.2.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri, sahip oldukları itici güç veya ayırma mekanizmasına bağlı olarak da sınıflandırılmaktadır. Su ve atıksu arıtma işlemlerinde genellikle mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membran ayırma prosesleri kullanılmaktadır [16].

Mikrofiltrasyon membranların por boyutları 0.1- 1 µm arasında değişmekte olup 2 atm'den daha düşük basınç uygulanmaktadır. Por boyutundan büyük askıda katı ve çözünen maddeler membran tarafından tutulurken, sıvı ve küçük partiküller membrandan geçmektedir. Ayrıca mikrofiltrasyon membranları; nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanılabilir.

Mikrofiltrasyon (MF) atık su arıtımı dışında nükleer tesislerde kondanse suların arıtılması, yarı iletken endüstrisinde saf su üretimi ve metal geri kazanımı gibi alanlarda kullanılmaktadır [17].

Ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon ve ters osmoz ile karşılaştırıldığında, nispeten düşük bir maliyetle, içme suyundan kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan bir yöntemdir. UF, kompaktlığı, kolay otomasyonu ve yüksek bulanıklık giderme oranı ile içme suyu üretimi için çok umut verici bir işlem olarak kabul edilir. Ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon ve ters osmoz ile karşılaştırıldığında, nispeten düşük bir maliyetle, içme suyundan kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan bir yöntemdir. UF, kompaktlığı, kolay otomasyonu ve yüksek bulanıklık giderme oranı ile içme suyu üretimi için çok umut verici bir işlem olarak kabul edilir.

Kaynak suyu, yerçekimi veya bir pompa tarafından sağlanan trans-membran basıncı altında filtreden geçtiğinde, bakteriler ve virüslerin çoğu çıkarılabilir, böylece suya bağlı hastalık ve mikroorganizmalardan ölümler önlenir ve içme suyu kalitesi tüketiciler için tatmin edilebilir. Ultrafiltrasyon (UF) teknolojisi, azalan maliyeti ile diğer düşük basınçlı membran teknolojilerine kıyasla gelişmekte olan ülkeler tarafından kademeli olarak kabul görmektedir [18].

Nanofiltrasyon (NF), zemin, yüzey ve atık su da dahil olmak üzere her türlü suyu arıtmak için kullanılabilir veya tuzdan arındırma için bir ön-muamele olarak kullanılabilir. Nanofiltrasyon (NF) membranı, ters osmoz (RO) ve ultrafiltrasyon (UF) membranlar arasında bulunan özelliklere sahip basınçla çalışan bir membrandır. NF, düşük işletme basıncı, yüksek akı, çok değerlikli anyon tuzlarının yüksek düzeyde tutulması ve organik molekülün 300'ün üzerinde olması, nispeten düşük yatırım ve

düşük işletme ve bakım maliyetleri gibi birçok avantajı vardır. Diğer membran işlemlerine benzer şekilde, NF zar uygulamalarında büyük bir sorun kirliliktir [19].

Ters osmoz membran filtrasyonu (RO) tuz giderme maliyetinin en aza indirmesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır ve son zamanlarda temiz suda önemli bir alternatif kaynak haline gelmektedir [20].

Ters osmoz, suyun içerisindeki istenmeyen mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu eldesi yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesidir. Bilinen anlamda filtrasyon prosesinden farklı olarak çapraz akışlı çalışırlar. Membran üzerindeki gözenekler oldukça küçüktür bu nedenle sadece su moleküllerinin ve bazı ufak inorganik moleküllerin geçişine izin vermektedir. Gözeneklerden geçemeyen diğer moleküller sistemden dışarı atılır. Deniz suyundan içme suyu eldesinde ters osmoz sistemi kullanılır. Ters osmoz yöntemi sayesinde atık suda bulunan değerli bileşikler geri kazanılıp tekrar kullanılabilir [9].

2.2.4 Adsorpsiyon

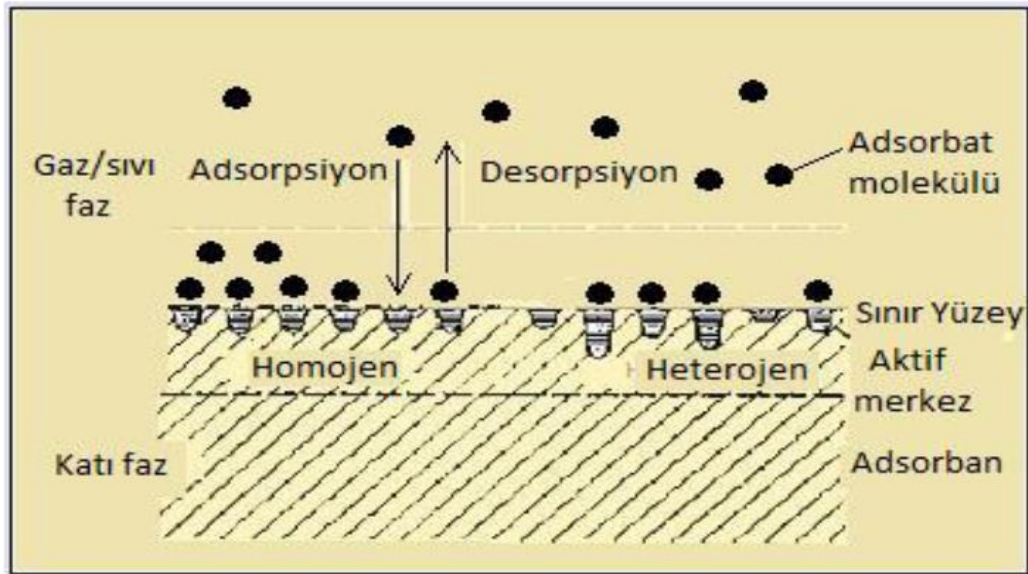
Atık suda kirleticilerin giderilmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan ayrılmasını ve ayrılan maddenin başka bir yüzeyde birikmesi prensibine dayanır. Atık sulardan tehlikeli kirleticileri uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, buharlaştırma, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtma ve filtreleme teknolojileri gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler düşük metal konsantrasyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaya uygun değildir. Adsorpsiyon işlemi, düşük maliyetli, kullanılabilirlik, karlılık, kolay kullanım, verimlilik ve etkinlik gibi avantajlarından dolayı atık sulardan çıkan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılması için uygun bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminin, düşük konsantrasyonlarda bile, toksik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanımı kolaydır [21].

3.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon,gaz ya da sıvı fazdaki moleküllerin, katı yüzeyine tutunması işlemidir. Yüzeyde tutunan madde ‘adsorbat’, adsorbatı yüzeyinde tutan maddeler ise ‘adsorban’ olarak adlandırılmaktadır. Moleküllerin yüzeye tutunma olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Tam tersi olarak, tutunan adsorbantların yüzeyden ayrılması olayı ise desorpsiyondur.

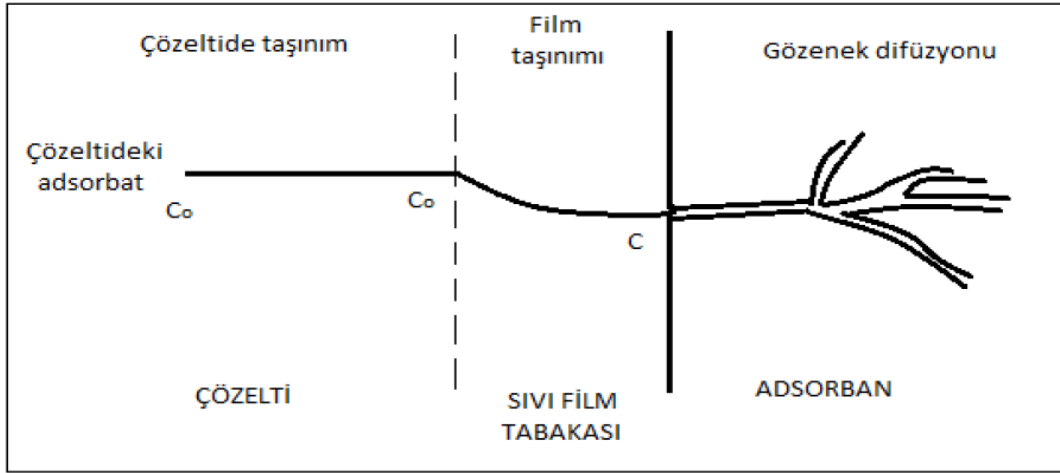
Su arıtımında, adsorpsiyon yönteminin birçok madde için etkili bir uzaklaştırma işlemi olduğu kanıtlanmıştır. Burada, moleküller veya iyonlar sulu çözeltiden katı yüzeylere adsorpsiyonla uzaklaştırılır [9].

Şekil.3.1’de adsorpsiyon ve desorpsiyon şematik olarak işlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminin şematik çizimi [9].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört kademe gerçekleşmektedir. Şekil 3.2 adsorpsiyon işleminin aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.2 : Adsorpsiyon işleminin aşamaları.

Adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüze olurlar bu aşama yığın difüzyonu olarak adlandırılır. İkinci aşamada adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeydeki durgun bölümden geçip adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlerler. Bu aşama film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılır. Gözenek difüzyonu olarak adlandırılan üçüncü aşamada adsorbatlar kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınmaktadır. Son aşamada adsorbant moleküllerin gözeneklere tutunmasıyla adsorpsiyon işlemi gerçekleşir. Bu aşama ‘sorpsiyon’ olarak isimlendirilir [9,21].

3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon göreceli olarak zayıf katı-gaz etkileşiminin sonucudur. Fiziksel olarak adsorbe edilen moleküller adsorbanın yüzeyi boyunca dağılabilir ve tipik olarak yüzey üzerinde belirli bir yere bağlı değildir. Zayıf bağlanmış olan fiziksel adsorpsiyon kolayca tersine çevrilir. Fiziksel adsorpsiyon, sıcaklık ve basınç koşullarının uygun olması koşuluyla tüm yüzeylerde gerçekleşir [22].

Polar moleküller iyonik yüzeylere adsorbe edildiğinde spesifik etkileşimler devreye girer, ancak hiçbir kimyasal bağlanma biçimi olmadığı sürece süreç hala fiziksel olarak kabul edilir. Gözenekli materyaldeki fiziksel adsorpsiyon, sıvı-katı ve sıvı-sıvı etkileşimleri arasındaki kuvvet etkileşimi, sınırlı gözenek alanının duruma etkisi ve

dar gözeneklerle sınırlı sıvıların termodinamik kararlılığı ile yönetilir. Bu, adsorpsiyon izoterminin şekline veya türüne yansır [23].

3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, istenmeyen unsurların malzeme yüzeyine sabitlenmesine dayanan bir yöntemdir. Bu sabitleme, gözeneklerde veya kimyasal tepkimelerle gerçekleşebilir [24].

Kimyasal adsorpsiyon, spesifik yüzey alanları ile çözünen moleküller arasındaki elektronların bir değişimidir ve kimyasal bağ oluşumunun sonucu yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşim enerjileri ile kimyasal bağlarla (10 kcal / mol) karşılaştırılabilir niteliktedir. Sonuç olarak, fiziksel adsorpsiyona kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha güçlü ve daha kararludur [25].

3.3 Değişim Adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyon olarak da bilinen değişim adsorpsiyonu elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmasıdır. Burada önemli olan adsorban molekülünün gözenek yapısıyla adsorban ve adsorbat moleküllerinin iyon yükleridir. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonlar eş yüklü olduğunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [26].

3.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi, bir fazdan bir maddenin veya adsorbatın ayrılmasını ve bunu takiben adsorbe edici fazın veya adsorbanın yüzeyine biriktirilmesini içerir. Farklı maddelerin adsorpsiyon kabiliyeti, mevcut yüzey alanı, polarite, temas süresi, pH ve adsorban ve adsorbatın hidrofobik doğasının derecesine bağlıdır. Denge durumunda, çözünen maddenin konsantrasyonu sabittir ve adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta katı ve sıvı fazdaki adsorbatın denge konsantrasyonu arasındaki ilişkileri tanımlamaktadır. İzoterm, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğinden adsorbentlerin kullanımının optimize edilmesinde kritik öneme sahip olan adsorpsiyon performansını, ilgili mekanizmaları ve iyileştirilmesi gereken parametrelerin değerlendirilmesini sağlar. Deneysel denge verisinin farklı izoterm modellerine uyarak analizi, proses tasarımı için uygun modeli önermek için önemli bir adımdır [27].

Adsorpsiyon izoterminin deneysel verilerini tanımlamak için literatürde farklı modeller tanımlanmıştır. Açık ve basit modeller tercih edilir ve yaygın olarak kullanılır; Bunlar iki ve üç parametrelili izoterm modelleri içerir. Langmuir ve Freundlich modelleri en sık kullanılan modellerdir. Langmuir modeli, tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyinin ideal varsayımı altında elde edilirken, Freundlich izotermi oldukça heterojen bir yüzey için uygundur.

Redlich-Peterson denklemi, Langmuir ve Freundlich modelinin bir birleşimidir. Yüksek konsantrasyonda Freundlich modeline yaklaşır ve Langmuir denkleminin düşük konsantrasyon limitine uygundur. Redlich-Peterson modeline benzer Toth izoterm modeli hem Langmuir hem de Freundlich izoterminin özelliklerini birleştirir [28].

Bir adsorbatla kaplanmış yüzey için molekül çekimi varsa, çok moleküllü adsorpsiyon mümkündür. Emmett ve Teller (BET) geliştirilmiş analiz önermiş ve çok moleküllü adsorpsiyon için B.E.T izoterm modelini elde etmişlerdir [29].

3.4.1 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, ideal olmayan tersinir adsorpsiyonu tanımlayan ve tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan, en bilinen ilişkidir. Bu deneysel model, adsorpsiyon ısısının ve heterojen yüzey üzerindeki afinitelerin eşit olmayan dağılımı ile, çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilir [30].

Freundlich izotermi yaygın olarak heterojen yüzeyin adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak için kullanılır. Freundlich tarafından önerilen ampirik denklem:

$$q_e = K_f C_e^{(1/n)} \quad (3.1)$$

olarak ifade edilmektedir.

K_f ; Freundlich izoterm sabiti (mg/g)

n ; Adsorpsiyon yoğunluğu

C_e ; Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg / L)

q_e ; Denge de adsorban gramı başına adsorbe edilen madde miktarı (mg /g)

Freundlich denkleminde her iki tarafında logaritması alınarak denklem doğrusal hale getirilirse,

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.2)$$

$\log q_e$ ye karşılık $\log C_e$ grafiği çizilir. Çizilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_f$ 'i doğrunun eğimi ise $1/n$ değerini verir. $1/n$ heterojenlik parametresidir. [31,32].

3.4.2 Langmuir izotermi

Langmuir teorisi, 1918'de kinetik bakış açısı temelinde sunulan ilk adsorpsiyon izoterm modelidir. Bu teori, aşağıda varsayımları kabul eder.

1. Adsorpsiyon, tek tabaka halinde gerçekleşir. Her aktif bölge sadece bir molekül adsorbe eder.
2. Adsorbe moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
3. Tüm adsorbat moleküllerinin adsorpsiyon entalpisi eşittir [33].

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_L * C_e}{a_L * C_e + 1} \quad (3.3)$$

q_e = Adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)

C_e = Çözelti içinde çözünen denge konsantrasyonu (mg/L)

K_L = Maksimum adsorpsiyon kapasitesine bağlı Langmuir sabiti (L /g)

a_L = Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/ mg)

Denklem lineerleştirildiğinde,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_L * C_e}{K_L} + \frac{1}{K_L} \quad (3.4)$$

İfadesi elde edilir.

C_e/q_e değerine karşılık C_e grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi a_L / K_L değerini verirken kayımı bize $1/K_L$ değerini verecektir. a_L / K_L değeri, teorik tek tabaka doyum kapasitesini ifade eder. İzoterm şekli, adsorpsiyonun uygun olup olmadığını belirleyebilir. Langmuir izotermi, izotermin tipini tanımlamak için boyutsuz dağılma faktörü R_L , cinsinden ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1+(a_L * C_0)} \quad (3.5)$$

a_L = Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/ mg)

C_0 = Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

R_L (dağılma sabiti) nin aldığı değerler bize adsorpsiyon işleminin elverişliliği hakkında bilgi verir.

$R_L > 1$ ise, elverişli olmayan adsorpsiyon

$R_L = 1$ ise, doğrusal adsorpsiyon

$R_L < 1$ ise, elverişli adsorpsiyon

$R_L = 0$ ise, tersinmez adsorbsiyon [33,34].

3.4.3 B.E.T izotermi

Langmuir izotermine göre daha kullanışlı olan B.E.T izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için geliştirilmiştir. Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış hali olan bu izoterm yüzeyde boş, tek tabakalı ve çeşitli sayıda tabaka ile kaplanmış bölgelerin olduğu varsaymaktadır. B.E.T izotermi temel olarak, adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondenzasyon ısına eşit olduğunu varsaymaktadır .B.E.T izotermi;

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b * C_e}{(C_S - C_e) * [1 + (b - 1) * C_e / C_S]} \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilebilir.

q_m ; birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)

b ; sabit

C_e ; adsorpsiyon sonunda adsorbatın çözeltid kalan konsantrasyonu (mg/L)

C_s ; adsorbatın çözeltideki doyunluk konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik linerleştirilirse,

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{b-1}{b \cdot q_m} * \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten $(C_e / q_e) * (C_s - C_e)$ değerlerine karşılık (C_e / C_s) değerleri grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $(b-1) / (b \cdot q_m)$ değeri ,kayımından ise $(1/b) \cdot q_m$ değerleri hesaplanabilir [4].

3.4.4 İzoterm verilerinin kullanımı

İzotermelere uygunluğunu belirlemek için adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler izoterm eşitlikleri kullanılarak grafiğe dökülür. Çizilen grafiklerden doğrusal olan o adsorpsiyon için en uygun izoterm çeşididir. Kesikli adsorpsiyon için kütle denkliği oluşturur. Kütle denkliğinden ;

$$q_e = \frac{V_i C_i - V_e C_e}{W} \quad (3.8)$$

ifadesi elde edilir. Burada;

q_e = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/mg)

C_i = Başlangıç konsantrasyon (mg / L)

C_e = Denge durumundaki konsantrasyon (mg / L)

V_i = Başlangıç hacmi (L)

V_0 = Denge durumundaki hacim (L)

W = Adsorbent kütlesi (mg) ‘dir.

Adsorpsiyon verimliliği aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} * 100 \quad (3.9)$$

A_0 = çözeltinin başlangıç absorban miktarı (nm)

A = adsorbsiyon işlemi sonunda çözeltide kalan absorban miktarı (nm) ‘dır [4,27].

3.5 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonun verimliliği etkileyen temel faktörler adsorban maddenin özellikleri, adsorbatın maddenin özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir.

Adsorbatın özellikleri: Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri adsorbatın özellikleridir. Adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, diğer bir deyişle adsorplanacak madde hidrofilik yapıda olduğunda moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip daha az absorbe olacaktır. Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorpsiyon sürecini etkileyen bir diğer özelliktir. Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorbanın gözeneklerine göre büyük ise adsorbanın aktif merkezlerine ulaşmasını zorlaştırır.

Adsorbanın özellikleri: yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı gibi adsorbanın fiziksel özellikleri adsorpsiyon sürecini doğrudan etkiler. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli fiziksel özellik adsorbanın yüzey alanıdır. Adsorbanın yüzey alanı arttığında adsorban daha fazla molekülü yüzeyinde tutar böylece adsorpsiyon kapasitesi artar. Adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ,asidik,bazik veya nötr olması adsorpsiyon sürecini etkileyen kimyasal özelliklerdir [21,35].

Ortamın özellikleri; Endotermik adsorpsiyonda artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. pH adsorpsiyonu etkileyen bir diğer ortam özelliğidir. Moleküller belirli pH aralıklarında çözünürken, aralığın dışında çözünmemektedir. Bu nedenle pH adsorpsiyon kapasitesini azaltabilir veya artırabilir [21,35].

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon ünitelerini tasarlamak ve kontrol etmek için adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon dengesini teorik modelleri kullanarak değerlendirmek gereklidir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, reaksiyon yolları ve reaksiyonların mekanizması hakkında değerli bilgiler sunması açısından önemlidir.

En yavaş adımlar adsorpsiyon prosesinin genel oranını belirler. Adsorpsiyon süreçlerinin mekanizmasını açıklamak için çeşitli kinetik modeller kullanılır.

Birinci derece Lagergren denklemi;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3.10)$$

q_e = Denge anında birim adsorban başına absorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q = Herhangi bir t anında birim adsorban başına absorbe edilen madde miktarı (mg/g)

k_1 = Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika^{-1}) 'ni ifade eder.

$\log (q_e - q)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde, eğim bize hız sabitesinin (k_1) 'i verir.

Yalancı ikinci dereceden hız eşitliği;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

Şeklinde ifade edilir.

k_2 = Yalancı ikinci derece hız sabiti (g/mg.dak)

$q = 0$, $q = q_t$, $t = 0$ ve $t = t$ sınır koşullarında integral alındığında ,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.12)$$

denklemi elde edilir. (t/q_t) değerine karşılık t değeri grafiği çizildiğinde kayım miktarı ($1/q_e$) değeri , eğimden de k_2 değeri hesaplanabilir.

Deneysel veriler ve teorik veriler arasındaki uygunluğu ifade etmek için korelasyon katsayısı (R^2) değerleri kullanılır. [33,36,37].

3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon sistemi tasarlarken tasarımcı reaksiyondaki değişimi göz önünde bulundurmalı ve bu değişim için termodinamiği hakkında fikir sahibi olmalıdır. Termodinamik sistemin izole olduğunu enerjinin elde edilemediğini ya da kaybolmadığını varsayar. İzole edilen bir sistemde entropi değişikliği itici güçtür.

Uygulamalarda hangi proseslerin kendiliğinden oluşacağına karar vermek için hem enerji hem de entropi faktörleri göz önüne alınmalıdır.

Gibb'nin serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişikliği (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenir.

$$(\Delta G^\circ) = -RT \ln K \quad (3.13)$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G}{RT} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.14)$$

$$K = (q_e / C_e)$$

q_e = Denge anında adsorbe edilen maddenin miktarı (mg/g)

C_e = Denge anında adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K = Denge sabiti

R = İdeal gaz sabiti (8,3145 J/mol.K)

T = Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

$\ln K$ değerine karşılık ($1/T$) grafiği çizildiğinde eğimden entalpi değişimi (ΔH°), kayım miktarından ise entropi değişikliği (ΔS°) değeri hesaplanabilir.

ΔG° aşağıda yer alan denklemden de hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.15)$$

Gibb'nin serbest enerji değişimi (ΔG°) nin negatif değerde olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği gösterir. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. ΔS° değerinin negatif olması adsorbe edilen maddenin hareketliliğinin çözüldükten daha çok adsorban yüzeyi tarafından kısıtlandığını gösterir [38,39].

3.8 Adsorbanlar

Aktif karbon dünya genelinde atık su arıtma uygulamalarında en yaygın ve popüler kullanılan adsorban olmuştur. Aktif karbonun yüksek maliyetinden dolayı alternatif adsorbanlar araştırılmıştır.

Maliyet, adsorbanların kıyaslanması için önemli bir parametredir. Genel olarak, bir adsorbanın düşük maliyetli kabul edilebilmesi için az miktarda işlem gerektirmesi,

doğada bol miktarda bulunması ve başka bir endüstriden kaynaklanan bir yan ürün veya atık materyali olması gerekir.

Kitosan, aktif karbona kıyasla mükemmel metal bağlama kapasitesi ve düşük maliyeti nedeniyle ağır metal giderimi için büyük ilgi görmektedir. Doğal zeolitler, bilim adamları arasında, özellikle de iyon değişim yeteneği gibi değerli özelliklerinden dolayı önemli bir ilgi görmüştür.

Kil de aktif karbona alternatif olarak kullanılmaktadır. Kil minerallerinin yapısındaki negatif yük, kilin metal iyonlarını çekme kabiliyetini sağlar. Sanayi atıkları aynı zamanda ağır metal çıkarımı için düşük maliyetli adsorbentlerden biridir. Sorpsiyon kapasitesini arttırmak için çok az işlem gerekir [40,41,42].

3.8.1 Uçuçu küller

Uçuçu küller kömürle çalışan elektrik santrallerinde ve diğer endüstriyel kaynaklarda kömür yakılmasıyla üretilir. Halen çimento ve tuğla üretimi ve yol yapımında dolgu olarak gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Uçuçu kül, alümina, silika, ferrik oksit, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve karbon olan ana kimyasal bileşenleri ve gözeneklilik, parçacık boyutu dağılımı ve yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri nedeniyle atık su arıtımında potansiyel bir kaynaktır. Ayrıca, uçuçu külün alkali özelliği, onu iyi bir nötrleştirici ajan haline getirir. Son zamanlarda, sedimanlardan ağır metallerin, organik maddelerin ve boyaların uzaklaştırılması için düşük maliyetli sorbentler olarak çeşitli uçuçu küller kullanılmaktadır [43,44]

3.8.2 Turba

Adsorban olarak turba gözeneklidir ve lignin ve selüloz içeren karmaşık bir malzemedir. Bol ve ucuz olmanın yanı sıra, turba çözünmüş metal kirleticilerinin uzaklaştırılması için etkili bir ortam sağlayan çeşitli özelliklere sahiptir [44,45].

3.8.3 Zeolitler

Dünyada birçok doğal zeolit tespit edilmiştir. Klinoptilolit, mordenit, fillipsit, şabazit, stilbit, analsim ve laumontit yaygın olan formlar, offretit, paulingit, barrerit ve mazit

ise nadir bulunan formlardır. Zeolitler arasında, klinoptilolit en bol bulunan doğal zeolittir ve dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır [46].

Zeolitler, diğer absorbanlara göre düşük fiyatları ve değiştirilebilir iyonlarının (Na^+ , Ca^{2+} ve K^+) zararsız olması nedeniyle atık sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için uygun bir materyaldir. Ayrıca ağır metal iyonları ile yüklü zeolit kolayca yenilenebilir [47].

3.8.4 Kil mineralleri

Smektitler (montmorillonit), kaolinit ve mikalar olmak üzere üç temel kil türü olduğu bilinmektedir. Montmorillonitin en fazla katyon değişim kapasitesine sahip olduğu ve aktif kömürden 20 kat daha ucuz olduğu düşünülmektedir. Düşük maliyetleri, dünyanın birçok kıtasındaki bolluğu, yüksek absorplama kapasiteleri ve iyon değişimi potansiyeli nedeniyle, kil materyalleri güçlü adsorbanlardır. Katmanlı yapıya sahiptirler ve adsorbatlar ve karşıt iyonlar için ev sahibi materyaller olarak düşünülürler. Vermikülit kil en büyük yüzey alanına ve en yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Bentonit, kaolinit, diatomit ve Fuller toprağı gibi kil minerallerinin sadece inorganik iyonları değil aynı zamanda organik moleküllerin de adsorbe edebilme kapasiteleri vardır [40,48].

3.8.5 Aktif karbon

Aktif karbon, boyut ve şekline göre toz, granül, fiber formları vardır. Ticari olarak temin edilebilen aktif karbon genellikle biyokütle, linyit veya kömür gibi doğal malzemelerden türetilir. Ancak hemen hemen her karbonlu materyal, karbon adsorbentlerinin hazırlanması için öncül olarak kullanılabilir.

Farklı hammadde kaynakları, kimyasal aktivasyon derecesi ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle; Her aktif karbon türü, atık su arıtımında kendine has uygulamaların yanı sıra doğal avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Önemli sayıda çeşitli malzemelerden düşük maliyetli adsorbentlerin bulunmasına rağmen, ticari aktif karbon halen yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Çok sayıda araştırmacı cıva, bakır, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, çinko ve lityum gibi ağır metallerin gideriminde ticari aktif karbonla çalışmıştır [40,48]

Yüksek yüzey alanları düşük maliyetleri nedeniyle sudan Cr (VI) uzaklaştırmak için aktifleştirilmiş karbonların kullanılması son zamanlarda önem kazanmıştır. Çeltik kabuğu, akçağaç talaşı ve hindistan cevizi kabuğu gibi tarımsal atıklardan oluşan doğal malzemeler aktive karbonlar hazırlanması için ve atık sudan Cr (VI) uzaklaştırmak için kullanılmıştır [40].

3.8.6 Kitosan

Kitosan, aktif karbona kıyasla mükemmel metal bağlama kapasitesi ve düşük maliyeti nedeniyle ağır metal giderimi için büyük ilgi görmektedir. Tayland, Japonya ve Çin gibi Asya ülkelerinde, karides, ıstakoz ve yengeç kabuğu gibi balıkçılık atıkları, kitosan üretmek için umut verici seçeneklerden biri haline gelmiştir. Bu atıklar, yerel balıkçılık endüstrilerinden ücretsiz olarak elde edilebilir. Bu gibi atıklar bol miktarda bulunduğundan chitosan düşük maliyetle üretilebilir. Sonuç olarak, kitosan bugün atıksu arıtımı uygulamaları için umut verici pek çok avantaj sunmaktadır[40].

Kitosanın aktif karbona göre avantajları ve dezavantajları Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kitosan ve Aktif karbonun avantaj ve dezavantajları [49].

Adsorban	Avantajları	Dezavantajları
Aktif Karbon	Geniş yüzey alanı	Pahalı
	Gözenekli	Seçici olmayan
	Çok çeşitli kirletici maddeleri adsorbe edebilen yüksek kapasite	Yüksek reaktivasyon maliyeti
	Hızlı kinetik	Reaktivasyon, karbon kaybına neden olur
Kitosan	Düşük maliyetli doğal polimer	Gözeneksiz sorbent
	Çevre dostu	Sorpsiyon kapasitesi
	Çok yönlü sorbent	asetilasyon derecesine bağlı
	Rejenerasyonu kolay	Geliştirmek için kimyasal modifikasyon gerektirir.
		Temel boyalar için düşük afinite

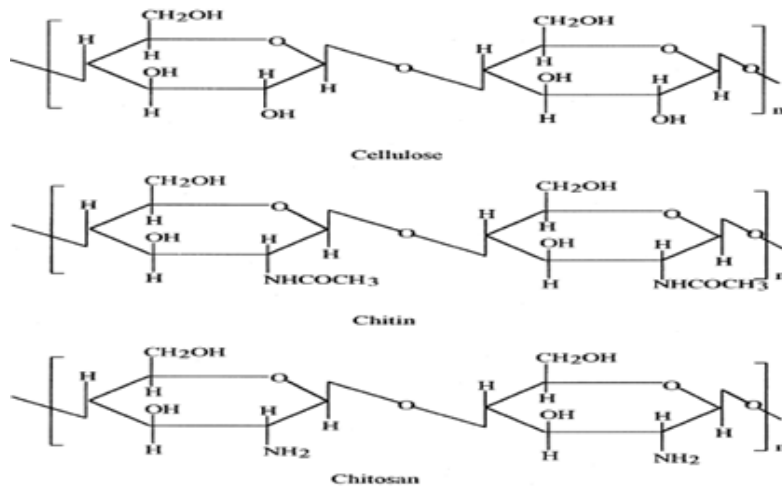


4. KITOSAN İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Kitosan, bazı mantarların hücre duvarında bulunan kısmen asetilenmiş bir glikosamin biyopolimeridir. Bununla birlikte, çoğunlukla kitinin deasetilasyonundan elde edilmektedir. Kitosan hidrofiliklik, biyoyumluluk, biyolojik bozunabilirlik ve anti-bakteriyel olmak gibi birçok faydalı özelliği sahiptir. Kitosan zincirlerinde bulunan ($\pm$ NH_2) ($\pm$ OH) grupları koordinasyon ve elektrostatik etkileşim siteleri olarak görev yaparlar. Bu nedenle chitosan iyi bir sorbenttir ve geçiş metali iyonları adsorplanmasında etkilidir.

Kitosan doğada selülozdan sonra en yaygın bulunan ikinci polimerdir bu sebeple kitosan adsorpsiyon için aktifleştirilmiş karbonlardan daha ekonomik olarak görülmektedir. Kitosan amino fonksiyonel gruplar içermektedir bu nedenle metaller adsorplama kapasitesi kitinden yüksektir.

Kitin ve kitosan , sentetik selüloza (% 1.25) kıyasla yüksek azot yüzdesine (% 6.89) sahip oldukları için ticari açıdan ilgi çekicidir. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapısı Şekil4.1'de gösterilmiştir.

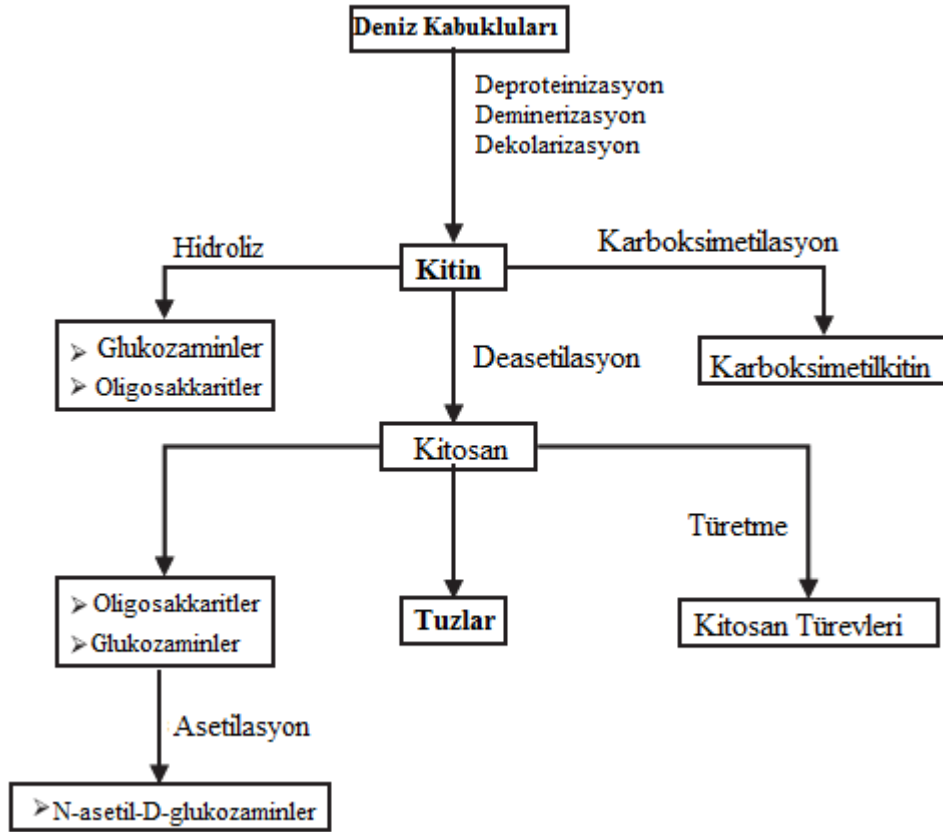


Şekil 4.1 : Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapısı [50].

4.1 Kitin ve Kitosan Üretimi

Kitin, yengeç veya karides kabuklarından ve mantar miselasından kolaylıkla elde edilir. İlk durumda, kitin üretimi, karides konservasyonu gibi gıda endüstrileri ile ilişkilendirilir. İkinci durum, kitosan-glukan komplekslerinin üretimi fermantasyon prosesleriyle bağlantılıdır. *Aspergillus niger*, *Mucor rouxii* ve *Streptomyces*'ten sitrik asit üretmek için kullanılanlara benzer şekilde kitosan-glukan kompleksleri veren alkali işlemi içerir. Alkali proteini çıkarır ve aynı anda kitini deasetile eder. Alkali konsantrasyonuna bağlı olarak, bazı çözünür glikanlar çıkarılır. Kabuklu kabukların işlenmesi, esas olarak, proteinlerin uzaklaştırılmasını ve yengeç kabuklarında yüksek konsantrasyonlarda bulunan kalsiyum karbonatın çözünmesini içerir. Meydana gelen kitin, 120 °C'de % 1-3 lük sodyum hidroksit içinde 1-3 saat deasetilleştirilir. Bu işlem ile % 70 deasetillenmiş kitosan üretilir.

Kitosanın üretim prosesi Şekil 4.2 de şematize edilmiştir [51].



Şekil 4.2: Kitosanın üretim prosesi [51].

4.2 Ekonomik Yönden Kitosan

Araştırmalarda kitosan türevlerinin teknik performansları üzerinde durulurken ekonomik yönü ihmal edilmiştir. Maliyet aslında adsorban materyalleri karşılaştırmak için önemli bir parametredir. Bir sorbent, az miktarda işlem gerektirir, doğada bol miktarda bulunur veya başka bir endüstriden kaynaklanan bir yan ürün veya atık materyal ise düşük maliyet olarak kabul edilebilir. Kitosan esaslı malzemeler ekonomik avantajlar sunmaktadır:

- Kitin doğal ham maddelerden elde edilen bir maddedir. Sadece kabuklu hayvanlardan ticari olarak çıkarılır ve atık olarak kabul edilmektedir. Atıklar kitin (% 20-30), proteinler (% 20-40), tuzlar (çoğunlukla karbonat ve fosfat,% 30-60) ve lipidlerden (% 0-14) oluşur. Bu oranlar, türüne ve mevsimine göre değişir. Bazı ülkeler, özellikle Asya'da, kullanılmayan büyük kabuklu hayvan kaynaklarına sahiptir [51].
- Kitin ve kitosan şimdi düşük maliyetle ticari olarak üretilmektedir özellikle de karotenoidlerin iyileşmesini içeriyorsa ekonomik açıdan ilgi çekicidir. Endüstride kitinin daha fazla kullanılması için bir ön şart, ucuz imalat süreçleri ve karlı geri kazanım prosesleri geliştirilmelidir. Bu ürünlerin atıklardan geri kazanılmasının ek bir gelir kaynağı olduğunu belirtmek gerekir. Önemli miktarda karotenoid içeren kabuklular bugüne kadar sentezlenmemiş ve büyük ölçüde somon balıkları için su ürünleri yetiştiriciliğinde balık yemi katkı maddesi olarak pazarlanmıştır. Buna ek olarak, yengeç kabuklarının bir diğer önemli bileşeni olan kalsiyum karbonat, Kalsiyum oksit ve sodyum karbonata dönüştürülür. Pigmentler ayrıca yüksek değerli yan ürünler olarak geri kazanılabilir [51].
- Kitosan esaslı materyallerin üretimi ucuz kimyasal reaktifler ile ılıman koşullarda mümkündür. İşlemler ayrıca nispeten zararsız kimyasallar gerektirir [51].

Bununla birlikte, polimerlerin endüstriyel izolasyonu, çevre kirliliği problemleri nedeniyle sınırlıdır. Geleneksel ekstraksiyon yöntemi, kirlitici bazlar ve bozunum

ürünleri içeren ve büyük miktarda konsantre atık ürettiği ve tutarsız fizikokimyasal özellikleri sunması nedeniyle çevresel problemler yaratır.

Aynı zamanda yüksek sıcaklıkta güçlü alkali ile kitosan dönüşümü, ürün özelliklerinde ve kitosan kalitesinde değişkenliğe neden olabilir ve ayrıca işleme maliyetlerini artırabilir. Aynı zamanda sanayide kabul edilme potansiyeline de sınırlıdır [51].

Son zamanlarda, maya ve mantarlar gibi bazı diğer kaynaklardan kitosan elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan biri fermantasyon teknolojisindeki ilerlemeler ile mantar hücre duvarlarından çevre dostu bir yöntemle kitosan üretimidir [51].

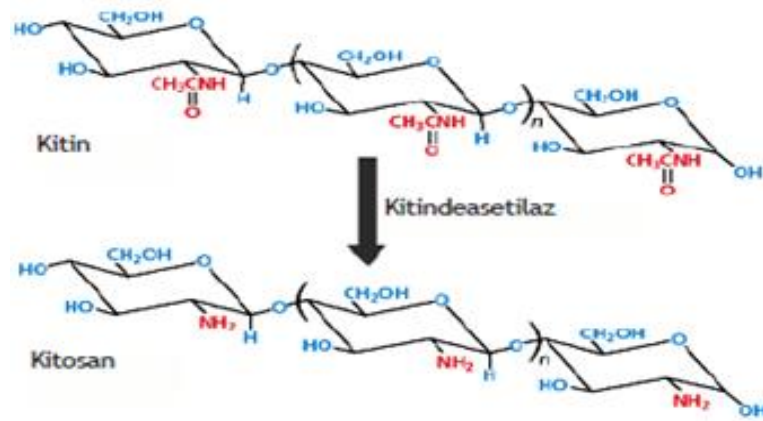
4.3 Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri

Deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı ve çözünürlük kitosanı karakterize eden en önemli parametrelerdir.

4.3.1 Deasetilasyon derecesi

Deasetilasyon derecesi, pek çok uygulamasında kitosanın performansını etkileyebilecek olan en önemli kimyasal özelliklerden biridir. Polisakaritlerdeki serbest amino gruplarının içeriğini belirleyen deasetilasyon derecesi, kitin ve kitosan arasında ayırım yapmak için kullanılabilir. Deasetilasyon işlemi, kitin moleküler zincirinden asetil gruplarının çıkarılmasını ve geride sadece bir amino grubunun ($-NH_2$) kalmasını içerir ve kitosanın çok yönlülüğü temel olarak bu yüksek derece kimyasal reaktif amino gruplarına bağlıdır. kitinin deasetilasyonu ile kitosan üretimi Şekil 4.3 'te görülmektedir.

Deasetilasyon derecesini arttırmak veya azaltmak için kullanılabilecek yöntemler vardır. Örneğin, sıcaklığın artırılması kitinden asetil gruplarının uzaklaştırılmasını artırabilir. Deasetilasyon derecesi esas olarak saflaştırma ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.



Şekil 4.3 : Kitinin deasetilasyonu ile kitosan üretimi [53].

Kitosanın deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için çeşitli yöntemler bildirilmiştir. Bu yöntemler, doğrusal potansiyometrik titrasyon, yakın kızıl ötesi spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, hidrojen bromür titrimetresi, kızılötesi spektroskopisi ve UV-spektrofotometridir [54].

4.3.2 Moleküler ağırlık

Kitosan gibi polimerler için dikkate alınması gereken bir başka önemli özellik moleküler ağırlık ve dağılımıdır. Bu açıdan karşılaşılan ilk zorluk, örneklerin çözünürlüğü ve sıklıkla polisakkarit çözeltilerinde bulunan agregaların ayrışması ile ilgilidir [55].

Kitosanın moleküler ağırlık dağılımları HPLC kullanılarak da elde edilebilmektedir. Kitin ve kitosanın ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (M_w), ışık saçılımı ile belirlenebilir. Viskometri, moleküler ağırlığın saptanması için basit ve hızlı bir yöntemdir.

Kitosanın asitli çözücüler içindeki yüklü yapısı ve kitosanın agregasyon kompleksleri oluşturma eğilimi, bu sabitleri uygularken dikkat gerektirir. Ayrıca, kitinin kitosana dönüştürülmesi, moleküler ağırlığı düşürür, deasetilasyon derecesini değiştirir.

Kitinin ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı $1,03 \cdot 10^6$ ile $2,5 \cdot 10^6$ 'dır, ancak deasetilasyon reaksiyonu bunu $1 \cdot 10^5$ ile $5 \cdot 10^5$ 'e düşürür [55].

4.3.3 Çözünürlük

Kitin çoğu organik çözücünde çözünmezken kitosan, pH 6.0'ın altındaki seyreltik asidik çözeltilerde kolaylıkla çözünür. Amino gruplarının varlığı, kitosanın yük durumunu ve özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini gösterir. Düşük pH'da bu amin grupları protonlanırlar ve pozitif yüklenirler. pH değeri 6'nın üzerine çıktığında, kitosandaki amin grupları deprotonize olur ve yükünü kaybeder ve çözünmez hale gelir [4,56].

4.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Aydın ve arkadaşları, Cr (VI)'nın kitosan ile adsorpsiyonunda işlem parametreleri olan pH, adsorbent dozu ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun optimizasyonu üzerine çalışmıştır. Bu faktörlerin etkileri sırasıyla 1.5-9.5, 1.8-24.2 g/l ve 15-95 mg/l aralıklarında incelenmiştir. Maksimum giderme, 13 g/l'lık bir adsorbe madde dozu ile pH 3'te 30 ppm olarak başlangıç konsantrasyonunda bir çözeltiden elde edilmiştir. Kitosanın adsorpsiyon kapasitesi, belirtilen şartlar altında 22.09 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/l başlangıç konsantrasyonu için 102 mg/g'a kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinden adsorpsiyon verileri en iyi Langmuir izotermiyle 0.99 tutarlılıkla tanımlanmıştır. İşlem kinetiği pseudo- birinci derece ve pseudo ikinci derece difüzyon modelleriyle değerlendirilmiş ve pseudo ikinci dereceden kinetik model verileri en yüksek korelasyon göstermiştir. Termodinamik parametreler ile adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür [57].

Chauhan ve arkadaşları, kitosanın tiyoüre grubu ile kimyasal modifikasyonun Cd (II) ve Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmıştır. Tiyoüre ile modifiye edilen kitosan, SEM, EDAX, BET ve FTIR gibi çeşitli spektral tekniklerle karakterize edilmiştir. Cr (VI) için pH 2 değerinde, Cd (II) ise pH 7.5'ta adsorpsiyonunun maksimum olduğu gözlenmiştir. Langmuir izoterm modelinin, tek katmanlı adsorpsiyonu belirten Freundlich modeline kıyasla daha uygun olduğu görülmüştür. Cr (VI) için 434.8 mg/g, Cd (II) için ise 666.1 mg/g çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin, sırasıyla, Cr (VI) ve Cd (II) için 0.0498 ve 0.028 g/mg/saat hız sabitiyle, sözde ikinci dereceden kinetikleri izlediği bulunmuştur. ΔS , ΔH ve ΔG gibi

termodinamik parametreler tiyoüre ile modifiye edilmiş kitosan'ın Cr (VI) ve Cd (II) uzaklaştırılmasına uygunluğunu göstermiştir [58].

Hena yaptığı çalışmada, kimyasal olarak sentezlenen poli-3-metil tiyofen ile kaplanmış kitosan ile Cr (VI) 'nın adsorpsiyon kapasitesine, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkilerini araştırmıştır. Cr (VI) 'nın adsorpsiyonunun, daha düşük pH aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda etkili olduğu ve adsorbanın alkali işleminden geçirilmesiyle daha sonraki desorpsiyonun kolayca uygulandığını bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinde artış, adsorpsiyonun kimyasal nitelikte olduğuna ve işlemin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Bu durum değerlendirilen termodinamik parametrelerle doğrulanmıştır. Langmuir izoterminin, incelenen sıcaklık aralığında Freundlich ve Temkin izotermelerinden daha iyi uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, poli-3-metil tiyofen ile kaplanmış kitosanın, ticari aktif karbon ve diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında düşük maliyetli bir alternatif olarak krom içeren atık suların arıtılması için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [59].

Jiang Hu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, etilendiamin ile modifiye edilmiş çapraz bağlı manyetik kitosan ile sulu çözeltiden krom (VI) iyonlarının adsorpsiyonunu, kesikli adsorpsiyon sisteminde incelenmiştir. Cr (VI) 'nın adsorpsiyonu, daha düşük pH aralığında ve daha düşük sıcaklıklarda etkili olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Temkin modeliyle iyi yorumlanmıştır. Langmuir modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293, 303 ve 313 K'de 51.813 mg/g, 48.780 mg/g ve 45.872 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon işlemi ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermektedir. Sorbentler, 0.1N NaOH çözeltisi kullanılarak başarıyla rejenere edilmiştir [60].

Sankararamakrishnan ve arkadaşları, Toksik krom (VI) 'nın giderilmesi için yüksek etkili adsorbent olarak yeni çapraz bağlı, kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosanın uygunluğunu araştırmıştır. Çapraz bağlama işlemi glutaraldehit ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin hem pH, hem de konsantrasyona bağlı olduğu görülmüş ve pH 3 değeri en uygun değer olarak belirlenmiştir. Modifiye boncuklar halindeki kitosan için adsorpsiyon kapasitesi 256.4 mg/g ve modifiye pul kitosan için ise 625 mg/g bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir

değişiklik olmaksızın en az 10 döngü için sorbentin yeniden kullanılabilirliğini ortaya koymuştur [61].

Kyzas ve arkadaşları Cu (II) ve Cr (VI) 'nın uzaklaştırılması için adsorban olarak amido veya karboksil grupları ile çapraz bağlı üç farklı kitosan türevi kullanmıştır. Farklı pH değerlerinde ve başlangıç iyon konsantrasyonlarında çalışarak etkilerini araştırmıştır. Karboksil graftlı adsorbanın Cu (II) için hesaplanan maksimum tutma kapasitesi, pH 6'da 318 mg/g buna karşılık pH 6'da amido ile çapraz bağlanmış kitosan üzerine Cr(VI) tutma kapasitesi 935 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik analizlerde Cu (II) ve Cr (VI) 'nın kitosan üzerine adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür. Adsorbanların yenilenmesi, dört ardışık döngüsel sorpsiyon-desorpsiyon deneyinde, sorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadığı bulunmuştur [62].

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Malzemeler

5.1.1 Kimyasallar

- ❖ Chitosan-Minimum %85 deasetilasyon derecesi ,Sigma
- ❖ Potasyumkromat, Merck, Germany
- ❖ Tiyoüre, Merck, Germany
- ❖ Glutaraldehit, saflık derecesi %25 (suda), Merck, Germany
- ❖ Sodyum hidroksit, saflık derecesi $\geq$ %98.0, BDH, England
- ❖ Hidroklorik asit, saflık derecesi %37, Riedel de-Haën.
- ❖ Sülfürik asit, saflık derecesi %95-97, Fluka GMBH, Buchs.
- ❖ Sodyum hidroksit, Merck, Germany
- ❖ Difenil karbazit, Merck, Darmstadt
- ❖ Aseton, Merck, Germany

5.1.2 Çözeltiler

Krom(VI) Stok Çözeltisi 3.73 g K_2CrO_4 (potasyum kromat) tartılarak bir miktar distile suda çözülmüş ardından balon jojeye alınarak distile su ile hacmi 1 L'ye tamamlanmıştır. Böylece 1000 ppm derişiminde stok Cr(VI) çözeltisi hazırlanmıştır. Her deneysel işlem için uygun derişimlerdeki çözeltiler stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Hidroklorik Asit Çözeltisi 1 N HCl çözeltisi hazırlamak için %37'lik HCl çözeltisinden 83 ml alınıp distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. NaOH kullanılarak çözeltinin faktör tayini yapılmış, normalitesi tekrar belirlenmiştir. Hazırlanan hidroklorik asit çözeltisi, çözeltilerin pH ayarlarını yapabilmek için kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi 1N NaOH çözeltisi hazırlamak için 40 g katı peletler halinde NaOH bir miktar distile suda çözülüp ardından hacmi 1L' ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin normalitesi 1N'lik HCl çözeltisi kullanılarak normalitesi yeniden belirlenmiştir ve çözeltilerin pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Difenil Karbazid Çözeltisi difenilkarbazidden 0.5 g alınarak 100 mL asetonda çözölmüştür. Hazırlanan çözelti UV ölçömlerinde renk verici madde olarak kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti kahverengi şişede saklanmıştır. Çözeltide renk değışimi olduğuunda yenisi hazırlanmıştır.

Yıkama Çözeltisi 5 g $K_2Cr_2O_7$ (potasyumdikromat) 5 ml distile suda çözölmüp 100 mL derişik sülfirik asit katılmıştır. Çözelti kahverengi şişede saklanmıştır. Deneylerde cam malzemelerle çalışılmış, hazırlanan yıkama çözeltisi cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır. Çözeltide renk değışimi gözleendiğinde çözelti yenilenmiştir.

5.2 Cihazlar

Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri kesikli olarak yürütölmüş; deneyler 50 ve 100 mL'lik şilifli cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde Edmund Bühler SM1 mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Adsorpsiyon termodinamiğinin tespit edilebilmesi için farklı sıcaklıkların denendiğı deney gruplarında ise ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Tüm deneylerde pH'ın ayarlanması için WTW inoLab pH metre kullanılmış ve tartımlar SHIMADZU LIBROR AEG 220 marka hassas terazi ile yapılmıştır. Orjinal ve modifiye edilmiş adsorbanlar Memmert marka etüvde kurutulmuştur. Orjinal ve modifiye edilmiş adsorbanların analizinde Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-Ray Diffraction (XRD) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Denge çözeltisindeki Cr (VI) miktarı ise SHIMADZU markalı UV Spektrofotometresi ile tespit edilmiştir.

Okunan değeri kalibrasyon eğrisinde yerine konularak çözeltide bulunan Cr (VI) iyonu konsantrasyonu tespit edilir. Kalibrasyon eğrisi Ek-A bölümünde şekil A.1 de görölmektedir [9].

5.3 Yöntem

5.3.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi

Çözeltideki Cr (VI) konsantrasyonu, asidik ortamda difenilkarbazid ile reaksiyona girmesi temeline dayanan kalorimetrik analiz ile belirlenir [9].

Cr (VI) çözeltisi belirli süre adsorbanla işleme tabi tutulduktan sonra filtre kağıdı yardımıyla filtrasyon işlemi gerçekleştirilir. Filtrasyon işleminden sonra çözeltiden alınan 1 ml örnek; 0,1 N HCl çözeltisi yardımıyla pH 1.0 ± 0.3 değerine ayarlanır ve distile su ile 100 ml hacme tamamlanır. Son olarak, 2 ml difenilkarbazid çözeltisi eklenir ve Cr (VI) difenilkarbazit ile reaksiyona girerek kırmızı- mor renkte bir çözelti oluşturur. Oluşan çözelti renk değişimi bitinceye kadar 5-10 dk bekletilir. Referans olarak suyun absorban değeri alınır ve 540 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede absorban değeri okunur.

5.3.2 Adsorbanları XRD analizi

Orjinal kitosan ve modifiye edilen kitosan örneklerinin XRD analizleri yapıldıktan sonra modifiye kitosan ve orjinal kitosan numunelerinin baskılandığı pikler kıyaslanarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir.

5.3.3 Adsorbanların termal gravimetrik analizi

Orjinal kitosan ve modifiye kitosan ısı ve oksidatif bozunma davranışları (TGA-DTG) Linseis L81 cihazında 10 °C/dak. ısıtma hızında, azot akımı altında incelenmiştir. ortalama 10-20 mg örnek kullanılmıştır. TGA grafiğinde 30-1000 °C sıcaklıkları arası termal davranış incelenmiş ve sıcaklığa bağlı % kütle kaybı grafiği çizilmiştir.

5.3.4 Adsorbanların DSC analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) analizi SII Exstar6000: DSC6200 marka cihaz ile yapılmıştır. Örnekler, azot atmosferinde 10° C/min ısıtma hızı ile önce -60 °C'den 230 °C'ye kadar ısıtılıp aynı hızla tekrar -60 °C'ye soğutulmuştur. Takiben örnekler, aynı ısıtma hızı ile -60 °C'den 230 °C'ye tekrar ısıtılmıştır.

5.3.5 Adsorbanların FTIR analizi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, atomların bağları üzerinde titreşirken IR radyasyonun malzemelere göre Emilimini ölçer. Öncelikle organik ve inorganik bileşiklerdeki bağ türlerini, yapıları ve işlevsel gruplarını belirlemek için kullanılır. IR spektroskopisi, moleküllerin titreşim enerji seviyelerini ölçer. Molekülleri ve bileşikleri tanımlamak için ve belirli bağ türlerinin ve fonksiyonel grupların varlığını veya yokluğunu belirlemek için kullanılabilir [9].

Orjinal kitosan ve modifiye edilen kitosanın FTIR analizi için yaklaşık 1 mg kitosan numunesi için 100 mg potasyum bromür kullanılarak pellet oluşturulmuştur. Kitosan analizi için 450-4000 cm⁻¹ dalga boyunda çalışılmıştır.

5.3.6 Kitosan deasetilasyon derecesinin belirlenmesi

Kitosanın deasetilasyon derecesini belirlemek amacıyla 1 g kitosana 100 ml hacimde %5 lik asetik asit çözeltisi eklenmiş 30° derece sıcaklıkta 150 rpm hızla 6 saat süresince karıştırılıp çözünmesi sağlanmıştır. İşlemin sonunda viskoz bir çözelti elde edilmiştir ve FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrometre ile analiz edilmiştir. Deasetilasyon derecesini belirlemek için Sabnis ve Block'in önerdiği denklik kullanılmıştır. Denklik 5.1' de verilmiştir [63].

$$DD=97.67- [26,486 * \frac{A_{1665}}{A_{3450}}] \quad (5.1)$$

5.3.7 Kitosan modifikasyonu

Kitosan öğütölüp elenerek tane boyutu 0.125- 0.250 mm' ye ayarlanmıştır. Kitosan sülfirik asit hariç seyreltik mineral asitler içinde çözünmektedir. Bu nedenle, kimyasal asidik ortamda uygulanması için glutaraldehit ile çapraz bağlama gibi kimyasal işlemlerle kimyasal stabilitesinin güçlendirilmesi gereklidir. İşlem, kitosan zincirleri arasında yeni bağlar oluşturarak hidroklorik asit çözeltisi gibi kuvvetli çözeltilerde bile polimerin çözülmeye karşı dirençli olmasını sağlar [64].

Buna ek olarak, kitosanın amin grupları içermesi iyi bir absorban olmasında önemli bir etkidir. Amin grupları artırılarak adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlemek mümkündür [4].

Yapıya kazandırılan amin gruplarının yanında tiyoüre ile modifiye edilerek kükürdün de krom gideriminde pozitif etki yaratması beklenmektedir.

Bu durumlar göz önünde bulundurularak modifikasyon stratejisi belirlenmiştir. Tiyoüre ve glutaraldehit miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için farklı miktarlarda tiyoüre ve glutaraldehit ile çalışılmıştır. Farklı miktarlarda tiyoüre ve glutaraldehit 20 ml distile su ortamında 20 °C'de 8 saat reaksiyona sokulmuştur. Ardından, 1 g kitosan eklenmiş ve 72 saat süresince reaksiyona sokulmuştur. İşlemler sonuncunda elde edilen modifiye kitosan filtrasyon işleminden geçirilmiş ve birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra 50 °C' de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan kitosan numuneleri desikatörde saklanmıştır.

Tiyoüre ve glutaraldehit miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için farklı miktarlarda tiyoüre ve glutaraldehit ile çalışılmıştır. Üretilen modifiye kitosan numunelerinin içerikleri Çizelge 5.1' te yer almaktadır.

5.4 Cr (VI) giderim deneyleri

Cr (VI) gideriminde orjinal ve modifiye kitosanlar adsorban olarak kullanılmıştır. Modifiye kitosanların krom tutma kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiş ve modifiye kitosanın Cr (VI) gideriminde uygun ortam şartlarının belirlenmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1: Modifiye Kitosan Numunelerinin İçerikleri

Numune Adı	Kitosan Miktarı (g)	Glutaraladehit Miktarı (ml)	Tiyoüre Miktarı (g)
KGT.1	1	1	-
KGT.2	1	2	-
KGT.3	1	4	-
KGT.4	1	8	-
KGT.5	1	1	1
KGT.6	1	2	1
KGT.7	1	4	1
KGT.8	1	8	1
KGT.9	1	1	2
KGT.10	1	2	2
KGT.11	1	4	2
KGT.12	1	8	2
KGT.13	1	1	4
KGT.14	1	2	4
KGT.15	1	4	4
KGT.16	1	8	4

5.4 Cr (VI) giderim deneyleri

Cr (VI) gideriminde orjinal ve modifiye kitosanlar adsorban olarak kullanılmıştır. Modifiye kitosanların krom tutma kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiş ve modifiye kitosanın Cr (VI) gideriminde uygun ortam şartlarının belirlenmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.4.1 Uygun pH değerin belirlenmesi

Ortamın pH değeri adsorbantın Cr (VI) nın oksidasyon derecesini belirlemekte ve bu nedenle yüzey ile ilişkisini etkilemektedir. Belli bir aralıkta etkin sonuç elde edilmesini sağlar. Bu sebeple, deneylere Cr (VI) adsorpsiyonunda hangi pH aralığında çalışılması gerektiği araştırılarak başlanmıştır.

75 ve 200 ppm başlangıç derişimlerinde hazırlanan Cr (VI) çözeltilerinin pH değerleri 1, 2, 3, 4, 6 ve 8'e ayarlanmıştır. 75 ppm başlangıç derimindeki çözeltiye 0.4 g/L dozunda absorban, 250 ppm derişimindeki çözeltide ise 0.6 g/L dozunda absorban kullanılmıştır. Çözeltiler oda sıcaklığında 24 saat süreyle çalkalayıcıda karıştırılmıştır. 24 saat temas süresi sonunda, her bir numune süzümüş ve UV spektrofotometresinde Cr(IV) analiz edilmiştir.

5.4.2 Temas süresinin belirlenmesi

Belirli derişimde adsorbant içeren çözelti ile adsorban temas ettikten sonra çözelti dengeye ulaşınca kadar adsorbant derişimi zamanla azalır. Adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşit olduğunda sistem dengeye ulaşır. Sistemin dengeye ulaşmasıyla absorbant derişimi zamandan bağımsız olarak sabit kalır. Dengeye ulaşma süresinin tespiti için, başlangıç derişimi 70 ppm ve 160 ppm'lik başlangıç derişimine sahip çözeltiler ve 0.6 g/L dozunda absorban ile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 24 saat farklı sürelerde oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Belirlenen temas süreleri sonunda alınan numuneler süzölüp, Cr (VI) analizi yapılmıştır.

5.4.3 Uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi

Adsorbsiyon işleminde uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi adsorbanın ekonomik ve etkin kullanımı açısından önemlidir. Uygun katı/sıvı oranının tespiti için daha önce yapılan deneylerle belirlenen pH değerinde 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.4, 2, 3, 4 g adsorban /L çözelti olacak şekilde deneyler yürütölmüştür. Uygun temas süresinde oda sıcaklığında çalkayıcıda karıştırılmıştır. İşlem sonunda alınan numunelerde Cr (VI) tayini yapılmıştır.

5.4.4 İzotermelerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi

Stok Cr (VI) çözelti seyreltilerek farklı başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Daha önceden tespit edilen uygun pH değeri ayarlandıktan sonra, belirlenen katı/sıvı oranında absorban ilave edilmiş ve denge süresince temas ettirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

5.4.5 Kinetik analiz

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için yapılan işlemler temas süresinin belirlenmesi için yapılan işlemlerle aynıdır. Kinetik analiz için zamana bağlı tutunma verilerine ihtiyaç vardır bu veriler temas süresi belirlenmesi deney sonuçlarından elde edilmiştir.

5.4.6 Termodinamik analiz

Termodinamik analiz farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin karşılaştırılması temeline dayanır. Sıcaklık dışındaki koşullar sabit tutularak 20 °C, 30 °C, ve 40 °C 3 farklı sıcaklık değerleri için izotermeler çıkarılmıştır. Deneyler sırasında ısıtma ve karıştırma ortamı olarak ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltiler 160 rpm de sabit olarak karıştırılmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Cr (VI) Adsorpsiyonu Deney Sonuçları

6.1.1 Modifiye Edilen Kitosanların Cr (VI) Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

Modifiye edilen kitosanlar ve saf kitosan 50 ppm başlangıç derişiminde Cr (VI) çözeltisine 1 g/L adsorban dozu olacak şekilde eklenmiş pH değeri 2 'ye ayarlanmış ve 4 saat temas süresince oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırılmıştır. İşlem sonunda alınan Cr (VI) çözeltisi süzölüp, Cr (VI) tayini yapılmıştır. Modifiye kitosanların ve orijinal kitosanın krom tutma kapasitesileri ve giderim yüzdeleri Çizelge 6.1 de görölmektedir.

Çizelge 6.1 :Modifiye kitosanların ve saf kitosan krom tutma kapasitesileri ve giderim yüzdeleri.

Numune Adı	Tutunma Miktarı	
	(mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
KGT.1	46.62	89.24
KGT.2	45.36	90.73
KGT.3	48.45	96.91
KGT.4	49.94	99.88
KGT.5	47.22	94.44
KGT.6	47.47	94.93
KGT.7	48.45	96.91
KGT.8	47.59	95.18
KGT.9	44.37	88.75
KGT.10	48.45	96.91
KGT.11	47.09	94.19
KGT.12	48.95	97.90
KGT.13	47.34	94.69
KGT.14	46.97	93.95
KGT.15	49.97	99.95
KGT.16	49.32	98.64
Orjinal Kitosan	16.43	32.85

Glutaraldehit ve tiyoüre ile modifiye edilen kitosanın tutunma miktarının ve giderim yüzdesinin saf kitosana oranla oldukça yüksek olduğu Çizelge 6.1 de görülmektedir.

KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerin krom tutma kapasitesi ve giderim yüzdelere göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak birbirine çok yakın değerler olması nedeniyle KGT.4 ve KGT.15 no'lu modifiye kitosana 50 ppm ve 250 başlangıç derişimlerinde farklı katı/sıvı oranlarında deneyler tekrarlanmıştır. KGT.4 ve KGT.5 no'lu numuneyle 50 ppm başlangıç derişimde farklı katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerin tutunma kapasiteleri ve giderim yüzdeleri Çizelge 6.2 de, 250 ppm başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilenlerin ise Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.2 : KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerin 50 ppm başlangıç derişiminde farklı katı/sıvı oranlarında tutunma miktarları ve giderim yüzdeleri

Numune Adı	Katı / Sıvı oranı (g/L)	Tutunma Miktarı (mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
KGT.4	0.2	15.2	30.38
KGT.4	0.4	24.8	49.67
KGT.4	0.6	36.6	73.17
KGT.4	0.8	40.9	81.82
KGT.15	0.2	27.1	54.12
KGT.15	0.4	36.0	71.93
KGT.15	0.6	38.9	77.87
KGT.15	0.8	44.6	89.24

Çizelge 6.3 : KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerin 250 ppm başlangıç derişiminde farklı katı/sıvı oranlarında tutunma miktarları ve giderim yüzdeleri.

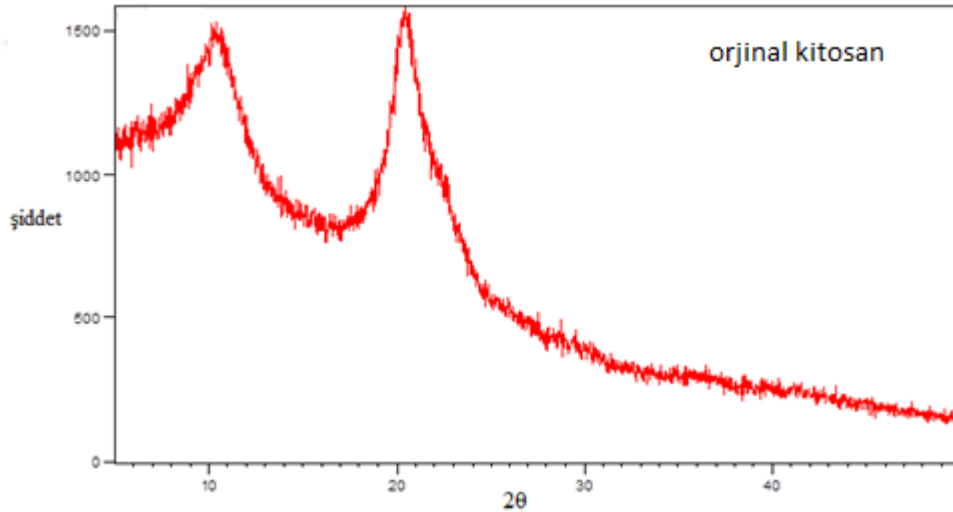
Numune Adı	Katı /Sıvı oranı (g/L)	Tutunma Miktarı (mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
KGT.4	0.2	250.6	20.04
KGT.4	0.4	215.2	34.44
KGT.4	0.6	173.0	41.51
KGT.4	0.8	154.6	49.47
KGT.15	0.2	525.7	42.06
KGT.15	0.4	316.9	50.71
KGT.15	0.6	273.3	65.60
KGT.15	0.8	215.0	68.81

50 ppm ve 250 ppm başlangıç konsatrasyonunda farklı katı sıvı oranlarında KGT.4 ve KGT.15 no'lu numunelerle gerçekleştirilen Cr (VI) giderim deneylerinde tutunma miktarları ve giderim yüzdeleri kıyaslandığında KGT.15 no.lu numunenin KGT.4 no.lu numuneye göre Cr (VI) gideriminde daha yüksek performans gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu nedenle bundan sonra gerçekleştirilecek olan Cr (VI) gideriminde uygun adsorpsiyon koşulların belirlenmesinde absorban olarak kullanılmak üzere KGT.15 no'lu modifiye kitosan sentezlenmiştir.

6.2. Adsorbanların Karakterizasyonu

6.2.1 Adsorbanların XRD analizi

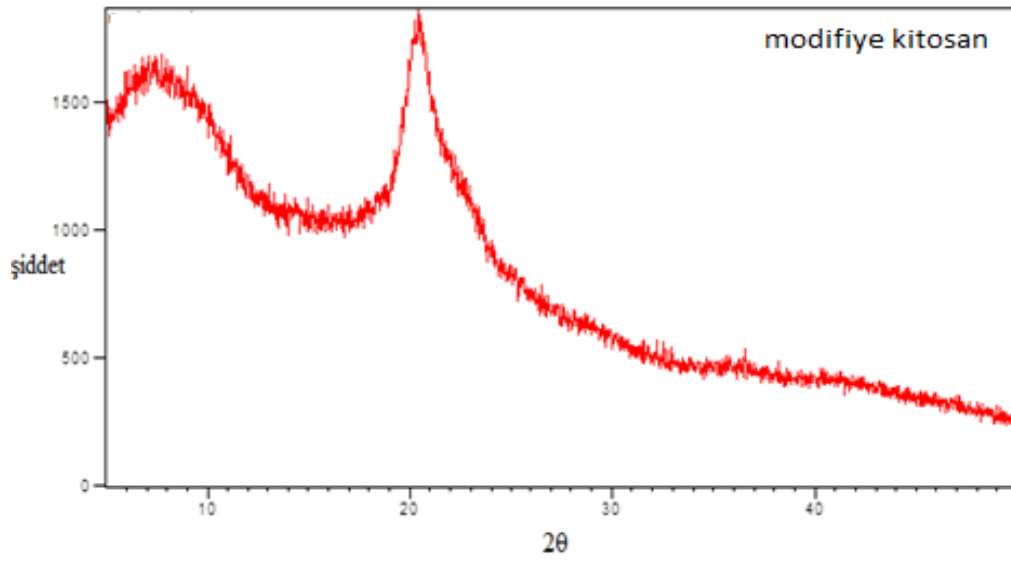
X ışını kırınımı, kristal kafes düzenlemelerini incelemek için kullanılan bir yöntemdir ve numune kristallliği derecesi hakkında yararlı bilgiler verir. Orjinal kitosan XRD analiz sonuçları Şekil 6.1'de ve modifiye edilen kitosanın ise Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1: Orjinal kitosanın XRD dağılımı.

Şekilde kitosanın zayıf kristallik formu görülmektedir. Orijinal kitosanın karakteristik difraktogramıyla uyumlu olarak, 11° ve 22° de iki geniş tepe noktasının varlığı ile görülmektedir.

Şekil 6.2' te modifiye kitosanın XRD dağılımı verilmiştir.



Şekil 6. 2: Modifiye kitosanın XRD dağılımı

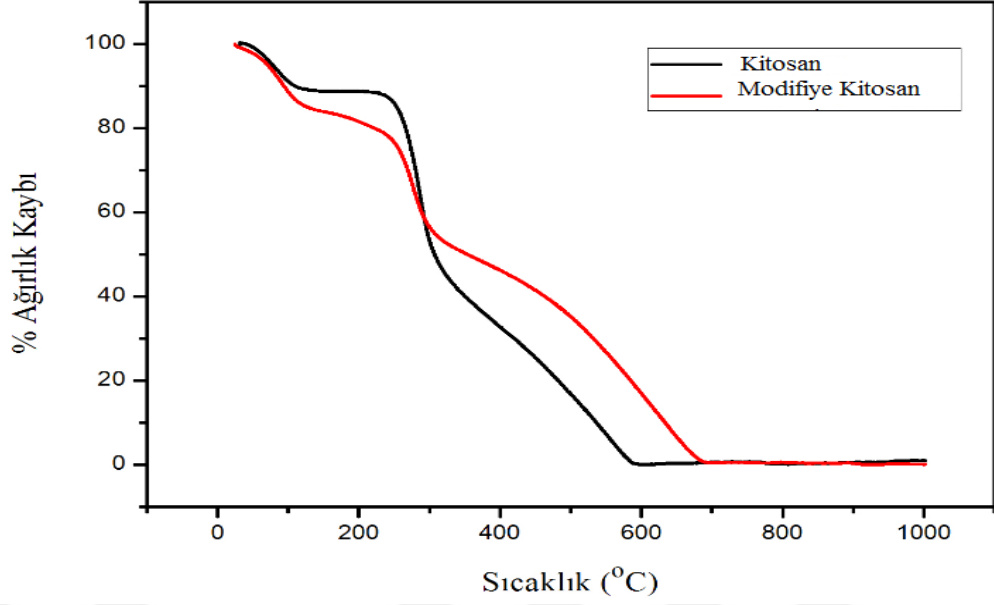
Kitosanın glutaralaldehit ve tiyoüre ile modifikasyonu sonucu orjinal kitosan ile 11° de görülen pik düzleşmiştir, kitosanın glutaralaldehit ile çapraz bağlanması sonucunda kristallikte belirgin bir azalma olduğunu göstermektedir [65].

Kitosan polimerinin kristallığı, metal tutma kapasitesinde kısıtlayıcı bir rol oynayabilir. Kitosanın kristalinite parametresi hem su hem de metal iyonları için iç bölgelere erişilebilirliğin önemli bir parametresidir. Birçok çalışma, kristalinitenin azaltılmasının metal iyonu tutma özelliklerinde bir iyileşme ile sonuçlandığını göstermiştir [66].

6.2.2 Adsorbanların termal gravimetrik analizi

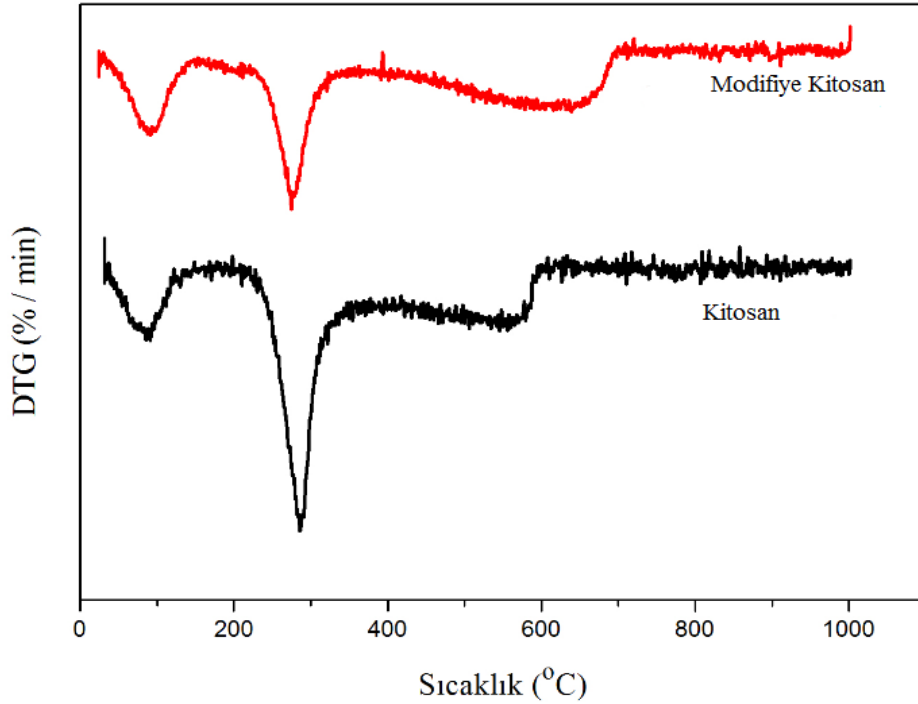
Kitosan ve modifiye edilmiş kitosanın karakterizasyonu termal gravimetrik analiz ile yapılmıştır. Termal gravimetrik analizde sıcaklık doğrusal olarak arttırılarak kitosan ve modifiye kitosanın ağırlık kaybı ölçülmüştür. Ağırlık kaybı bozunma veya buharlaşmayı, buna karşın ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık malzemenin ısıl kararlılık durumunu göstermektedir [67].

Şekil 6.3'te kitosan ve glutaralaldehit,tiyoüre ile modifiye edilen kitosanın Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile 25 – 1000 °C sıcaklık aralığında elde edilen sıcaklığa bağlı % kütle değişim grafiği görülmektedir.



Şekil 6.3: Kitosan ve modifiye kitosan TGA eğrileri.

Kitosan ve Modifiye kitosanın ısı davranışını ayrıntılı olarak incelemek için, malzemelerin diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4: Kitosan ve modifiye kitosan DTG eğrileri

100 °C 'de her iki numunede kütle kaybı görülürken, aynı şekilde DTG eğrilerinde de 100 'de °C her iki numune de pik oluşmuştur. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, yaklaşık 100°C'deki başlangıçtaki ağırlık kaybı suyun

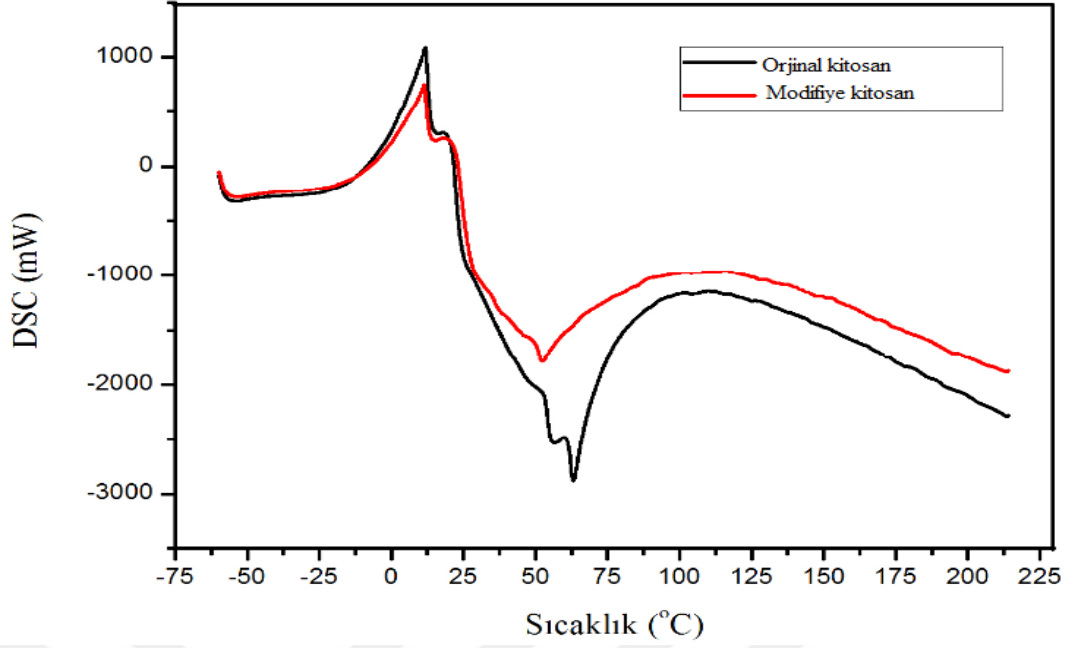
buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Her iki grafikte de görülen su kaybına ilişkin numune kütle azalması yakın olmasına rağmen, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan su kaybı aynı sıcaklık için daha fazladır. 200-500 °C 'deki diğer ağırlık kaybının ise, kitosan molekülünün yapısında meydana gelen bozulmadan kaynaklandığı düşünülmektedir [67].

Termal gravimetrik analiz, kitosan ve modifiye kitosanın bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Buna karşın kitosan ve modifiye kitosanın bağ yapıları hakkında bilgiye ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle, XRD ve FTIR ile analizi yapılmış ve TGA ile yapılan çalışma desteklenmiştir.

6.2.3 Adsorbanların DSC analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimeri ile polimerin camsı geçiş, erime ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenir. Sekil 6.5'te orijinal kitosan ve modifiye kitosanın DSC analiz sonucu verilmiştir. Ordinat düzleminde sıfır noktasının üstünde bulunan pikler ekzotermik prosesleri, aşağısında yer alan olan pikler ise endotermik prosesleri tanımlamaktadır. Bu ısı değişiklikleri fiziksel veya kimyasal olayların bir sonucudur [68].

Termogramda ilk gözlenen sıcaklık düşmesi polimerlerde görülen camsı geçiş sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığında polimer lastik gibi esnek bir hal almaktadır. Bu olayda ısı alışverişi olmaz. Şekilde 6.5'te camsı geçiş sıcaklığı net olarak görülememektedir. Amorf polimerler belli bir sıcaklık değerine kadar ısıtıldığı zaman içinde mikro kristaller olur. Bunun sonucunda dışarıya ısı verir, yani ekzotermik bir olaydır. İkinci pikte ise oluşan kristaller erimeye başlar ve endotermiktir. Modifiye kitosanın daha düşük sıcaklıkta kristallerin erime başladığı görülmektedir. Bu durum modifikasyonun olumlu yönde gerçekleştiğini göstermektedir [69].



Şekil 6.5 : Kitosan ve modifiye kitosanın DSC eğrileri.

6.2.4 Adsorbanların FTIR analizi

Kitosan ve modifiye edilen kitosanın kimyasal yapıları, bileşimlerindeki fonksiyonel grupların varlığı gibi değişimler FT-IR spektroskopisinde incelenmiş ve pik şiddetleri literatüre uygun şekilde yorumlanmıştır. Orijinal kitosan ve modifiye kitosanın FTIR spektrumu Şekil 6.6 'de birlikte verilmiştir.

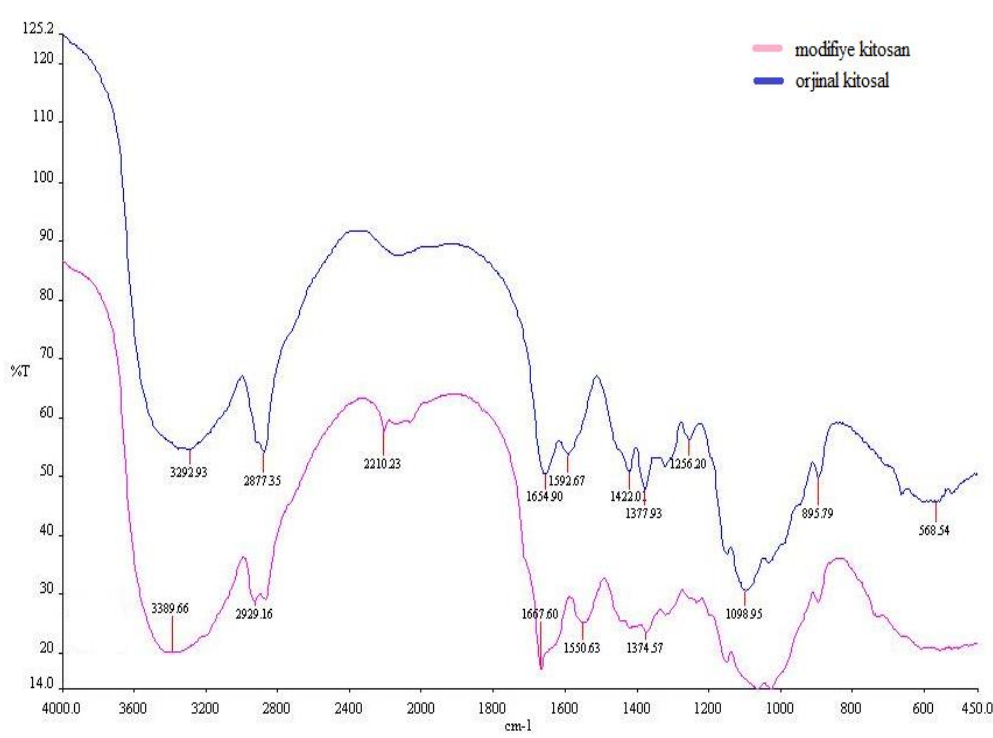
Yapılardaki $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ 'lik geniş bir aralıktaki bantlar $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}_2$ gruplarının varlığını gösterirken , $2940-2875\text{ cm}^{-1}$ aralığında CH_2 ve CH gruplarındaki C-H bağlarının simetrik ve asimetrik geriliminin göstergesidir. Orijinal kitosanın spektrumunda 3292 cm^{-1} 'de girişim yapmış O-H ve N-H bantlarının modifiye kitosanın spektrumunda 3389 cm^{-1} 'e kayması ve saf kitosana kıyasla daha geniş bir şekilde ortaya çıkması modifiye kitosanda hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir. Ayrıca 3500 cm^{-1} civarında keskin bir bandın olmaması, serbest $-\text{OH}$ gruplarının bulunmadığının yani kitosandaki hidroksil gruplarının hidrojen bağlı olduğu şeklinde yorumlanabilir [70,71].

1654 ve 1592 cm^{-1} 'de ise, amit N-H eğilmesi titreşim bantları görülmektedir. Bu pikin şiddetinin fazla oluşu $-\text{NH}_2$ grubunun varlığına ve deasetilasyon derecesinin yüksekliğine bağlanmıştır. Saf kitosanda 1654 cm^{-1} 'de modifiye kitosanda ise 1667

cm⁻¹'de görülmekte olan pik amino gruplarındaki N-H deformasyonunu ifade etmektedir.

Orijinal kitosanda 1098 cm⁻¹'de görülen fakat çapraz bağlı kitosanda nispeten görünen bant C-OH ve C-O-C bağlarındaki C-O geriliminin bir sonucudur [70,71].

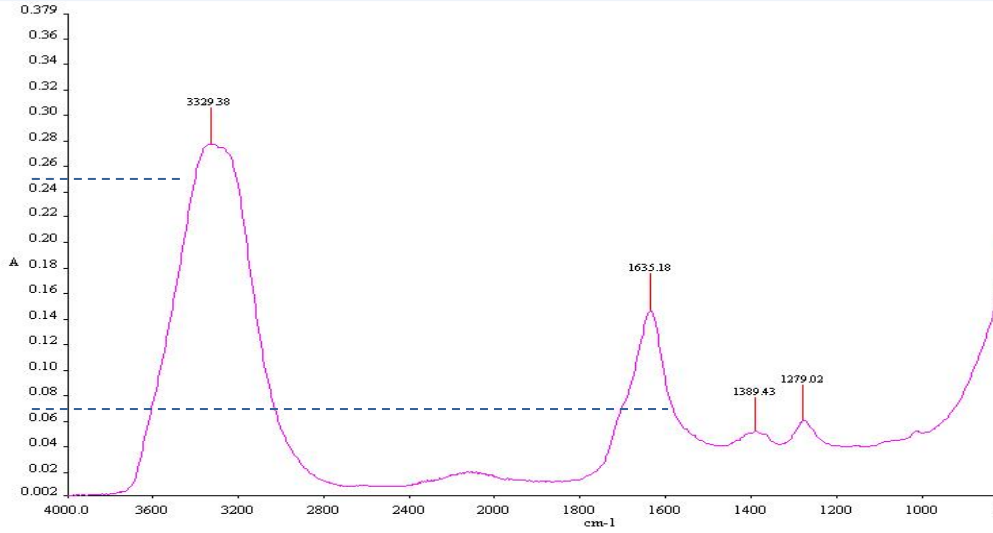
Orijinal kitosanda 560 cm⁻¹'de bulunan, gulataldehit ile çapraz bağlama mekanizmasının bir sonucu olarak çapraz bağlı kitosanda NH₂ bandının kaybolması kitosanın çapraz bağlandığının bir kanıtıdır [70].



Şekil 6.6: Orijinal kitosan ve modifiye kitosan FTIR spektrogramu

6.2.5 Kitosanın deasetilasyon derecesinin belirlenmesi

Bölüm 5.3.6 'da anlatılan prosedürün takibi ile analize uygun hale getirilen kitosan numunesinin çekilen FT-IR spektrogramı Şekil 6.7'de görülmektedir.



Şekil 6.7: Orijinal kitosanın FT-IR Spektrogramı

Orijinal kitosanın deasetilasyon derecesi hesaplamak için bölüm 5.3.6’da verilen 5.1 numaralı denklem kullanılmıştır. Bu nedenle 1655 ve 3450 cm^{-1} dalga boyunda absorban değerleri mavi kesikli çizgiyle vurgulanmıştır.

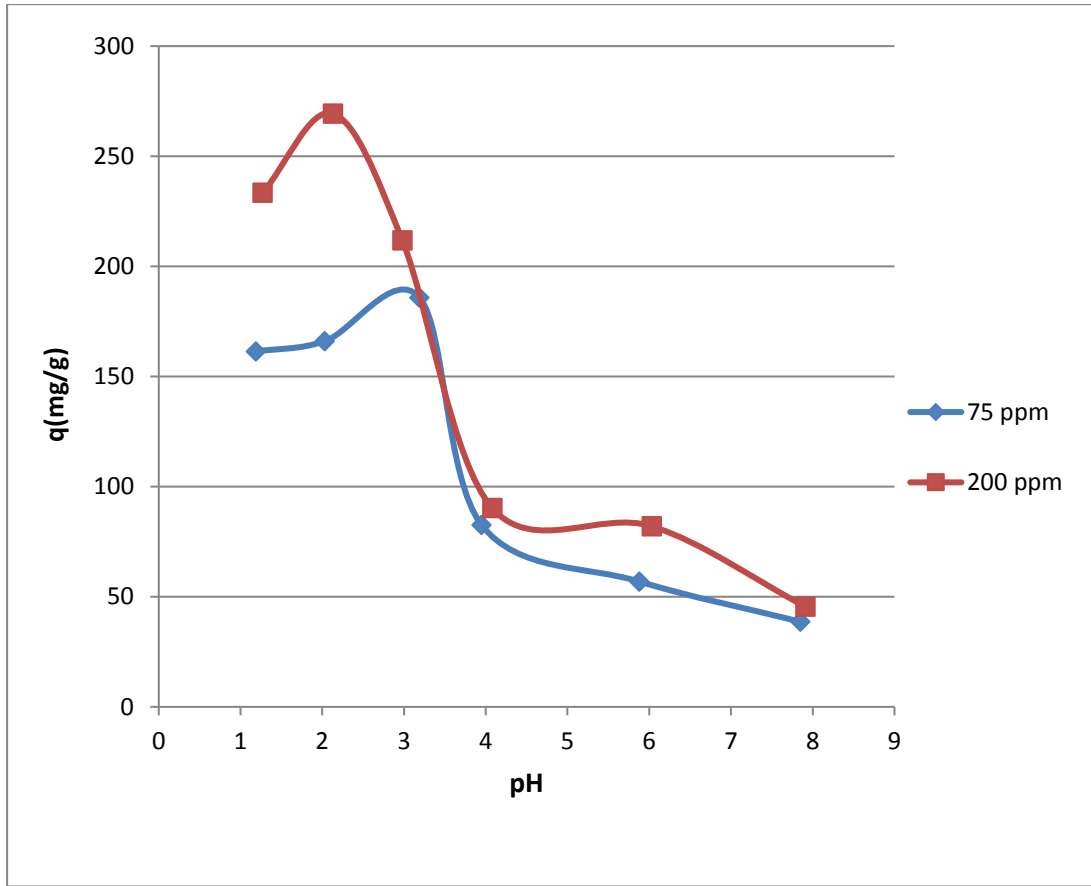
$$DD = 97,67 - \left(26,486 * \frac{0,12}{0,27} \right) = 85.91$$

Kitosanın deasetilasyon derecesi % 85.91 olarak belirlenmiştir. Sigmadan alınan kitosanın deasetilasyon derecesi minimum %85 olarak belirtilmiştir.

6.3 Uygun Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

6.3.1 Uygun pH’ın belirlenmesi

Modifiye edilmiş kitosanın üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonunda , hangi pH aralığında işlemin en üst seviyeye çıktığını tespit edilebilmek için farklı pH ortamlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde 75 ve 200 ppm başlangıç derişiminde çalışılmıştır. 75 ppm başlangıç derişimi için 0.4 g/L, 200 ppm başlangıç derişimi için ise 0.6 g/L absorban dozu kullanılmıştır. Deneyler 20°C sıcaklıkta ve 24 saat adsorpsiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. pH değerinin tutunma miktarına etkisi Şekil 6.9’da verilmiştir.

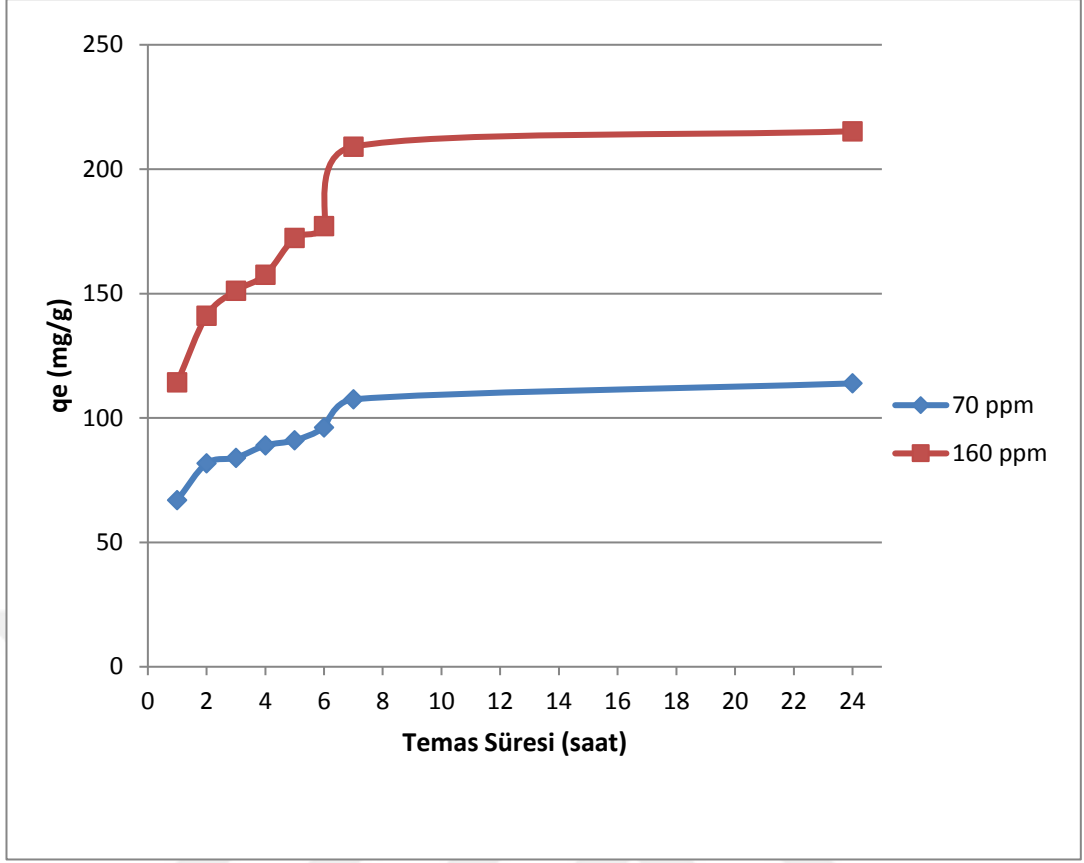


Şekil 6.8: Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH aralığının belirlenmesi; t=24 saat, T=293 K.

Her iki başlangıç derişiminde de pH 1-3 aralığında tutunma kapasitesinin en yüksek değerlere ulaştığı Şekil 6.9’da görölmektedir. pH 3 değerinin üzerine çıkıldığında tutunma miktarının azaldığı gözlemlenmektedir.

6.3.2 Denge Süresinin Belirlenmesi

Cr (VI) iyonlarının modifiye edilmiş kitosan ile adsorpsiyonunda denge süresini tespit etmek amacıyla başlangıç derişimlerinde Cr (VI) çözeltileri hazırlanmıştır. pH 2-3 aralığında ayarlanmıştır. pH ayarlamalarında 0.1 N HCl veya 0.1 N NaOH kullanılmıştır. 50 ml Cr (VI) çözeltilisine 0.03 g modifiye kitosan ekledikten sonra 293 K’ de çalkalayıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Denge süresi tespiti için 1-24 saat aralığında farklı sürelerde çalışılmıştır. Şekil 6.9’da farklı temas sürelerinde adsorplanan miktarlar görölmektedir.



Şekil 6.9: Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerinde adsorpsiyonunda denge süresinin belirlenmesi; $t=24$ saat, $m=0.03$ g $T=293$ K.

Denge süresinin başlangıç konsantrasyonunda bağımsız olduğu şekil 6.10 da görülmektedir. Tutunma miktarının ilk yedi saatten sonra ihmal edilebilir düzeyde yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda yedi saatlik temas süresinin yeterli olduğu söylenebilir.

6.3.3 Uygun adsorban dozunun belirlenmesi

Uygun adsorban dozunun belirlenmesi adsorpsiyon işleminin etkinliği ve maliyeti açısından önemlidir. Deneylerde farklı iki başlangıç konsantrasyonunda adsorban dozu değiştirilerek adsorpsiyon üzerindeki etkiler araştırılmıştır. pH değeri giderim deneylerinde belirlenen en uygun değere (2-3 aralığına) ayarlanmıştır. Deneyler bir önceki adımda belirlenen uygun temas süresi (7 saat) tamamlanana kadar sürdürülmüştür. Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te adsorban dozunun değişiminin tutunma miktarı ve giderim yüzdesine etkisi görülmektedir.

Çizelge 6.4: 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonlarının gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesine etkisi.

Adsorban dozu (g/50 ml)	Tutunma Miktarı (mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
0.03	126.4	75.83
0.04	114.3	91.41
0.05	98.0	97.96
0.07	69.8	97.59
0.10	49.8	99.44
0.15	33.3	99.81
0.20	25.0	99.94

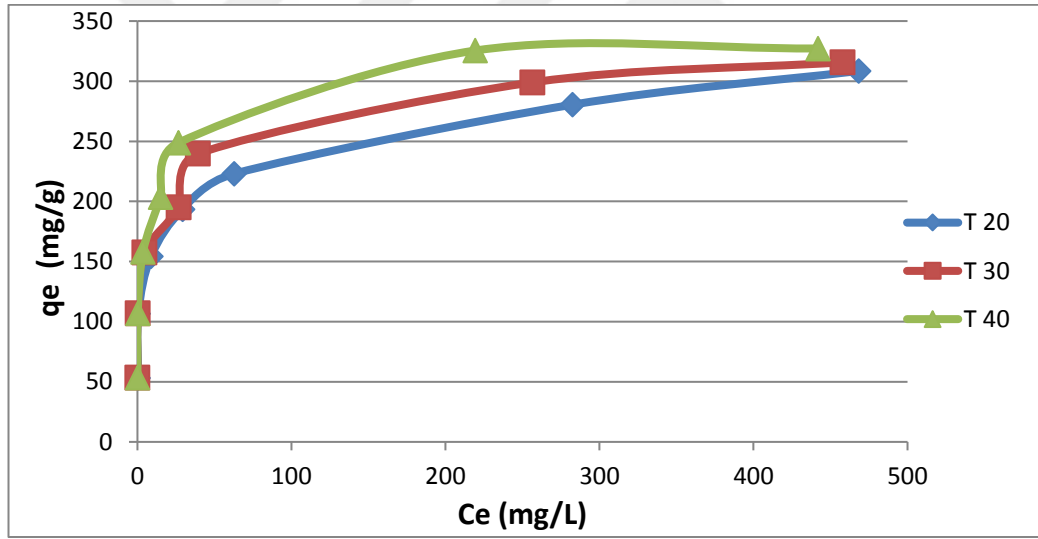
Çizelge 6.5 : 250 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonlarının gideriminde adsorban dozunun tutunma miktarı ve giderim yüzdesine etkisi.

Adsorban dozu (g/50 ml)	Tutunma Miktarı (mg/g)	Giderim Yüzdesi (%)
0.03	227.2	54.52
0.04	203.9	65.25
0.05	172.1	68.86
0.07	145.0	81.23
0.10	112.7	90.13
0.15	79.9	95.82
0.20	62.4	99.93

Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te yer alan tutunma miktarı hesaplamaları incelendiğinde adsorban dozunun 0.03 g'dan 0.07 g'a kadar arttırıldığında tutunma miktarında ciddi bir azalış gözlenlenmiştir. 0.07 g üzerinde adsorban dozunda ciddi arttırmalar olmasına rağmen, tutunma miktarlarında aynı artış gözlemlenmemiştir. Uygun adsorban dozunu belirlerken sadece tutunma miktarlarını incelemek yeterli değildir. ek olarak Cr (VI) iyonlarının giderim yüzdeleri de incelenmelidir. Giderim yüzdeleri arasındaki fark 0.01 g'dan 0.07 g adsorban dozuna kadar her adımda artmaktadır. 0.07 g dan sonraki adsorban dozu artışlarında giderim yüzdeleri arasındaki farkta ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Bu verilere göre uygun adsorban dozunun 0.07 g/ 50 ml ile 0.1 g/50 ml arasında olmasına karar verilmiştir.

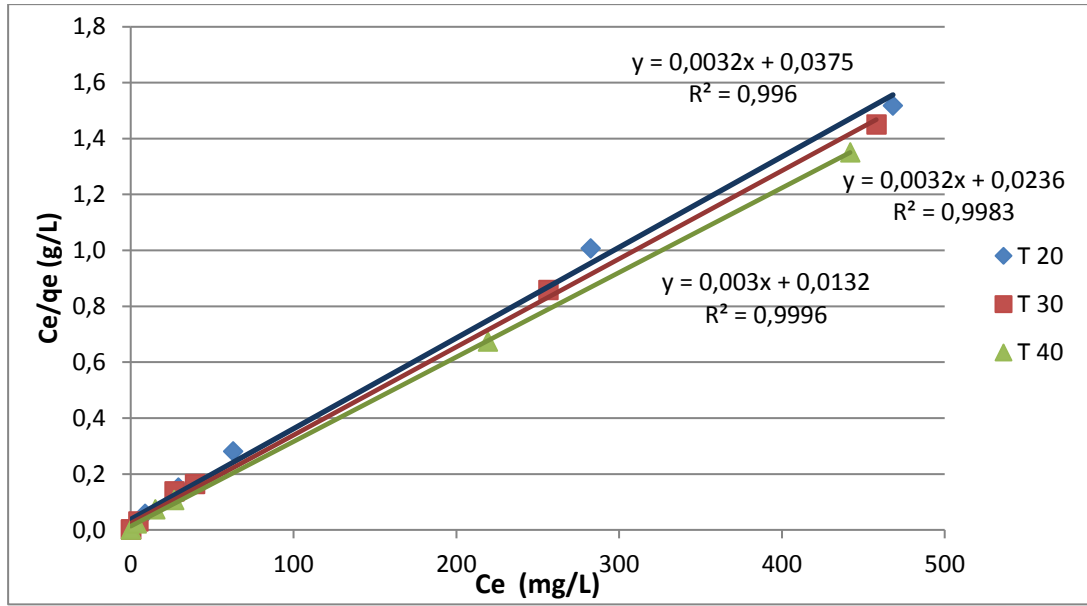
6.4 İzotermelerin Çıkarılması

Adsorpsiyon için gerekli tüm uygun şartlar belirlenmiş olup Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunun izotermier aracılığıyla karakterize edilmesi aşamasına geçilmiştir. İzotermierin çıkarılması için sabit sıcaklıkta farklı başlangıç derişimleriyle çalışılmıştır. Dengedeki çözeltinin adsorbat derişimine karşılık birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (tutunma) arasındaki ilişki ortaya konulmalıdır. Bu ilişkinin sıcaklıkla değişimini belirlemek için sıcaklık değiştirilerek ilişki tekrar belirlenmelidir. Bu amaçla beş farklı başlangıç derişimi ve üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Dengedeki çözeltinin adsorbat derişimi ile tutunma miktarı arasındaki ilişki Şekil 6.11’de grafiksel olarak görülmektedir. Çözelti pH değeri 2.75, temas süresi 7 saat adsorban dozu ise 0.07 g olarak şekilde uygun ortam koşulları ayarlanmıştır.



Şekil 6.10: Cr(VI) iyonlarının mofidiye kitosan ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitelerinin bulunması ;Ca0=75, 150, 225, 300, 375, 675, 900 ppm.

Elde edilen verilerin Langmuir izotermierine uygun olup olmadığını belirlemek için C_e değerlerine karşılık C_e / q_e değerleri grafiğı çizilmiştir. Söz konusu grafik Şekil 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.11: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda Langmuir sabitlerinin farklı sıcaklıklar için bulunması.

Çalışılan üç farklı sıcaklık içinde korelasyon sabitinin 0.96'dan büyük olması, Langmuir izoterminin Cr(VI) iyonlarının modifiye edilen kitosan ile adsorpsiyonunu karakterize etmek için uygun olduğu söylenebilir. Şekil 6.11' de yer alan doğruların eğim ve kayım değerlerinden yararlanılarak Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık değerleri için Langmuir sabitleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Langmuir sabitleri

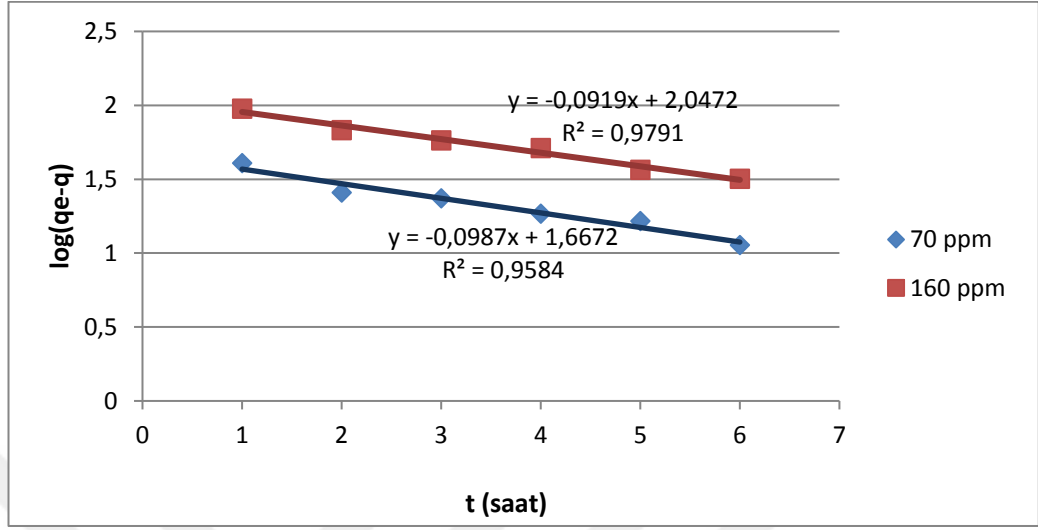
Sıcaklık (K)	Sabitler				
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	Dağılma Sabiti R_L
293	26.66	0.085	308.4	0.996	0.012
303	42.37	0.135	315.7	0.998	0.008
313	75.75	0.227	327.2	0.999	0.004

R_L değeri adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi vermektedir. R_L değerinin 0 ve 1 değerlerinin arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

6.5 Kinetik Analiz

Adsorpsiyonun kinetik analizi yapabilmek için denge süresinin belirlenmesi aşamasında elde edilen veriler kullanılmıştır. Adsorpsiyonun hız sabiti ve derecesi

değerlerini belirlemek için $\log(q_e - q)$ değerlerine karşılık zaman değerleri grafiği oluşturularak Lagergren çizimi oluşturulmuştur. Şekil 6.12’de Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerinde adsorpsiyonu için Lagergren çizimi verilmiştir.



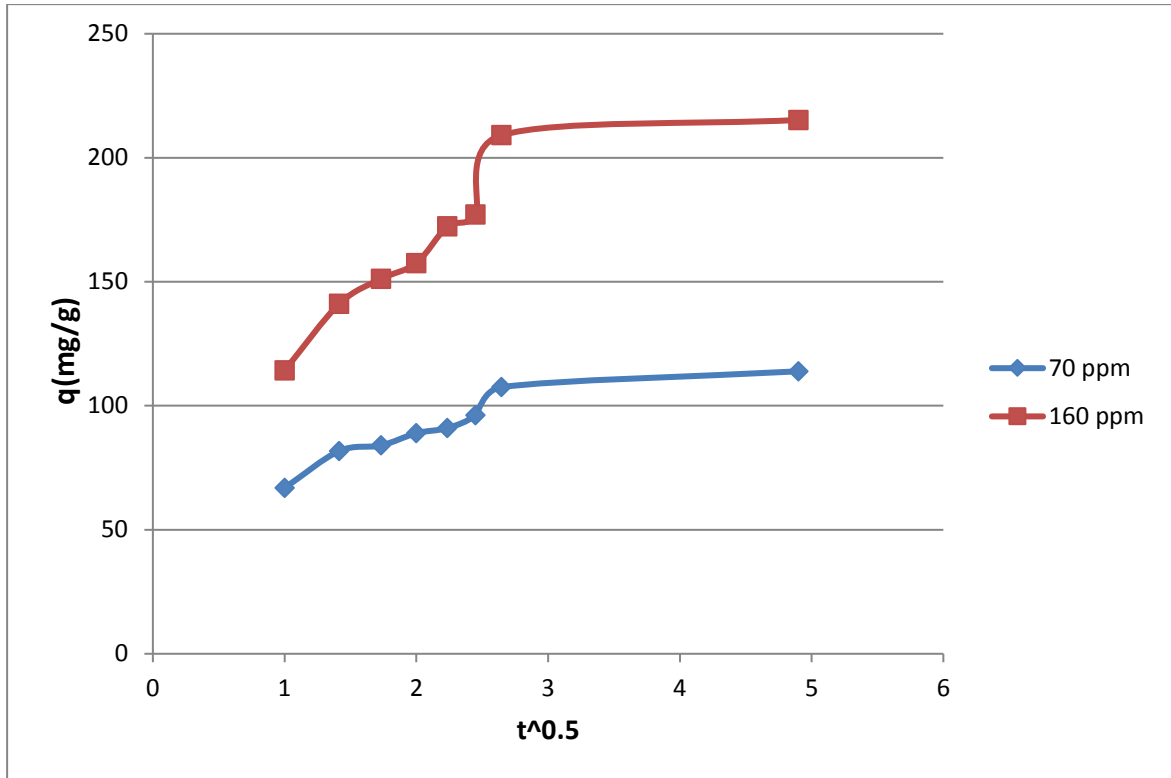
Şekil 6.12: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon derecesi ve hız sabitinin bulunması.

Farklı iki başlangıç konsantrasyonu için çizilen Lagergren çiziminde aradaki ilişkinin doğrusal olması adsorpsiyonun birinci dereceden hız sabiti olduğunu göstermektedir. Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan hız sabitleri Çizelge 6.7’ de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda hız sabitinin farklı başlangıç konsantrasyonları için aldığı değerler.

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Hız Sabiti k_{ad} (saat ⁻¹)	R^2
70	0.211	0.9791
160	0.227	0.9584

Hız sabiti başlangıç konsantrasyonun değişimi ile doğrusal bir değişim göstermemektedir. Tutunma miktarına karşılık zamanın karekök değerleri grafiği çizilerek gözenek difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonlarından hangisinin hız belirleyici olduğu araştırılmıştır. Tutunma miktarına karşılık zamanın karekök değerleri Şekil 6.14’te görülmektedir.

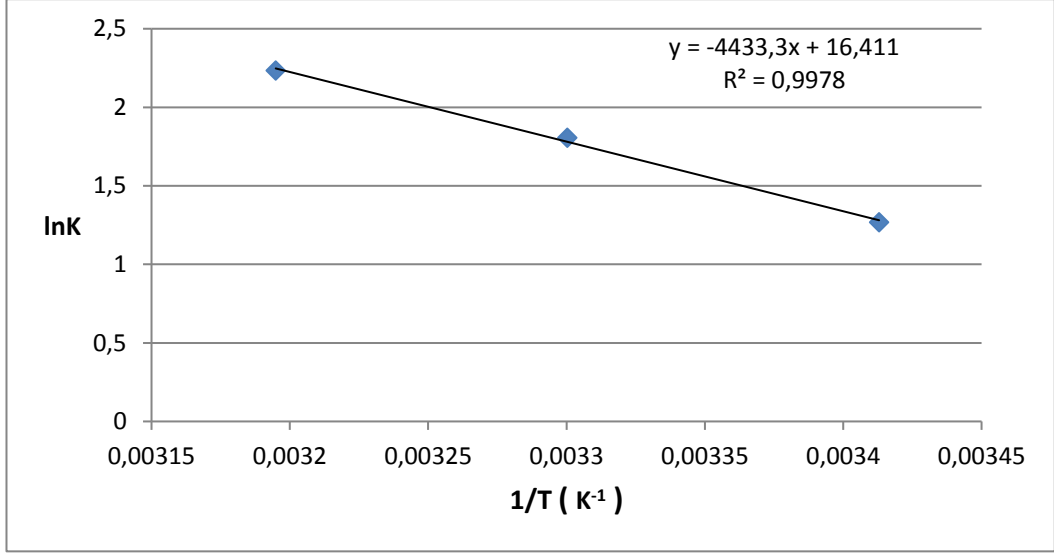


Şekil 6.13: Cr(VI) iyonlarının modifiye kitosan ile adsorpsiyonunda gözenek difüzyonu karakterizasyonu

Şekil 6.13’de yer alan tutunma miktarına karşılık zamanın karekök değerleri grafiğinde tamamen doğrusal bir eğilim görülmemiştir. Bu durumda gözenek difüzyonunun tek başına hızı belirleyen kademe olmadığına karar verilebilir. Bu çıkarımdan yararlanılarak gözenek difüzyonunun sınır tabaka difüzyonuyla birlikte adsorpsiyon hızını belirlediği söylenilebilir.

6.6 Termodinamik Analiz

Farklı sıcaklıklardaki tutunma miktarı verilerinden termodinamik parametreleri belirlenmiştir. $\ln K$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği çizilmiştir. Bu çizime Van’t Hoff çizimi denilmektedir. Doğrunun eğimi entalpi, kayımı ise entropi değişimini vermektedir. Şekil 6.14 de Cr (VI) iyonlarının modifiye edilmiş kitosan üzerinde adsorpsiyonu için Van’t Hoff çizimi görülmektedir.



Şekil 6.14: Cr (VI) İyonlarının Modifiye Kitosan Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Van't Hoff Çizimi.

Çizelge 6.8’de 293,303 ve 313 K’de gerçekleştirilen adsorpsiyonlar için termodinamik sabitleri verilmiştir.

Çizelge 6.8 : 293,303 ve 313 K’de gerçekleştirilen adsorpsiyonlar için termodinamik sabitleri

Sıcaklık (K)	K (m ³ /mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol*K)
293	3.554	3.089	36.858	-0.136
303	6.089	4.550		
313	9.337	5.814		

Çizelge 6.8’de verilen sonuçlar ΔH değerinin pozitif olması nedeniyle adsorpsiyonun endotermik olduğunu, entropi değişiminin negatif olması dolayısıyla adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş gerçekleştiğini ve Gibbs serbest enerjisi değişiminin pozitif olması dolayısıyla da adsorpsiyonun kendiliğinden olmadığını ortaya koymaktadır.



7. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kesikli adsorpsiyon yöntemiyle modifiye kitosan kullanılarak atık sulardan Cr (VI) iyonu giderimi incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda Cr (VI) iyonu içeren atıksuların modifiye kitosan adsorpsiyonu yoluyla gideriminde en uygun operasyon koşulları belirlenmiştir. Çizelge 7.1 'de özetlenen işlem koşullarında çalışmak yüksek kapasite de Cr (VI) iyonu adsorpsiyonu sağlamaktadır.

Çizelge 7.1: Modifiye kitosan ile Cr (VI) iyonu gideriminde uygun ortam şartları.

Adsorban	İyon	Adsorban Dozu (g/L)	Temas Süresi (saat)	pH
Modifiye Edilmiş Kitosan	Cr (VI)	1,4	7	1-3

- ❖ İlk olarak farklı mol oranlarında tiyoüre, glutaraldehit ve kitosan kullanılarak modifiye kitosan sentezlenmiş ve orijinal kitosana göre adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslanmıştır. Modifiye kitosan orijinal kitosana göre yüksek Cr (VI) tutma performansı göstermiştir. Orijinal kitosan 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda %32 giderim yüzdesine sahipken, modifiye edilen kitosanda giderim yüzdesi %99,9 değerlerine yükselmiştir. Bu durumda yapıya kazandırılan amin gruplarının ve kükürdün arsenik gideriminde pozitif etki yarattığı sonucuna varılabilir.
- ❖ En yüksek krom tutma kapasitesi gösteren 1 g kitosan 4 g tiyoüre ve 4 ml glutaraldehit içeren modifiye kitosan diğer çalışmalarda kullanılmak üzere sentezlenmiştir.
- ❖ 40 ° C , 900 ppm başlangıç konsantrasyonunda, pH 3 ve temas süresi 7 saat olduğu koşullarda 442 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir.

- ❖ Yapılan termodinamik analiz sonucunda, Cr (VI) iyonlarının modifiye kitosan üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu bulunmuştur. Bu nedenle Cr (VI) iyonları giderimi prosesinde sıcaklığın arttırılması giderim üzerinde olumlu etkisi olacaktır. Gibbs serbest enerjisinin pozitif değeri olması adsorpsiyonun kendiğilinden gerçekleşmediğini göstermektedir. Adsorpsiyon termodinamiğı için karar verilmiş olsa da en az bir farklı sıcaklıkta çalışılarak sonuçlar desteklenmelidir.
- ❖ Modifiye kitosan ile yapılan çalışmalarda uygun şartların belirlenmesi için daha yüksek kapasitelere ulaşmak mümkündür. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu şartların araştırılması uygun olacaktır.
- ❖ Yapılan çalışmada sentetik Cr (VI) çözeltisi kullanılmıştır. Yarışan iyon etkisini incelemek için endüstriden alınan gerçek atık su alınarak çalışmalar yapılmalıdır.
- ❖ Kesikli adsorpsiyon sisteminde uygun koşulların belirlenmesiyle, daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmak için sürekli sistemde modifiye kitosanla doldurulmuş kolonlarda denemeler yapılabilir.
- ❖ Kitosanın partikül boyutu ve karıştırılma hızı değiştirilerek deneyler gerçekleştirilip ve partikül boyutu ve karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmalıdır.
- ❖ Adsorbanların tekrar kullanımın sağlanabilmesi için desorpsiyon işlemlerine uygulanabilirliğı incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Özdede A.** (2013). *Polipirol / kitosan kompozit polimeri kullanılarak sulu çözel-lerden bazı ağır metallerin giderim şartlarının incelenmesi.* (Yüksek lisans tezi). Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
- [2] **He, C., Yang, Z., Ding, J., Chen, Y., Tong, X., Li, Y.** (2017). Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized graphene oxide. *colloids and surfaces a: physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 448-458.
- [3] **Fakı, A.** (2015). *Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi.* (Doktora tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Erdoğan, Y. A.** (2015). *Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi.* (Doktora tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Sundaram, S., Raghavan, P. S.** (2011). *Chromium-VI Reagents: Synthetic Applications*, Springer, Germany.
- [6] **Kumar, P. A., Ray, M., Chakraborty, S.** (2007). Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 24-32.
- [7] **Acar, F. N., Malkoc, E.** (2004). The removal of chromium (vi) from aqueous solutions by *fagus orientalis* l. *Bioresource Technology*, 94, 13-15.
- [8] **Özdemir, E., Duranoğlu, D., Beker, Ü., Avcı, A. Ö.** (2011). Process optimization for cr (vi) adsorption onto activated carbons by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 172, 207-218.
- [9] **Sivri, N.** (2015). *Sabit yataklı kolonda atık sulardan hegzavalent krom giderimi incelenmesi.* (Yüksek lisans tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Su Kirliliği Yönetmeliği Kontrolü Yönetmeliği**, 1988. Resmi Gazete, Ankara.
- [11] **Demirçivi, P.** (2008). *Atık sulardan kesikli ve sürekli sistemlerle bor giderimi.* (Yüksek lisans tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Fu, F., & Wang, Q.** (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.

- [13] **Dizge, N., Keskinler, B., Barlas, H.** (2009). Sorption of ni (II) ions from aqueous solution by lewatis cation-exchange resin. *Journal Of Hazardous Materials*, 167, 915-926.
- [14] **Gunatilake, S. K.** (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1, 12-18.
- [15] **Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., Kim, K. W.** (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{+2} , Ni^{+2} and Cr^{+3} by 1rn-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56, 141-147.
- [16] **Acı, G.** (2011). *Sızıntı sularının membran proseslerle arıtılabilirliği: odayeri örneği.* (Doktora tezi). YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Özyaka, V. Ş.** (2011). *Kompost ve geri kazanım tesisi sızıntı sularının membran proseslerle arıtılabilirliği: İstanbul Örneği.* (Doktora tezi). YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z. L., Han, Z. S., Li, G. B.** (2011). Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A Review, *Desalination*, 272, 1-8.
- [19] **Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohamma, A. W., Arabi, M. A.** (2004). A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, 170, 281-308.
- [20] **Jamaly, S., Darwish, N. N., Ahmed, I., Hasan, S. W.** (2014). A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination*, 354, 30-38.
- [21] **Araç, E.** (2014). *Sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu,* (Doktora tezi). YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Webb, P. A.** (2003). Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis, *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications*.
- [23] **Thommes, M.** (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82, 1059-1073.
- [24] **Sahli, M. M., Annouar, S., Mountadar, M., Soufiane, A., Elmidaoui, A.** (2008). Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis, *Desalination*, 227(1-3), 327-333.
- [25] **Poulopoulos, S. G., Inglezakis, V. J.** (2006). Adsorption, Ion Exchange And Catalysis: Design Of Operations And Environmental Applications, Elsevier.

- [26] **Mutlu, S.** (2009). *Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu.* (Doktora tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] **Abdullah, M. A., Chiang, L., Nadeem, M.** (2009). Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 146, 370-376.
- [28] **Özkaya, B.** (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models , *Journal of Hazardous Materials*, 129, 158-163.
- [29] **Uzun, P.** (2013). *Yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen klinoptilolit atık sularından hegzavalent krom gideriminde kullanımı.*(Yüksek lisans tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] **Foo, Y. K., Hameed, B. H.** (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- [31] **Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O.** (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, 38-45.
- [32] **Chiou, M. S., & Li, H. Y.** (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, 93, 233-248.
- [33] **Duranoğlu, D., Trochimczuk, A. W., Beker, U.** (2012). Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer, *Chemical Engineering Journal*, 187, 193-202.
- [34] **Abdullah, M. A., Chiang, L., Nadeem, M.** (2009). Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 146, 370-376.
- [35] **Yazoğlu, P. T.** (2010). *Pirinç kabuğu külünden üretilen kalsiyum silikatın ve aktif karbonun ağır metal adsorpsiyon özelliklerinin kıyaslanması* (Doktora tezi). İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] **Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B.** (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal*, 144, 188-196.

- [37] **Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K.** (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 39-50.
- [38] **Cho, D. W., Chon, C. M., Kim, Y., Jeon, B. H., Schwartz, F. W., Lee, E. S., Song, H.** (2011). Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- [39] **Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Wang, Y., Li, Y.** (2010). Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chemical Engineering Journal*, 162, 677-684.
- [40] **Babel, S., Kurniawan, T. A.** (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 97, 219-243.
- [41] **Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D.** (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals., *Water research*, 33, 2469-2479.
- [42] **Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z. H.** (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Research*, 39, 129-138.
- [43] **Ahmaruzzaman, M.** (2010). A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.
- [44] **Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J.** (2000). Metal removal from wastewater using peat, *Water Research*, 34, 3907-3916.
- [45] **Sun, Q., Yang, L.** (2003). The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle., *Water Research*, 37, 1535-1544.
- [46] **Wang, S., Peng, Y.** (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- [47] **Panayotova, M. I.** (2001). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, *Waste Management*, 21, 671-676.
- [48] **Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A.** (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.
- [49] **Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S.** (2001). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, *Water Research*, 35, 613-618.

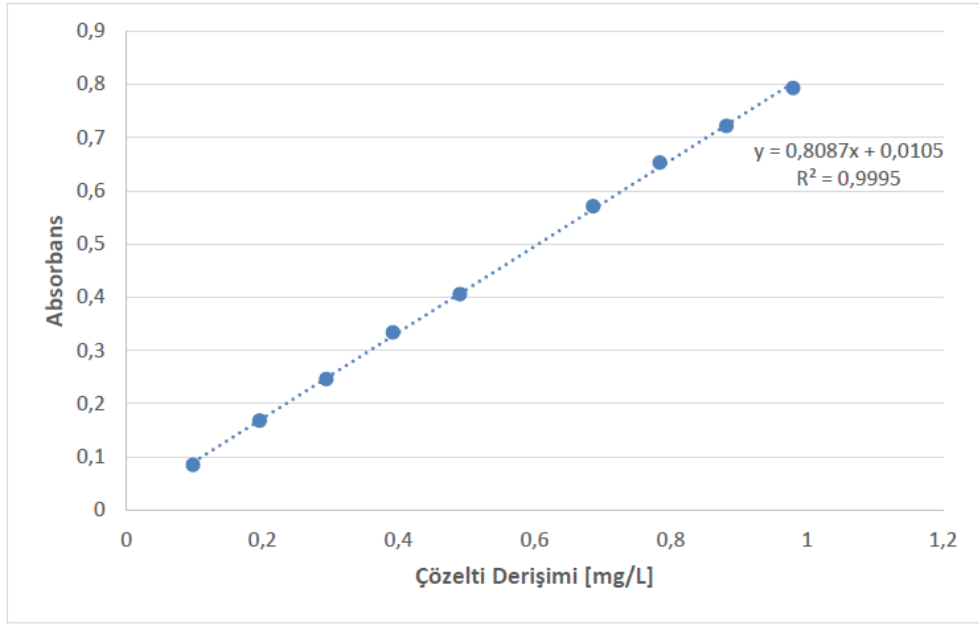
- [50] **Kumar, M. N. R.** (2000). A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [51] **Crini, G., Badot, P. M.** (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- [52] **Keleşoğlu, S.** (2007). *Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers (Master's thesis)*, İzmir Institute of Technology.
- [53] **İmamoğlu, Ö.** (2011). Biyokontrolde doğal ürünlerin kullanılması; Kitosan, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68, 215-222.
- [54] **Khan, T. A., Peh, K. K., Chng, H. S.** (2002). Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods, *J Pharm Pharmaceut Sci*, 5, 205-212.
- [55] **Rinaudo, M.** (2006). Chitin and chitosan: properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- [56] **Pillai, C. K. S., Paul, W., Sharma, C. P.** (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, Solubility And Fiber Formation. *Progress In Polymer Science*, 34 641-678.
- [57] **Aydın, Y. A., Aksoy, N. D.** (2009). Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 151, 188-194.
- [58] **Chauhan, D., Jaiswal, M., Sankararamakrishnan, N.** (2012). Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 88, 670-675.
- [59] **Hena, S.** (2010). Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 474-479.
- [60] **Hu, X. J., Wang, J. S., Liu, Y. G., Li, X., Zeng, G. M., Bao, Z. L., Long, F.** (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 306-314.
- [61] **Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Sanghi, R.** (2006). Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan., *Bioresource Technology*, 97, 2377-2382.
- [62] **Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K.** (2009). Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives—Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 152, 440-448.

- [63] **Sabnis, S., Block, L. H.** (1997). Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan, *Polymer Bulletin*, 39, 67-71.
- [64] **Guibal, E., Sweeney, N. V. O., Vincent, T., Tobin, J. M.** (2002). Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption, *Reactive and Functional Polymers*, 50, 149-163.
- [65] **Monteiro, O. A., Airoidi, C.** (1999). Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128.
- [66] **Sankararamakrishnan, N., & Sanghi, R.** (2006). Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan., *Carbohydrate Polymers*, 66, 160-167.
- [67] **Çiftci, Ş., Selda, Ö. Z. E. K., Aksoy, S. A., Aksoy, K., & Fethiye, G. Ö. D. E.** (2015). Nanokil katkılı PVA/kitosan nanolif sentezi ve karakterizasyonu. *SDÜ Fen Dergisi*, 10.
- [68] **ÖZTEKİN, M.** (2017). *Kitosan nanopartiküllerine ve kitosan-halloysit nanokompozitlerine metronidazole yüklenmesi, salınımı ve adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Hacettepe Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [69] **Canbaz, E. G.** (2009). *Biyopolimer/kil Nanokompozitlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu* (Doktora tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [70] **Çulcu, L.** (2015) *Tekstil endüstrisinde kullanılan asit mavisi 62 boyar maddesinin çapraz bağlı kitosan üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek lisans tezi), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] **Yenici, G.** (2012). *pH'a duyarlı kitosan jellerinin sentezi ve karakterizasyonu*, (Yüksek lisans tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

EK : A

A.1 Kalibrasyon Doğrusu

Absorbans değerlerini konsantrasyona dönüştürmek için kalibrasyon doğrusuna ihtiyaç duyulmuştur. Cr çözeltisinin kalibrasyon eğrisi aşağıda verilmiştir.



Şekil A.1: Kalibrasyon Doğrusu



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Gök Nur TÜRSÜN
Doğum Tarihi ve Yeri : Tekirdağ, 18.08.1991
E-posta : goknurtursun@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Yıldız Teknik Üniversitesi ,Kimya Mühendisliği