



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

**DERİ ENDÜSTRİSİ KAYNAKLI Cr(VI)'NIN MİSEL VE
POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON İLE GİDERİMİ**

DOKTORA TEZİ

Berk KÖKER

(20169219002)

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

SİVAS

Ocak 2023

Berk KÖKER'in hazırladığı ve “**DERİ ENDÜSTRİSİ KAYNAKLI Cr(VI)’NİN MİSEL VE POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON İLE GİDERİMİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Niğmet UZAL Abdullah Gül Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi	

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

Prof. Dr. Nevcihan GÜRSOY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Berk KÖKER, 2023



Kızım Archy'ye...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

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

20.01.2022

Berk KÖKER

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının konu tespitinde, kullanılan deney düzeneklerinin sağlanmasında ve tezin her aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, doktora eğitimimde desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye, tez izleme komitesi toplantılarında yaptıkları yorum ve yönlendirmelerle tezin olgunlaşmasına katkı sağlayan Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ve Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL'e teşekkür ederim.

Eğitim ve çalışma hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

DERİ ENDÜSTRİSİ KAYNAKLI Cr(VI)'NİN MİSEL VE POLİMER DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON İLE GİDERİMİ

Berk KÖKER

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem Sarıoğlu Cebeci

Ocak 2023, 228 + xxv sayfa

Bu tez çalışmasında bir ağır metal olan Cr(VI)'nın yarattığı kirlilik polimer, misel ve kompleks destekli ultrafiltrasyon sistemleri ile giderilmiştir. Tezde, ultrafiltrasyon membranlarının normal şartlarda tutamayacağı molekül ağırlıklarına sahip anyonik Cr(VI) türlerinin eklenen polimerler, sürfaktan ve bunların beraber kullanımı ile oluşturulan kompleks yapılar ile membranda tutulması amaçlanmıştır. Yapılan bu işlem literatürde polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) ve misel destekli ultrafiltrasyon (MEUF) olarak geçmektedir. Bu kapsamda bir katyonik polimer olan kitosan, bir non-iyonik polimer olan polietilen glikol (PEG) ve bir anyonik sürfaktan olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Atıksu olarak sentetik Cr(VI) çözeltisi kullanılmış ve laboratuvar ölçekli bir membran hücresinde ultrafiltrasyon işlemine tabii tutulmuştur. Cr(VI) gideriminin takibi spektrofotometrik analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Polimer ve sürfaktan yapılarının kontrolü bulanıklık, elektriksel iletkenlik, FTIR analizleri ve SEM-EDX ile sürdürülmüştür. Ayrıca tez kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalar Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM)'nin yüzey merkezli Merkezi Kompozit Dizayn ile gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, sadece optimum giderimi ve süzüntü akısı değerlerini belirlemenin yanında, çalışılan faktörlerin ve bu faktörlerin etkileşimlerinin yanıtlar üzerindeki etkileri de ortaya konulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre kitosan, PEG ve SDS'nin kullanıldığı PEUF ve MEUF çalışmalarında sırasıyla %100, %61,33 ve %59,8 Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca bu bileşenlerin beraber kullanılmaları ile oluşturulan komplekslerin etkileri de ilgili bölümlerde değerlendirilmiştir. UF membranında kitosan-SDS kompleksi ile %99, kitosan-PEG kompleksi ile %61,33 ve PEG-SDS kompleksi ile %44,33 giderim verimi elde edilmiştir. En iyi Cr(VI) giderim veriminin elde edildiği kitosan ile gerçekleştirilen PEUF çalışmasında 32,32 L/h/m² süzüntü akısı elde edilirken, kitosan-SDS kompleksi destekli UF ile giderim veriminde ciddi bir düşüş olmadan 55,06 L/h/m² süzüntü akısı elde edilmiştir.

Sentetik atıksu ile elde edilen modellerde ortaya konulan optimum koşullar gerçek bir deri sanayi tabaklama prosesi atıksuyuna uygulanmıştır. PEG, kitosan ve SDS destekli UF ile Cr(VI) giderimi için elde edilen giderim verimi sırasıyla %54,47, %4,40 ve %0,73'tür. Kitosan-SDS, Kitosan-PEG ve PEG-SDS kompleksi destekli UF için elde edilen Cr(VI) giderim verimi sırasıyla %98,33, %5,40 ve %98,33 olarak belirlenmiştir. Sentetik sudaki Cr(VI)'u tutmakta başarılı olan kitosan destekli UF sisteminin gerçek atıksudaki Cr(VI)'u tutamadığı görülmektedir. Kitosan-SDS ve PEG-SDS kompleksi ile desteklenmiş UF sistemi ile gerçek atıksuda %98,33 Cr(VI) giderimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cr(VI), Membran, PEUF, MEUF, RSM

ABSTRACT

REMOVAL OF Cr(VI) FROM LEATHER INDUSTRY BY MICELLE AND POLYMER ENHANCED ULTRAFILTRATION

Berk KÖKER

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy (PhD)

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem Sarioglu Cebeci

January 2023, 228 + xxv pages

In this thesis, the pollution caused by Cr(VI), a heavy metal, was removed by polymer, micellar and complex enhanced ultrafiltration membrane systems. It is aimed to remove anionic Cr(VI) species whose molecular weights are too small to be retained by the UF membrane, using UF membrane systems with added polymers, surfactants and polymer-surfactant complexes. This process is referred to as polymer-enhanced ultrafiltration (PEUF) and micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) in the literature. In this context, chitosan, a cationic polymer, polyethylene glycol (PEG), a non-ionic polymer and sodium lauryl sulfate (SDS), an anionic surfactant, were used. Cr(VI) was prepared as a solution and ultrafiltered in a laboratory-scale membrane cell. Cr(VI) removal was analyzed spectrophotometrically. Control of polymer and surfactant structures was carried out by turbidity, electrical conductivity, FTIR and SEM-EDX analyses. In addition, all experimental studies were carried out with the face centered Central Composite Design (CCD) of the Response Surface Methodology (RSM). In this way, not only the optimum removal and permeate flux values are determined, but also the relationships between the studied factors and the resulting responses are revealed.

According to the results obtained, 100% of the Cr(VI) species were separated from the water in the PEUF study performed with chitosan. In studies where PEG and SDS were used, 61.33% and 59.8% efficiency were obtained, respectively. In addition, the effects of the structures created by the use of these components together are evaluated

in the relevant sections. Removal efficiencies of chitosan-SDS enhanced UF, chitosan-PEG enhanced UF and PEG-SDS enhanced UF were 99%, 61.33% and 44.33% respectively. A permeate flux of 32.32 L/h/m² was obtained in the PEUF study carried out with chitosan, where highest Cr(VI) removal efficiency was obtained. This flux value is the lowest optimum point flux obtained during Cr(VI) removal from synthetic wastewater. However, with the chitosan-SDS enhanced UF, a permeate flux of 55.06 L/h/m² was obtained without a significant decrease in the removal efficiency.

Optimum conditions determined in the models were applied to a real leather industry tanning process wastewater containing Cr(VI). Cr(VI) removal efficiency obtained for PEG, chitosan and SDS was 54.47%, 4.40% and 0.73%, respectively. The Cr(VI) removal efficiency obtained for Chitosan-SDS, Chitosan-PEG and PEG-SDS enhanced UF were determined as 98.33%, 5.40% and 98.33%, respectively. It has been determined that chitosan, which is successful in retaining Cr(VI) in synthetic water, cannot remove Cr(VI) in real wastewater. However, a high level of Cr(VI) removal was obtained with chitosan-SDS and PEG-SDS enhanced UF.

Keywords: Cr(VI), Membrane, PEUF, MEUF, RSM

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa:

ÖZET.....	viii
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxi
KISALTMALAR DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgi	1
1.2. Çalışmanın Amacı	3
1.3. Önceki Çalışmalar	4
1.4. Tezin Kapsamı.....	4
2. DERİ ENDÜSTRİSİ ve KROM.....	6
2.1. Deri Endüstrisi.....	6
2.1.1. Deri endüstrisinde uygulanan işlemler ve prosesler	8
2.1.2. Atık profili	16
2.1.3. Atıksu analizi	16
2.1.4. Uygulanan arıtma prosesleri	18
2.2. Krom.....	19
2.2.1. Tanımı ve kimyasal özellikleri	19
2.2.2. Kromun deri endüstrisinde yeri	22
2.2.3. Canlı sağlığına etkileri	26
2.2.4. Kromun arıtılması ve geri kazanılması.....	28
3. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ.....	32
3.1. Membran Proseslerin Esasları	32
3.2. Membran Kompozisyonu ve Kullanılan Materyaller.....	33
3.3. Basınçla İşletilen Membran Prosesleri	34
3.3.1. Mikrofiltrasyon	37
3.3.2. Ultrafiltrasyon	37
3.3.3. Nanofiltrasyon	38
3.3.4. Ters Osmoz	38
3.4. Tıkanma Mekanizması	39
3.5. Membranların Temizlenmesi	41
4. DESTEKLENMİŞ MEMBRAN PROSESLERİ	42

4.1. PEUF	42
4.2. MEUF	53
4.3. Polimer-Süpfaktan Kompleksleri.....	57
5. LİTERATÜR TARAMASI	62
5.1. Membran İle Yapılan Çalışmalar	62
5.2. MEUF Çalışmaları	63
5.3. PEUF Çalışmaları.....	64
6. MATERYAL VE METOTLAR.....	68
6.1. Materyaller	68
6.1.1. Membran düzeneği, akı ve giderim verimi	68
6.1.2. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	71
6.1.3. Kullanılan cihazlar	71
6.2. Metot	72
6.2.1. Polimer, misel ve kompleks destekli UF çalışmaları.....	72
6.2.2. Yapılan analizler	73
6.2.3. RSM ile deneysel tasarım	74
7. BULGULAR	89
7.1. PEG Destekli Membran Sistemi İle Cr(VI) Giderimi	89
7.1.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	90
7.1.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	98
7.1.3. Doğrulama ve sonuç	103
7.2. Kitosan Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi	109
7.2.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	110
7.2.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	116
7.2.3. Doğrulama ve sonuç	121
7.3. SDS Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi.....	128
7.3.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	130
7.3.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	136
7.3.3. Doğrulama ve sonuç	141
7.4. Kitosan – SDS Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi.....	145
7.4.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	149
7.4.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	155
7.4.3. Doğrulama ve sonuç	161
7.5. Kitosan-PEG Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi	166
7.5.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	167

7.5.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	173
7.5.3. Doğrulama ve sonuç	178
7.6. PEG-SDS Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi	182
7.6.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model.....	183
7.6.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model	188
7.6.3. Doğrulama ve sonuç	192
7.7. Gerçek Atıksu İle Yapılan Çalışmalar.....	197
8. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	202
EKLER.....	207
KAYNAKLAR	210
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa:

Şekil 1. Klasik bir deri işleme süreci	10
Şekil 2: Su ortamında Cr(VI) anyonlarının pH'a göre değişimi (Liang vd., 2021).....	21
Şekil 3. Asetat (a) ve ftalat (b) maskeleme işlemlerinin gerçekleşme kinetiği (Mann & McMillan, 2017)	26
Şekil 4: Porlu ve porsuz-yoğun membranlarda bileşenlerin süzülmesi (Baker, 2004).....	33
Şekil 5: Kompozisyonlarına göre membran çeşitleri (Baker, 2004)	34
Şekil 6: Basınçla işletilen membran proseslerinde kullanılan farklı membran tipleri (Baker, 2004)	35
Şekil 7: Sonlu ve Çapraz akışlı işletim şekillerinin şematik görünümü (Baker, 2004)	36
Şekil 8: Membranda gerçekleşen tıkanma türlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1996)	40
Şekil 9: PEUF'nin şematik gösterimi (Huang & Feng, 2019).....	45
Şekil 10: Kitinin deasetilasyon ile kitosana dönüştürülmesi (Nilsen-Nygaard vd., 2015)	47
Şekil 11: Kitosanın kimyasal yapısı; polimer zincirinin solunda asetil grubu mevcutken, sağda deasetilasyon gerçekleşmiştir (Laaraibi vd., 2018)	48
Şekil 12: Asetik asit içerisinde kitosanın protonasyonu (Laaraibi vd., 2018)	49
Şekil 13: Asidik solüsyon içerisindeki protonlanmış polimer omurgası (Laaraibi vd., 2018)	49
Şekil 14: Protonlanmış polimerin görünüşü (Laaraibi vd., 2018)	50
Şekil 15: Kitosanın fonksiyonel grupları (Aljawish vd., 2015).....	50
Şekil 16: PEG polimerinin kimyasal yapısı	52
Şekil 17: Misel destekli ultrafiltrasyonun temeli (Zhang vd., 2009).....	55
Şekil 18: SDS sürfaktanının kimyasal yapısı.....	57
Şekil 19: Ağır metal anyonlarının polimer-sürfaktan kompleksleri ile filtreden tutulması (Chen vd., 2020)	58
Şekil 20: Kitosan ve SDS'nin kimyasal yapısı	60
Şekil 21: PEG-SDS kompleksinin şematik gösterimi (Guo vd., 2011)	61
Şekil 22: Membran hücresinin şematik gösterimi	69
Şekil 23: Deneysel düzeneğin şematik gösterimi	72
Şekil 24: Box-Behnken Dizaynında tasarım alanının görünümü (Breig & Luti, 2021)	76
Şekil 25: CCD dizaynında tasarım alanının görünümü (Breig & Luti, 2021).....	76
Şekil 26: Farklı CCD dizayn şekilleri: dıştan çevreleyen, yüzey merkezli, içe dönük (Guthrie, 2020)	78
Şekil 27: CCD modellerinin uygulanma aşamaları (Bhattacharya, 2021).....	79
Şekil 28: Yanıt yüzey metodolojinde ortaya çıkabilecek üç boyutlu yüzeyler ve kontur çizgileri (ikinci dereceden modellerde) (Breig & Luti, 2021).....	86
Şekil 29: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)Artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)Artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	94
Şekil 30: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde (A) membran tipine karşılık (B) pH ilişkisinin giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (D) PEG 200 kons.: 0,5 g/L.....	95

Şekil 31: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (D) PEG 200 konsantrasyonu (mg/L) ilişkisinin giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (A) Membran tipi: UF	95
Şekil 32: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: UF, (D) PEG 200 kons.: 1 g/L	97
Şekil 33: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: NF, (D) PEG 200 kons.: 0 g/L	97
Şekil 34: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde giderim Akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)Artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)Artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	101
Şekil 35: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde (D) PEG 200 konsantrasyonuna (g/L) karşılık (A) Membran tipinin ilişkisinin Akı miktarı ($L/h/m^2$) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (B) pH 6	102
Şekil 36: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde (D) PEG 200 konsantrasyonuna (g/L) karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun ilişkisinin Akı miktarı ($L/h/m^2$) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: UF, (B) pH 6	102
Şekil 37: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması	104
Şekil 38: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması	106
Şekil 39: PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG'in FT-IR spektrumu	107
Şekil 40: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	113
Şekil 41: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu= 3 mg/L	114
Şekil 42: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH= 6	114
Şekil 43: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) kitosan konsantrasyonu= 267,5 mg/L	115
Şekil 44: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim Akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği	118

Şekil 45: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) Kitosan konsantrasyonu = 267,5 mg/L (İ) ve 0 mg/L (İİ) 119
Şekil 46: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (A) pH'ın Akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L 120
Şekil 47: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6 120
Şekil 48: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması 123
Şekil 49: Cr(VI) anyonlarının kitosan polimer zinciri üzerine olası bağı (Pandey & Mishra, 2011)..... 125
Şekil 50: Kitosan ve Cr(VI) yüklenmiş kitosanın FT-IR spektrumları..... 126
Şekil 51: SDS'nin kritik misel konsantrasyonu..... 129
Şekil 52: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği..... 133
Şekil 53: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L 134
Şekil 54: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonuna (mM) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 8,3 135
Şekil 55: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu= 10 mM 135
Şekil 56: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a) Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b) artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c) artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği..... 138
Şekil 57: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 5 mM 139
Şekil 58: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonu (mM) karşılık (A) pH'ın akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L 140
Şekil 59: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonuna (mM) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6 140
Şekil 60: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması 142
Şekil 61: SDS ve Cr(VI) yüklenmiş SDS'nin FT-IR spektrumları..... 143
Şekil 62: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında EC değişimi 147
Şekil 63: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında bulanıklık değişimi 147

Şekil 64: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında oluşan yapıların görüntüsü, pH 2.....	148
Şekil 65: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında oluşan yapıların görüntüsü, pH 10.....	148
Şekil 66: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği	152
Şekil 67: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = (i) 4,05 mM ve (ii) 0,1 mM	153
Şekil 68: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 10....	154
Şekil 69: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 278 mg/L	154
Şekil 70: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği	158
Şekil 71: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM.....	159
Şekil 72: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 10	160
Şekil 73: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 271,16 mg/L	160
Şekil 74: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması	162
Şekil 75: Muhtemel kitosan-SDS etkileşimi (Hassani Najafabadi vd., 2014)	163
Şekil 76: Kitosan-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-SDS kompleksinin FT-IR spektrumu	165
Şekil 77: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	170
Şekil 78: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L	171

Şekil 79: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6,22	171
Şekil 80: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 353,22 mg/L	172
Şekil 81: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	175
Şekil 82: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) PEG 200 konsantrasyonu = 278 ..	176
Şekil 83: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun(mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6	177
Şekil 84: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde(A) pH'a karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun(mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 531 mg/L	177
Şekil 85: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki.....	179
Şekil 86: Kitosan-PEG kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-PEG kompleksinin FT-IR spektrumu	181
Şekil 87: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	185
Şekil 88: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) PEG konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM .	186
Şekil 89: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) PEG 200 konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6.....	187
Şekil 90: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L.....	187
Şekil 91: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği	190

Şekil 92: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM.	191
Şekil 93: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) PEG 200 konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6	191
Şekil 94: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m ²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L	192
Şekil 95: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki	194
Şekil 96: PEG-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS kompleksinin FT-IR spektrumları	196
Şekil 97: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen Cr(VI) giderim verimleri, %	198
Şekil 98: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen akı miktarları, L/h/m ²	198
Şekil 99: PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG'in SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	207
Şekil 100: Kitosan ve Cr(VI) yüklenmiş kitosanın SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	207
Şekil 101: SDS ve Cr(VI) yüklenmiş SDS'nin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	208
Şekil 102: Kitosan-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş Kitosan-SDS kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	208
Şekil 103: Kitosan-PEG kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş Kitosan-PEG kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	209
Şekil 104: PEG-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	209

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa:

Tablo 1: Dünyadaki önemli deri üreticisi ülkeler	7
Tablo 2: Deri endüstrisindeki çeşitli işlemlerin kirletici değerleri ve hacim yüzdeleri (Cassano vd., 2001)	17
Tablo 3: Kromun oksidasyon kademeleri ve bu oksidasyon kademelerinde oluşturduğu bileşikler (Rollinson, 1973)	21
Tablo 4: Polimer geri kazanımından kullanılan yöntemler ve karşılaştırılmaları (Juang & Chiou, 2000)	31
Tablo 5: Literatürden derlenen çeşitli çalışmalardaki deri endüstrisi atıksularının ilgili parametrelerdeki değerleri	62
Tablo 6: Cr(VI) iyonlarının PEUF ile giderildiği bazı çalışmalar (Huang & Feng, 2019) ...	66
Tablo 7: Membran hücresi teknik özellikleri	68
Tablo 8: Kullanılan membranlar ve özellikleri	70
Tablo 9: İstatistiksel optimizasyon terimleri ve anlamları (Breig & Luti, 2021)	84
Tablo 10: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminin modellenmesinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları	89
Tablo 11: PEG 200 ile Cr(VI) giderimi için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (membran), B (pH), C (Giriş Cr(VI) kons., mg/L) ve D (PEG 200 kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	90
Tablo 12: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti	91
Tablo 13: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	92
Tablo 14: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem	92
Tablo 15: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti	98
Tablo 16: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	99
Tablo 17: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde Akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem	100
Tablo 18: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri	104
Tablo 19: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması	105
Tablo 20: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri	105
Tablo 21: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminin modellenmesinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları	109
Tablo 22: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Giriş Cr(VI) kons., mg/L), C (kitosan kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	110
Tablo 23: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti	110

Tablo 24: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	111
Tablo 25: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem	112
Tablo 26: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti.....	116
Tablo 27: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	117
Tablo 28: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	117
Tablo 29: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde oluşan çözüm önerileri	122
Tablo 30: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması.....	123
Tablo 31: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları.....	129
Tablo 32: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Giriş Cr(VI) konsantrasyonu, mg/L), C (SDS konsantrasyonu, mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	130
Tablo 33: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti.....	131
Tablo 34: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	132
Tablo 35: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	132
Tablo 36: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti.....	136
Tablo 37: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	137
Tablo 38: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	137
Tablo 39: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri	142
Tablo 40: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması	143
Tablo 41: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları	145
Tablo 42: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Kitosan kons., mg/L), C (SDS kons., mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	149
Tablo 43: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti.....	150
Tablo 44: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	150
Tablo 45: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	151

Tablo 46: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti	155
Tablo 47: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları.....	156
Tablo 48: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde Akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	156
Tablo 49: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde oluşan çözüm önerileri.....	161
Tablo 50: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması	162
Tablo 51: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları	166
Tablo 52: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Kitosan kons., mg/L), C (PEG 200 kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	167
Tablo 53: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti.....	167
Tablo 54: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	168
Tablo 55: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	168
Tablo 56: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti	173
Tablo 57: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları.....	174
Tablo 58: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem	174
Tablo 59: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri	179
Tablo 60: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması.....	180
Tablo 61: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları	182
Tablo 62: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (PEG 200 kons., mg/L), C (SDS kons., mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m ²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri	183
Tablo 63: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti.....	183
Tablo 64: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları	184
Tablo 65: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem.....	184
Tablo 66: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için model özeti	188

Tablo 67: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için lineer modelin ANOVA sonuçları.....	189
Tablo 68: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m ²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem	189
Tablo 69: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri	193
Tablo 70: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması	194
Tablo 71: Tabaklama işleminden çıkan atıksuyun analitik değerleri	197
Tablo 72: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen sonuçlar.....	199
Tablo 73: Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY, 2004)	199



KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	: Varyans Analizi
BBD	: Box-Behnken Dizaynı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C.V.	: Varyasyon katsayısı
CAC	: Kritik topaklaşma konsantrasyonu
CCD	: Central composite design (Merkezi kompozit dizayn)
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
DD	: Deasetilasyon derecesi
DF	: Serbestlik derecesi
DoE	: Deneysel Tasarım
EC	: Elektriksel İletkenlik
EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
FFD	: Tam Faktöriyel Dizayn
J (L/h/m ²)	: Akı (Yüzey alandan saatte geçen su hacmi)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MEUF	: Misel destekli ultrafiltrasyon
MF	: Mikrofiltrasyon
MS	: Artıkların ortalama karesi
mS	: miliSiemens
mM	: milimolar
MWCO	: Molekül ağırlığı ayırma sınırı
NF	: Nanofiltrasyon
PD	: Polimerizasyon derecesi
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilen glikol
PEO	: Polietilen oksit
PES	: Poli(etersülfon)
PEUF	: Polimer destekli ultrafiltrasyon
PI	: Tahmin aralığı
POE	: Polioksietilen
PP	: Polipropilen
PSf	: Polisülfon
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVDF	: Poli(vinilidin florür)
R ²	: Determinasyon katsayısı
RSM	: Response surface methodology (Yanıt Yüzey Metodolojisi)
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SS	: Kareler toplamı
TSS	: Askıda katı madde
TO	: Ters osmoz
UF	: Ultrafiltrasyon

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgi

Günümüzün temel sorunlarından biri de endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan atıkların temizlenmesidir. Bu atıkların etkilerinin en büyük etkilerinden biri hayat döngüsünün hayati bir parçası olan suyu kirletmesi ve kullanılamaz hale getirmesidir. Suyun hayati öneme sahip olması, evrensel bir çözücü olması nedeniyle tüm canlılar için metabolik proseslerde önemli bir bileşen olması nedeniyledir. Temiz su canlı yaşamının varlığı için zaruridir. Fakat dünyadaki temiz su kaynakları tükenmektedir ve ülkelerin izin verdikleri kirletici seviyeleri de ortaya çıkan etkilerin ve zararların daha iyi takip edilmesi ile birlikte azalmaktadır.

Su içerisinde bulunan birçok kirletici içerisinde ağır metallerin önemli bir yeri bulunmaktadır. Demir (Fe), manganez (Mn), çinko (Zn), nikel (Ni), bakır (Cu), vanadyum (V), kobalt (Co), tungsten (W), krom (Cr), arsenik (As), gümüş (Ag), antimon (Sb), kadmiyum (Cd), cıva (Hg), kurşun (Pb), Titanyum (Ti), Platinyum (Pt) vd. ağır metaller genellikle eser miktarda bulunmasına rağmen canlılar için ciddi sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanabilir değildirler ve sıklıkla çevresel alanlarda birikmeleri nedeniyle oluşan kısa ve uzun vadeli etkilere neden olmaktadırlar. Tüm dünyada ağır metal kirliliği önemli bir kaygı yaratmaktadır. Çünkü bu metallerin sucul ve karasal ekosisteme salınması hem ekosistemi hem de insan yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Ağır metal kirliliği tabaklama endüstrisi, tekstil endüstrisi, petrol rafinerileri, kağıt endüstrisi, cam ve çimento endüstrisi, ilaç endüstrisi, kimyasal üretim endüstrisi, madenler, boyalar, pestisitler, elektrokaplama, nükleer fisyon, piller vb. kaynaklardan ortaya çıkmaktadır. Ağır metallerin canlı metabolizmasına girişi içme suyu kontaminasyonu, emisyon kaynaklarına yakın olan bölgelerde yaşanabilen hava yolu ile alım veya gıda zinciri yoluyla alım şeklinde olabilmektedir. Bu nedenle endüstriyel kaynaklı bu toksik ve biyo-parçalanabilir olmayan ağır metallerin doğal ortamlara verilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir (Abdullah vd., 2019; Cárdenas-González & Acosta-Rodríguez, 2010; Guo vd., 2011; Shrestha vd., 2021).

Endüstriyel faaliyetlerde artan ağır metal kullanımı, doğal su kaynaklarının ağır metallerce daha fazla kirlenmesine neden olmaktadır. Kimyasal çöktirme,

adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım teknikleri, iyon değıştirciler, koagölasyon/flokölasyon, flotasyon ağır metallerin gideriminde kullanılan geleneksel yöntemlere örnektir. Fakat bu göreceli olarak daha ekonomik olan yöntemlerin, ortaya çıkan büyük miktardaki çamurun ek arıtmaya ihtiyaç duyması, yüksek enerji gereksinimi ve bazılarının yeterli giderimi gerçekleştirememesi gibi birçok noksanlığı bulunmaktadır. Yeni giderim teknolojilerinin geliştirilmesi ile su arıtımı konusunda ilerleme kaydetmek gün geçtikçe daha da önemli hale gelmektedir. Fotokataliz, elektrodializ, hidrojeller, membran filtrasyonu gibi daha güncel teknikler ile daha yüksek verimlerde ağır metal giderimi yapılabilir. Basınçla işletilen membran filtrasyonu sistemleri ağır metal giderimi konusunda etkinliği yıllardır bilinen yöntemlerdir. Fakat ağır metal giderimi nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) membranları ile mümkündür. Membranlar genel olarak molekül ağırlığı belirli bir değerin altındaki tüm bileşikleri membranda tutmakta ve daha küçük molekül ağırlıklı bileşiklerin membran geçmesine izin vermektedir. NF ve TO ağır metalleri kolaylıkla tutabilmektedirler. Fakat işletme basınçları yüksektir, kolaylıkla kirlenmekte ve tıkanmaktadır. Üretim ve işletme maliyetleri fazladır. Ayrıca değeri olabilecek ağır metallerin geri kazanımı konusunda limitlidirler.

Bu nedenlerle ağır metallerin tutulmasında NF ve TO membranlarından çok daha fazla akı geçirimi olan ultrafiltrasyon (UF) membran proseslerinin potansiyelini arttırarak kullanımı söz konusu olmuştur. Bu modifikasyonlardan bazıları polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF) ve misel destekli ultrafiltrasyon (MEUF)'dur. UF membranlarının polimer veya misel topakları birlikteliği, geleneksel yöntemlerin gerçekleştiremediği verimlilikte bir arıtım, suyun geri dönüştürülmesi ve sıfır kirlilik çıkışı gibi amaçlar sağlanabilmektedir.

PEUF kısmen yeni bir membran filtrasyonu tekniğidir. Geleneksel UF'den farklı olarak ağır metal ve çözünmüş organik bileşikler gibi daha düşük molekül ağırlıklı bileşenleri tutabilir. PEUF'da suda çözünen polimerler kullanılır ve bu polimerlerin fonksiyonel gruplarını ile küçük boyutlu çözünür türler etkileşime girerek UF membranlardan geçemeyecek büyüklüğe çıkarlar. MEUF da ise eklenen sürfaktanın belli bir konsantrasyonun üzerine çıktığında oluşturduğu misellerden yararlanır. Bu misellerin oluşum aşamasında suda bulunan ağır metalleri misel yapılarının içerisinde tutması veya misel yapılarının dış yüzeyinde bulunan yüklü tabakaya tutunması

sağlanır. Sonuç olarak büyük molekül ağırlıklı yapı membrandan geçemez. Her iki UF modifikasyonunda da suda bulunan ağır metallerin molekül ağırlıklarını yükselterek membranda tutma gerçekleştirilir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında heksavalent krom bileşiklerinin polimer, misel ve kompleks destekli ultrafiltrasyon sistemleri ile giderimi araştırılmıştır. Cr(VI) kaynağı olarak deri sanayinin krom tabaklama prosesi belirlenmiştir. Krom tabaklamada Cr(III) tuzları kullanılıyor olsa da hem doğal hem de spesifik koşullarda Cr(III), Cr(VI)'e okside olabilmektedir. Bilindiği gibi doğada Cr(III) türleri az çözünür ve az mobildir. Canlıların metabolizmasında -glikoz, lipid ve amino asit metabolizmasında- gerekli bir eser elementtir. Fakat Cr(VI) yüzlerce kat daha toksiktir. Suda çözünürlükleri ve mobiliteleri fazladır. Sülfatlar ile aynı tetrahedral geometriye sahip olduklarından hücre zarlarına kolayca nüfus edebilirler. Temasında deri döküntüleri, ülserler, yaralar, egzama; yutulmasında ise gastrointestinal bozukluklara, kırmızı kan hücrelerinin tahribasyonuna neden olur. Bu nedenle canlı sağlığı açısından çok daha önemli bir çevresel sorundur. Fakat ultrafiltrasyon membranlarının por büyüklükleri yaklaşık olarak 1000 Da ile 100 kDa arasındadır. Ve bu boyutlar su içerisindeki metal iyonlarını ve dolayısıyla Cr(VI)'yı tutma konusunda yetersiz kalmaktadır. Su ortamında ağır metaller su molekülleri ile etkileşime girer ve elektrostatik iyon-dipol bağları ile birbirlerine bağlanarak hidrate olmuş iyonlar halinde bulunurlar. Fakat bu yapının çapları MF ve UF membranlarla tutulabilmesi için gereken çaptan yaklaşık 500 kat küçüktür (Abdullah vd., 2019). Fakat ayırma işlemi sırasında kullanılacak uygulamalar ile ultrafiltrasyon membranları ile Cr(VI) anyonlarını tutmak mümkün olmaktadır. Burada arıtma, Cr(VI) anyonlarını bir sürfaktan miselinin içerisine veya yüzeyine hapsetmek veya bir polimer omurgasına veya çapraz bağları arasına bağ yaptırmak yolu ile molekül ağırlığını membrandan geçemeyecek kadar büyük hale getirmek şeklinde gerçekleştirilecektir. Çalışmada kullanılacak çeşitli polimerlerin, sürfaktanın ve bunların beraber kullanılması ile oluşturulacak komplekslerin Cr(VI) anyonlarının ultrafiltrasyon membranı ile tutulmasında yaratacağı etki araştırılacaktır. Her bir çalışma aşamasında, bir deneysel tasarım aracı olan yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak parametreler arasındaki etkileşimlerin Cr(VI) giderim verimi ve membran akısı üzerindeki etkileri de belirlenecektir. Ayrıca sentetik atıksu

alışmalarından elde edilen optimum giderim değerlerinin, deri sanayi tesisinin tabaklama prosesinden alınan gerçek atıksuya uygulanması durumunda atıksuyun içerisinde bulunan Cr(VI)'yı giderip gideremediği de belirlenecektir.

1.3. nceki alışmalar

Türkçe literatürde krom giderimi ile ilgili yapılmış tezler bulunmaktadır. Bu tezlerden bazılarında bakterilerle biyoremediasyon ile (şen, 2022), iyon değiştirici reçineler ile (mmetoğlu, 2021), beyaz çürükçül fungus *Lentinus concinnus*'un kullanıldığı biyosorpsiyon ile (Kahraman, 2012), kimyasal çöktürme yöntemi ile adsorpsiyon yöntemi ile (Taşer, 2013), *Cyanobacterium aponinum* ile (Safran, 2017), kitosanın polivinil alkol ve karbon nanotple modifiye edilmiş hidrojelleri ile (Sayid, 2018) Cr(VI) türleri giderildiği raporlanmıştır.

PEUF sistemi ile klorür–vinil piridin kopolimerleri ile arsenik (Pirgalilu, 2015), polietilenimin(PEI) ile kadmiyum, nikel ve inko (İşlamoğlu, 2002), polivinil alkol ile bor (Dilek, 2001), polietilenimin ile cıva ve kadmiyumun giderimi (Mslehiddinoğlu, 1997) vd. tezler bulunmaktadır.

Ayrıca MEUF ile ilgili olarak SDS, CTAB ve TX100 ile bakır ve kadmiyum giderimi (Taş, 2006), SDS ve DTAC ve de bunların ligandlarla kompleksleri ile altın ve bakır giderimi (Aydinoğlu, 2012) vd. alışmalar bulunmaktadır.

1.4. Tezin Kapsamı

Bu tez 8 bölümden oluşmaktadır.

Bölüm 1'de tezin amacı ve kapsamı yer almaktadır.

Bölüm 2'de deri işleme endüstrisi hakkında proses tanıtımı yapılmış ve tabaklama aşamasından gelmekte olan atıksuyun analizi yapılmıştır. Ayrıca Bölüm 2.2'de tez kapsamında arıtılması hedeflenen krom hakkında bilgi verilmiştir. Krom bileşiklerinin doğadaki durumu, canlı sağlığına etkileri ve arıtma yöntemleri bu bölümde bulunmaktadır.

Bölüm 3'te membranlar hakkında bilgi verilmiştir. Membran materyalleri, işletme şekilleri, türleri ve membran tıkanması ile temizlenmesi hakkında bilgiler bulunmaktadır.

Bölüm 4'te desteklenmiş membran prosesleri anlatılmıştır. PEUF ve MEUF proseslerinin nasıl işlediği ve tez boyunca kullanılan polimer ve sürfaktanların özellikleri bu bölümde anlatılmaktadır.

Bölüm 5'te literatür taraması bulunmaktadır. Sırasıyla membran prosesleri ile krom arıtımı, PEUF ile yapılmış ağır metal çalışmaları ve MEUF ile yapılmış ağır metal çalışmaları derlenmiştir.

Bölüm 6'da materyal ve metot bulunmaktadır. Kullanılan membran düzeneği, kullanılan kimyasallar ve cihazlar ile uygulanan yöntemler verilmiştir. Ayrıca laboratuvar çalışmaları süresince uygulanan yanıt yüzey yöntemi metodolojisi Bölüm 6.2.3'te detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Bölüm 7, tez çalışmasında elde edilen bulguları içermektedir. 7.1'de PEG 200 ve 7.2'de kitosan kullanılarak gerçekleştirilen PEUF çalışması yer almaktadır. 7.3'te SDS kullanılarak gerçekleştirilmiş MEUF çalışması yer almaktadır. 7.4'te kitosan-SDS kompleksi destekli UF ile Cr(VI) giderimi, 7.5'te kitosan-PEG 200 kompleksi destekli UF ile Cr(VI) giderimi ve 7.6'da PEG 200-SDS kompleksi destekli UF ile Cr(VI) giderimi anlatılmıştır. Her bir çalışma için Cr(VI) giderim verimi ve akı mekanizmaları için ayrı ayrı modeller oluşturulmuştur. Ayrıca 7.7'de elde edilen optimum şartlarda ön arıtmadan geçmiş gerçek atıksu arıtılmıştır. Sonuçlar ilgili alt başlıklarda bulunmaktadır.

Son olarak Bölüm 8'de sonuçlar değerlendirilmiş ve konu ile ilgili önerilerde bulunulmuştur.

2. DERİ ENDÜSTRİSİ ve KROM

2.1. Deri Endüstrisi

Dericilik, dünyadaki en eski endüstrilerden biridir. Antik çağlar sırasında ayakkabı, giyecek ve müzik enstrümanı (ör. davul) üretiminde kullanılmak üzere deri işlemesi yapılmaya başlanmıştır. İnsan nüfusunun artması ile deriye ve deri ürünlerine olan talebin de artması, büyük ticari deri üretim tesislerinin kurulmasına ve yaygınlaşmasına neden olmuştur (Durai & Rajasimman, 2011). Deri endüstrisi, dünya geneline yayılmış olmasıyla beraber Akdeniz'e kıyısı olan ülkeler için en önemli sanayi alanlarından biri olarak kabul edilmektedir (Lofrano vd., 2013).

Deri kullanımı insanlık tarihi kadar eski olsa da endüstriyel anlamda gelişimi MS 1100 yıllarına dayanmaktadır (*The Leather Industry - An Overview of Fascinating Facts*, URL). Deri bir ara üründür ve birçok ticari ürün endüstrisinde kullanılmaktadır. Bir giriş malzemesi olarak kullanılıp ayakkabı, kıyafet, mobilya, çanta, cüzdan ve günlük hayatta kullanılan daha birçok ürüne dönüştürülmektedir. Post ve derinin işlenmesinde birçok yan ürün de ortaya çıkmaktadır ki bunlar köpek ödülü ve diğer hayvan besin ürünleri, fotoğraf ve kozmetik alanında kullanılan kimyasallar, toprak şartlandırma ve gübre şeklinde değerlendirilebilmektedir (EIA, 2010).

Deri konsepti kendi başına sürdürülebilir bir materyal olarak kabul edilebilir. Büyük oranda derisi için yetiştirilen hayvanlar şeklinde değil, aksine et ve süt endüstrisi için yetiştirilen hayvanların atıklarının (deri halinde) geri dönüştürülmesi şeklinde değerlendirilmektedir. Mezbahalardan elde edilen deriler tuzlanır veya dondurulur ve deri işleme işletmelerine gönderilir. Böylece derinin çöp sahalarına atılmaması ile potansiyel bir kirlilik azalırken geri dönüştürülen bir materyal olarak ekonomilere katkı sağlar (Omoloso vd., 2020).

Fakat tabakhane prosesleri yüksek miktarda kimyasalların, enerjinin ve suyun kullanıldığı proseslerdir. Dünya üzerinde bulunduğu bölgeye ve teknoloji ile inovasyon seviyesine bağlı olmak kaydıyla, emek ve sermaye açılarından zorlu endüstrilerdir. Katı ve likit atıklar oluşturmakta ve eğer uygun bir şekilde işlem görmemiş veya yönetilmemiş ise ciddi çevresel, sosyal ve ekonomik problemlere neden olabilmektedir. Yeterli çevre yönetim sistemleri kurulmaz ise, kimyasal olarak yoğun üretim süreci nedeniyle deri endüstrisi hem çevresel hem de sosyal tehlikeler

oluşturabilir. Bunu kendi başına bir faktör olarak algılamak, deri ile alakalı firmaların çevresel açıdan uygun, sosyal açıdan sorumlu ve ekonomik olarak sürdürülebilir bir şekilde davranmaları açısından önemlidir (Omoloso vd., 2020).

Türkiye, dünyadaki en büyük deri üreticilerinden biri konumundadır. Deri üretiminde dünyadaki ilk 10 ülke ve üretim miktarları Tablo 1’de verilmiştir. Avrupa’da İtalya’nın ardından en önemli üreticidir. Global marketlerde özellikle kuzu ve keçi derileri ile bilinir. Türkiye topraklarında deri üreticiliğinin tarihi 12. yy.’a kadar uzanmaktadır. İlk endüstriyel deri bölgesi 15. yy.’da Kazlıçeşme’de kurulmuştur. Günümüzde 13 endüstriyel deri sanayi bölgesi bulunmaktadır. Bu bölgelerde modern üretim teknolojileri ve yüksek üretim standartlarında ürünler üretilmektedir. Tuzla’daki organize sanayi bölgesi Avrupa’nın en büyük endüstriyel deri sanayi bölgesidir (fibre2fashion, 2014). 2019 yılı için deri ve deri mamulleri sektöründe 6.544 adet firma bulunmaktadır ve 65.257 çalışan istihdam edilmektedir. Deri ve deri mamulleri sektörü ihracatı 2019 yılında 1,63 milyar dolar seviyesinde gerçekleşmiştir. Sektörün en önemli ihraç kalemini %56,9’luk pay ile ayakkabılar oluşturmaktadır. Deri eşya, ham ve işlenmiş deri ürünleri ile postlar ve kürklerin ihracatımızdaki payları sırasıyla %20,7, %12,5 ve %9,8’dir (Anonim, 2020).

Tablo 1: Dünyadaki önemli deri üreticisi ülkeler (The Leather Industry - An Overview of Fascinating Facts, URL)

Sıra	Ülke	Üretim (milyon sq. ft.)	Toplam üretime oranı
1	Çin	5962	%24,9
2	Brezilya	2260	%9,4
3	Rusya	1652	%6,9
4	Hindistan	1516	%6,3
5	İtalya	1503	%6,3
6	Güney Kore	1144	%4,8
7	Arjantin	804	%3,4
8	ABD	719	%3,0
9	Meksika	642	%2,7
10	Türkiye	529	%2,2
Diğer ülkelerin toplamı		7245	%30,2
Dünya’nın tamamı		23976	%100

2.1.1. Deri endüstrisinde uygulanan işlemler ve prosesler

Deri endüstrisi, her çeşit ham veya yarı işlenmiş hayvan derilerinden yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele ve şirvet gibi işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere tekabül eden yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsar. Bu kuruluşlar üretimlerinde kireçleme/kıl sökmeyi kapsayan tabakhane işlemleri, tabaklama ve tabaklanmış derilerin işlenmiş deriye dönüştürüldüğü son işlemlerden bir kısmına veya tamamına yer verirler. İşlenmiş derinin elbise, çanta, ayakkabı gibi deri eşyalara veya deriden yapılmış diğer ürünlere çevrilmesi deri işleme endüstrisinin kapsamı dışında kalır. Krom talaşı, kösele kırpıntısı, tutkal ve diğer hammaddelerden, genellikle ayakkabı taban astarı olarak kullanılan "aglomere deri" yapımı da kapsam dışındadır (Mert, 2009).

İnek ve bufalo derilerine post ismi verilir. Keçi ve kuzu derileri ise deri olarak adlandırılır. Postlar genellikle 1-3 m² büyüklükte ve 10-20 kg ağırlığındayken deriler 0,4-0,5 m² ve 1-2 kg civarında ağırlıkları vardır. Kesilmiş deri ve postlar %60-70 oranında nemden oluşmaktadır ki bu da onları bakteriyel bozulmaya karşı uygun yapmaktadır ve çürümelerine neden olmaktadır (Leather International, 2001).

Ham derinin tamamlanmış bir ürün haline getirilmesinde birçok kimyasal ve mekanik proses bulunmaktadır. Bunlardan ikincisi olan tabaklama (sepileme de denmektedir) işlemleri belki de en önemli işlemdir. Deri endüstrisinde tabaklama demek, birkaç teknik süreç sonunda ham haldeki deri proteinin, ki kolajenlerden oluşmuştur, bozulmalara, mikroorganizmalara ve parçalanmaya karşı dayanıklılık kazandırılması işlemidir. Kolajenler ısıtıldıklarında deforme olmakta ve ıslatıldıklarında jelatine dönüşmektedirler. Bu nedenle tabaklama işlemi sırasında doğal derideki kolajenlerin stabil formlara dönüştürülmesi için farklı karakterlerdeki tabaklama ajanları eklenmekte ve bu ajanların deri matrisleri içerisine penetre ederek kolajenlerin fonksiyonel grupları ile reaksiyona girmesi sağlanmaktadır (Basaran vd., 2008).

Günümüzde kromun tabaklama işlemlerinde kullanılması hızlı ve az az maliyetli olmakla beraber yüksek dayanımlı son ürünlerin üretilmesini de sağlamaktadır. Günümüzde üretimin %80-90'ı bazik krom (III) tuzları kullanılarak yapılmaktadır. Fakat yüksek pH değerleri, sıcaklık, UV ışıkları, uygun olmayan depolama koşulları ve üretim sırasında çift bağa sahip moleküllü lubrikantların kullanılmasının etkileri

nedeniyle üç değerlikli kromun altı değerlikli kroma (Cr(VI)) oksidasyon gerçekleşebilir. Sadece hava ortamında bile bu oksidasyonun gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu nedenle birçok ülke deri üretiminde Cr(VI) limitini 0,5-50 mg/L aralığında belirlemiştir (Basaran vd., 2008; Rao vd., 2002; Sreeram vd., 2000).

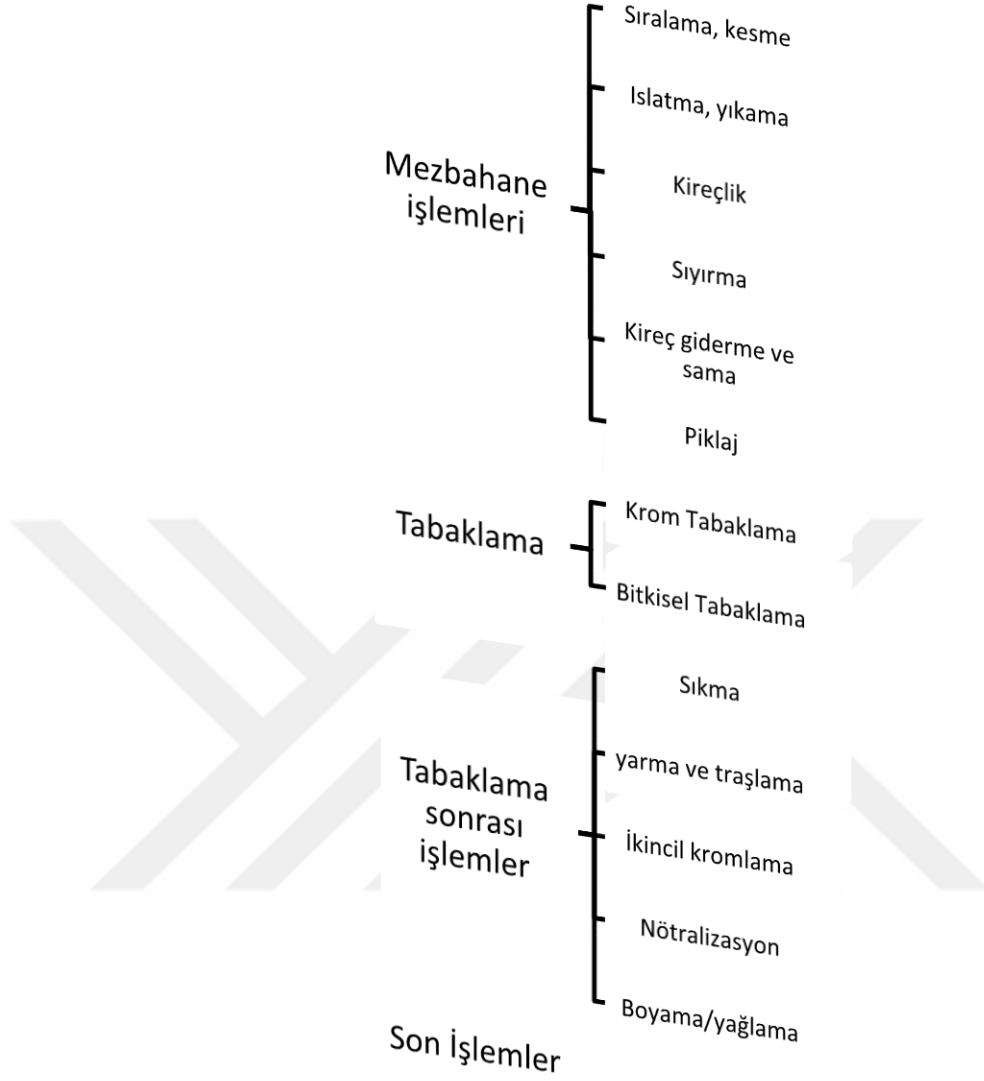
Üretim aşamasında gerçekleşen Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonunu durumunu Basaran vd., (2008) araştırmış ve bazik krom (III) sülfat kullanılan üretim sürecince yarma derinin alt, orta ve üst katmanlarındaki krom oksit (Cr_2O_3) ve Cr(VI) miktarlarını ölçmüştür. Proses sırasında kullanılan bazik krom (III) sülfatın seviyesi arttıkça, deri katmanları içerisinde oksidasyon sonucu oluşan Cr(VI)'nın miktarının da arttığını belirlemiştir.

Deri üzerindeki kromun oksidasyonu şu şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir: Başlangıçta oksijen, tabaklama sırasında kullanılan çifte bağlara sahip yardımcı maddeler ile reaksiyona girmekte ve hem kararsız hem de yüksek seviyede reaktif olan peroksit moleküllerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikallerin oluşumu Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonu gerekli koşulları sağlamaktadır. Isı ve UV radyasyonu ise reaksiyonları katalize etmektedir (Leather International, 2001).

Literatürde proses basamakları birçok farklı isimde ve grup altında verilebilmektedir. Genel olarak tabaklama işlemi dört temel kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar:

- Mezbahane işlemleri / tabaklama öncesi işlemler / kireçlik
- Tabaklama işlemleri /sepileme
- İkincil tabaklama / ikinci sepi / ıslak son işlemler
- Son işlemler

Derinin işlenmesi sırasında uygulanan proseslerin örnek bir şeması Şekil 1'te verilmiştir.



Şekil 1. Klasik bir deri işleme süreci

2.1.1.1. Mezbahane işlemleri

Ham deri ve post

Genellikle ham deri ve post %60-70 civarında nem ve %30-35 protein ve yağ içermektedir. Yoğun miktarda nem bulunması deriyi ve postu bakteriyel bozulmaya açık hale getirmektedir. Bakteriyel aktiviteyi durdurmak için nemim %30'un altına

indirilmesi gerekir ve bu da derinin ağırlıkça %30-45'i oranında sodyum klorür uygulanarak yapılır (EIA, 2010).

Sıralama, kesme ve kürleme

Deri ve post büyüklükleri, ağırlıkları ve kaliteleri gibi faktörler gözetilerek sınıflandırılır. Ardından ayaklar, kuyruk, kafa gibi bazı uç kısımları kesilir. Bu adım genellikle mezbahada gerçekleştirilir ama tabakhane de yapılması gerekebilir. Kürleme işlemi kısmında mezbahadan tabakhaneye gelene kadarki süreçte bozulmasını engelleme işlemidir. Bir önceki aşamada bahsedildiği üzere sodyum klorür tuzu kullanılır. Kısa süreli koruma (2-5 gün) yapılacak ise buz ve soğuk depolama yapılabilir veya biyositler kullanılabilir. Kürleme işlemi genellikle mezbaha vb. yerlerde yapılır fakat tabakhane de gerekli görülür ise yapılabilir (EIA, 2010).

Islatma / yıkama

Bu aşamada temel amaç tabakhaneye gelen derideki tuzu uzaklaştırmaktır. Aynı zamanda malzemeye tekrar nem kazandırmak ve kan, gübre ve diğer istenmeyen kirliliklerden kurtulmaktır. Nemini geri kazandırırken lifler arasındaki bağların da açılması sağlanır. Yıkama aşamasının süresi ham materyalin cinsine, kullanılan sürfaktan, enzim gibi katkılara ve bakterisitlere bağlı olarak birkaç saatten birkaç güne değişebilir. İstenmeyen materyallerin uzaklaştırılmasında ağırlıkça %300-400 kadar su kullanılır. Materyale nemini geri kazandırmak için su, anyonik olmayan ıslatma ajanları (%0,2'lik konsantre soda külü ve bozulma önleyiciler) kullanılır. Ve son olarak su ile bir kez daha yıkanır ve derinin/postun korunması için eklenmiş tuzun büyük bir bölümü uzaklaştırılmış olur (EIA, 2010).

Kireçlik

Bu aşamanın amacı son üründe olması istenmeyen kıl, deri parçaları, derinin altı kısmında bulunan yağlı kısım ve lifler arası proteinlerin (albüminler, globülinler vb.) uzaklaştırmaktır. Proteinler, lifli yapıları ozmotik şişme ile açılması sağlanarak uzaklaştırılır. Kireçleme genel olarak iki bölüme ayrılabilir. Bunlar kıl alma ve yeniden kireçlemedir. Kıl alma kısmında, aynı amaçla %8-10 kireç ve %3 sodyum sülfür eklenir. 12-36 saat işlem uygulanır. Bu aşamada derinin üzerindeki kıl ve kıl kökleri tahrip edilir ve üst deri gevşetilmiş olur. Yeniden kireçleme aşamasına

gelindiğinde ise lifli yapıyı açmak için soda, soda külü (sodyum karbonat), kostik soda (sodyum hidroksit) vb. kimyasallar uygulanır. İşlenen deri üzerindeki pH 12-12,5 civarına çıkarılır (EIA, 2010).

Sıyırma

El emeğiyle veya makineli bıçaklarla ile fazla deri malzemesinin sıyrılmasıdır. İşlem sırasından sürekli olarak su ile beslenir. Yaş deri parçaları miktarı ham deri/postun %10-15'i kadardır (EIA, 2010).

Kireç giderme ve sama

Fazla kirecin asitler veya asit tuzları ile deriden ayrıldığı aşamadır. Ayrıca deri üzerindeki lifli yapının genişlemesi ve derinin yumuşaklık kazanması amacıyla enzimlerle yıkanır. Enzimatik aktiviteyi arttırmak için pH'ın 8-8,5 civarına çekilmelidir. Bu sayede bazı proteinlerin çözünür formlara dönüşmelerinin sağlanır. Aynı zamanda deriden ayrılan bu kolajen protein liflerinin, kıl köklerinin ve istenmeyen pigmentlerin de gitmesi sağlanır. pH'ın düzeltilmesi yumuşak deriler için amonyum klorür, sert deriler için amonyum sülfat ile yapılır (Cassano vd., 2001; EIA, 2010).

Piklaj

Tabaklama işlemi için pH'ın ayarlandığı adımdır. Böylece derinin şişmesi, ki nemini kaybettirerek gerçekleştirilir, engellenmiş olur. Bu proses sırasında %80 oranında su, %8-10 oranında tuz, %0,28-3 oranında formik asit ve kalındığına göre %0,75-2 arasında sülfürik asit kullanılır. Krom tabaklama işleminde pH 2,5-7,3 arasına getirilmesi gerekirken; bitkisel tabaklamada pH 4-4,5 arasında olmalıdır. Derinin nemi kullanılan %8-10 oranında tuz ile alınmış olur. Sonuç olarak tabaklama aşamasında kromun deriye çok hızlı bir şekilde girişimi sağlanır (Cassano vd., 2001; EIA, 2010).

2.1.1.2. Tabaklama işlemleri

Daha önce bahsedildiği gibi derinin bir malzeme olarak işlenmesindeki en önemli aşamadır. Deri ürün haline dönüştüğünde bozulma ve çürümesi bu aşama sayesinde engellenir. Aynı zamanda esneklik, ısıl veya kimyasal aşınmalara dayanımı da artırılır. Hayvan derisi, areolar doku ve alt deri adı verilen bir yağ dokusu tabakası

olan epidermisten oluşur. Kolajen ise dokuları bir arada tutan hücrelerdir. Tabaklama işlemleri sırasında alt deride bulunan ve kolajen ismi verilen dokuları bir arada tutan hücreleri yüksek dayanıma sahip hale getirilir. Bu işlem yapılmadığında beslenemeyen doku bozulacaktır ve formunu kaybedecektir. Paleolitik Çağ'dan bu yana derinin bozulmasını engellemek için tannen ismi verilen antioksidant özellikleri bulunan ve derideki protein hücrelerinin enzimler tarafından parçalanmasını (çürüme) engelleyen bileşenler kullanılmaktadır. Tannenler, ödler, kabuklar ve diğer bitki dokularından elde edilen sarımsı veya kahverengimsi renkte, acı tadı olan organik bileşiklerdir. Kısaca bitki polifenolleridir ve molekül ağırlıkları 500-3000 Da arasındadırlar. Gallik asit içerirler. Bu tannenlerin kullanıldığı en eski ve daha karmaşık tabaklama prosesine bitkisel tabaklama ismi verilir. Aslında gerçek geleneksel metot bitkisel tabaklamadır ve yaklaşık MÖ 6000 yıllarından bu yana kullanılmaktadır. Meşe, kestane veya mimoza ağaçları başta olmak üzere yüzlerce ağaçtan elde edilebilir (Jakobsen, 2016).

Daha yeni, hızlı ve kaliteli son ürün oluşturan yöntem ise krom (III) sülfatın kullanıldığı krom tabaklamadır. 19. yy.'ın ortalarına kadar bilinmeyen bir yöntem olmasına rağmen günümüzde tabaklama işlemi büyük oranda krom ile yapılmaktadır. Temelinde aynı prensibe sahiptir: kolajen matrislerinin çapraz bağ yapmasıyla çürümenin önlenmesi amaçlanır. Bunun için de krom tuzları kullanılır ve krom-protein kompleksleri oluşturulur.

Yani temelinde tabaklama işlemleri iki çeşittir. Bunlar krom tabaklama ve bitkisel tabaklamadır.

Günümüzde tabaklama aşamasının %80-90'i krom tabaklama şeklinde uygulanmaktadır. Ve krom tabaklamada sadece krom (III) kullanılmaktadır. Bilinen hiçbir kimyasal, aynı kalitede deri sunamamaktadır. Aynı zamanda krom (III) sülfatın uygulanması, üretilmesi ve çevreye etkilerinin daha az olması da kullanımının devam etmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan Cr(VI), daha önce de bahsedildiği gibi, kanserojendir ve deri imalatı proseslerinde kullanılmamaktadır. Fakat, üretim sırasında oluşabilmektedir (EIA, 2010; Rao vd., 2002; Saravanabhavan vd., 2004; Sreeram vd., 2000).

Krom Tabaklama

Krom tabaklamada bazik krom sülfat [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] kullanılır. Bazik krom sülfat yaklaşık olarak %25 Cr_2O_3 ve %25-30 sodyum sülfat içermektedir. Ticari olarak alınabileceği gibi kromat halinde alınıp ağırlıkça oranlarla sülfürik asit, glikoz ve su eklenmesi ile üretilebilir. Önemli olan konu üretim sonrasında Cr(VI) 'nın kalmamasıdır. Bu işlem sonrasında elde edilen ürüne tabaklanmış deri (wet blue) denilir. İşlem büyük döner tamburlarda gerçekleştirilir. Krom ile tabaklama sırasında gerçekleşen mekanizma Bölüm 2.2.2'de verilmiştir.

Bitkisel tabaklama

Günümüzde krom tabaklamanın geleneksel olarak alternatifi bitkisel tabaklama olarak görülmektedir. Bitkisel ekstraktlar kullanılır. Bunlar genel olarak tanenler olarak isimlendirilirler. İşlem sırasında pH 3-3,5'e düşürülmelidir. Her ne kadar herhangi bir ağır metalin kullanılmadığı bir proses olsa da ortaya çıkan ürünün ısı dayanımı ve boyanma özellikleri krom tabaklama ile üretilene göre daha zayıftır. Ayrıca deri hidrofiliktir. Polimerler veya bitkisel polifenollerin tannen olarak kullanıldığı durumlarda hem mineralsiz hem de krom tabaklamanın hidrotermal kapasitesine sahip ürünler elde edilebilir. Fakat bu durumda bile krom tabaklama ile üretilmiş derinin karakteristik özelliklerinin altında kalmaktadır (EIA, 2010).

Bitkisel tabaklama, kuru tambur veya kapalı tanklarda yapıldığında, atık miktarını en aza indirebilmektedir. Fakat, geleneksel bitkisel tabaklama yüksek seviyelerdeki kirlilik yüklemeleri ve yavaş biyodegradasyon hızları nedeniyle krom tabaklamadan daha çevre dostu bir yöntem olarak görülmemelidir (EIA, 2010).

Tüm bu nedenlerde dolayı bitkisel tabaklamanın uygulama alanları limitlidir.

2.1.1.3. Tabaklama sonrası işlemleri

Tabaklama sonrası işlemleri tabaklanmış derinin tekrar kromlanması, nötralizasyon, boyama, yağlama ve finişaj işlemlerinden oluşur.

Sıkma

Tabaklanmış derinin fazla neminin alınması için mekanik işlemlerden geçirilmesidir. Genellikle merdaneler kullanılarak sıkılır.

Yarma ve Tıraşlama

Nemi alınmış derinin istenilen bir homojen kalınlığa getirilmesi işlemidir. Belirli bir kalınlığın üzerindeki derilerde bu aşama sırasında derinin iç kısmı, yarma deri, ayrılır ve süet vb. ürünlerin üretiminde kullanılır. Yarma işleminde alınamayan kısımlar tıraşlama makineleri ile giderilir.

İkincil kromlama

Tabaklanan derinin kalitesinin yetersiz kaldığı durumlarda uygulanır. Derinin kalitesini geliştirmek içindir.

Nötralizasyon

pH'ın 4,5-6,5 civarına getirilmesidir.

Boyama

Derinin anyonik/asidik, bazik veya direkt boyalarla veya metal kompleksi bileşenlerle renklendirilmesi işlemidir.

Yağlama

Doğal veya sentetik yağların uygulandığı aşamadır. Böylece deriye yumuşaklık ve esneklik kazandırılır.

Son işlemler

Yağlanma aşamasından sonra gerçekleştirilen tüm işlemler bu başlık altında ele alınır. Çizilme ve lekelenmeye karşı renk dayanıklılığının artırılması için fenollerin, melamin, akrilikler, polimerler, naftalin vb. kullanılır. Derinin yumuşatılması ve gerdirilmesi, asılması, kurutulması, cilalanması da bu kısımda gerçekleştirilir (Lofrano vd., 2013).

2.1.2. Atık profili

Endüstriyel yaklaşımların gelişmesine paralel olarak deri işleme prosesi teknolojileri de evrim geçirmektedir. Deri üretim işlemleri sırasında ciddi boyutlarda katı, likit ve gaz halinde atıklar ortaya çıkmaktadır. Eğer ki doğru bir şekilde yönetilirler ise, bu atıklar değerli kaynaklara dönüşebilirler. İşleme sırasında 1 ton ham deriye karşılık 200 kg tabaklanmış deri, 200-250 kg tabaklanmış deri atığı, 190-350 kg tabaklanmamış atık, 50000 kg atıksu üretilmektedir. Bu da demektir ki ham materyalin sadece %20'si ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Dowlath vd., 2021).

Tabaklama endüstrisinden kaynaklanan katı atıkların oluşması kaçınılmazdır. Bunun temel kaynağı, derinin işlenmesi aşamasında, özellikle de sıyırma prosesinden kolajen matrislerine çapraz bağlı gereksiz bileşenlerin (kıl vb.) deriden ve posttan ayrılmasıdır. Oluşan katı atıklar protein bazlı ve kimyasal bazlı katılar olarak ayrılabilirler. Kimyasal bazlı atıklar genellikle deponi alanlarına atılırlar veya yakma işlemine tabi tutulurlar. Protein bazlı katı atıklar ise değerlidir ve tabaklanmış ve tabaklanmamış olarak ikiye ayrılabilir. Kromsuz atıkların yapıştırıcı veya jelatin olarak kullanım alanları vardır (Rao vd., 2002).

Tabaklama endüstrisi atıksuları biyolojik olarak düşük arıtılabilirliğe sahip yüksek konsantrasyonlarda kirleticiler içermektedir. Ham derinin ticari bir ürüne dönüştürülmesinde asitler, alkaliler, krom tuzları, tanenler, solventler, sülfürler, boyalar ve diğer yardımcı kimyasallar gibi birçok bileşen kullanılmaktadır. Ve bunların tamamı deriye tutunmamaktadır. Geleneksel krom tabaklama sonrasında kromun sadece %50-70'inin tutulduğu bilinmektedir (Saravanabhavan vd., 2004).

2.1.3. Atıksu analizi

Su, deri endüstrisindeki en önemli girdilerden biridir. Deri işlenmesi sürecinde neredeyse tüm kimyasal reaksiyonlar su ortamı içerisinde gerçekleşir. İşlenme sırasında kullanılan tüm kimyasallar deri matrisi içerisinde girişim yapmalıdır. Ve bu nedenle taşıyıcı olarak bir ortamın varlığı kimyasalların deri matrisi içerisinde nüfus etmesi ve aynı zamanda kimyasallarla deri matrisi üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyonların gerçekleşmesi için gereklidir. Geleneksel deri işleme proseslerinde taşıyıcı ortam olarak su kullanılmaktadır (Onur vd., 2018).

1 ton ham derinin işlenmesinde ortalama 30-35 m³ atıksu oluşmaktadır. Fakat atıksu üretimi ham deriye, son ürüne ve işlem prosedürüne göre 10-100 m³/ton deri arasında değişkenlik göstermektedir (Lofrano vd., 2013; Tünay vd., 1995). Ayrıca suyun karakterizasyonu da işletmeden işletmeye ve hatta aynı işletme için farklı zamanlarda da değişkenlik gösterebilmektedir (EIA, 2010).

Tablo 2: Deri endüstrisindeki çeşitli işlemlerin kirleticisi değerleri ve hacim yüzdeleri (Cassano vd., 2001)

Parametre	Islatma		Kireçlik		Kireç giderme ve Sama		Piklaj	Krom tabaklama	İkinci tabaklama, boyama, yağlama	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Ort	Ort	Min	Max
pH	6	10	12,5	13	6	11	4	3,2	4	10
T (°C)	10	30	10	25	20	35	-	-	20	60
BOİ5 (mg/L)	2000	5000	5000	20000	1000	4000	100	250	6000	15000
KOI (mg/L)	5000	11800	20000	40000	2500	7000	800	400	15000	75000
TSS (mg/L)	2300	6700	6700	25000	2500	10000	380	1400	10000	20000
Cr (III) (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	4100	0	3000
Sülfür (mg/L)	0	700	2000	3300	25	250	-	-	-	-
Klorür (mg/L)	1700	50000	3300	25000	2500	15000	8950	2000	5000	10000
Sülfat (mg/L)	0	400	0	300	0	500	-	-	500	2000
Yağlar (mg/L)	1700	8400	1700	8300	0	5	-	-	20000	50000
Toplam su hacminin göre deşarj yüzdesi %	18		12		22		2	3	38	

Genel olarak bakıldığında mezbahane işlemleri kısmından yüksek alkaliniye sahip, çürümekte olan organik madde ihtiva eden, kıl, kireç, sülfür ve organik azot ve de yüksek BOİ ve KOİ içeren bir atıksu oluşmaktadır. Tabaklama kısmında ise asidik ve renkli bir su gelmektedir. Eğer ki krom ile tabaklama yapıldıysa yüksek miktarda krom, ki çoğunlukla üç değerlikli formdadır, içermekte; bitkisel tabaklama yapılmış

ise yüksek organik madde içermektedir (EIA, 2010; Tünay vd., 1995). Cassano vd. (2001)'dan alınmış deri endüstrisindeki çeşitli işlemlerin kirletici değerleri ve hacim yüzdesi Tablo 2'te verilmiştir.

2.1.4. Uygulanan arıtma prosesleri

Deri sanayi atıksularının arıtılmasında ve kromun atıksulardan giderilmesinde koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrokoagülasyon, flotasyon vd. yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürmede pH alkali koşullara getirilir ve metal iyonlarının çözünmez katılar halinde çökelmeleri sağlanır. Krom, krom (III) hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) şeklinde çöker. Tabakalama sanayi atıksularının koagülasyon-flokülasyon işlemi ile arıtılmasında alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ferrik klorür (FeCl_3) ve demir sülfat (FeSO_4) gibi inorganik koagülantlar kullanılmaktadır. Bu sayede KOI, AKM ve krom gibi toksik bileşikler bir miktar giderilmektedir. Ayrıca poli alüminyum klorit (PAC), poli alüminyum silikat (PASİC) ve poli alüminyum ferrik klorit (PAFC) da atık koagülantları minimize etmek için kullanılan yeni tip koagülantlardan örnek olarak verilebilir (Lofrano vd., 2013).

Bir başka teknik ise elektrokoagülasyondur. Anot oksidasyona uğrayarak metal iyonları salar, katotta ise su hidrolize olarak hidroksil iyonları oluşur. Metal iyonları ile hidroksil iyonları birleşerek metal hidroksil bileşikleri oluşur. Bu bileşikler çöktürülebilir veya flotasyon ile ayrılabilir (Mella vd., 2015).

Aerobik arıtma prosesleri, organik madde içeriğinin arıtılmasında kullanılabilir. Fakat yüksek konsantrasyonda tanninlerin ve diğer biyolojik olarak zor arıtılan bileşiklerin ve de biyolojik arıtmayı inhibe eden ağır metallerin varlığında arıtım güç olabilmektedir. 10 mg/L Cr(VI) varlığında heterotrofik büyümenin inhibisyona uğradığı görülmektedir. Anaerobik arıtma ise yukarı veya aşağı akışlı anaerobik filtreler şeklinde uygulanır. Proses sırasında sürekli olarak hidrojen sülfür üretilmesi ve bunu uzaklaştırmak için de yeterli sistemin gerekliliği ve hidrolizin yavaşlığı ile yüksek protein içeriğinin biyokütlenin seçici olması nedeniyle yavaş giderilmesi anaerobik sistemlerle arıtılmanın sorunları olarak gösterilebilir (Lofrano vd., 2013).

Membran biyoreaktörler (MBR), deri sanayi atıksularının klasik havalandırmalı biyolojik sistemlerle arıtılmasında karşılaşılan köpürme probleminin görülmemesi ve

çökeltim havuzuna gerek olmaması gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda popülerleşen bir prosestir. Tanenlerin etkisi ve membran tıkanması prosesin dezavantajları olarak gösterilebilir (Lofrano vd., 2013).

İleri oksidasyon prosesleri deri endüstrisi atıksularının arıtılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Fakat tabaklama ajanlarının ve tabaklama atıksularındaki bileşiklerin organik yapıları UV radyasyonu ile tam olarak giderilememektedir. Parçalanma sırasında oluşan yan ve ara ürünler renk oluşturabilmektedir. Ayrıca atıksu içerisindeki bazı bileşenler ileri oksidasyon prosesleri kinetikleri etkilemekte ve bu prosesleri ekonomik olmayan prosesler haline getirebilmektedir. Ayrıca tabaklama atıksularındaki Cr(III)'ün farklı oksidasyon kademelerine (Cr(VI) gibi) geçmesi için elverişli bir ortamdır. Bu nedenle ileri oksidasyon prosesleri, deri endüstrisi atıksularının ayrı toplanması ve tabaklama kısmından gelen kromlu su dışındaki kısımlara, yüksek konsantrasyonlarda organik içeriğine sahip atıksulara uygulanması gerekmektedir (Lofrano vd., 2010, 2013)

2.2. Krom

2.2.1. Tanımı ve kimyasal özellikleri

Krom (Cr), periyodik tabloda 4. periyodun 6B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir. Oda sıcaklığında katı fazda bulunmaktadır. Atom numarası 24 olup atom ağırlığı ise 51,9961 Da'dur. Krom, geçiş metallerinin çoğuna kıyasla nispeten düşük olan 1857°C'lik bir erime noktasına sahiptir. Bununla birlikte kaynama noktası 2672°C (4840°F) olduğundan, en düşük üçüncü kaynama noktasına sahip olan geçiş metali olarak bilinir. Doğal izotopları ^{50}Cr (4.3%), ^{52}Cr (83.8%), ^{53}Cr (9.6%) ve ^{54}Cr (2.4%)'dır. 1798'de Fransız kimyager Nicholas-Louis Vauquelin kromun farklı bir element olduğunun hipotezini ortaya atmış ve krokoyit (PbCrO_4)'ten krom oksidi izole etmiştir. Adını diğer elementlerle birleştğinde canlı renkler oluşturması nedeniyle Yunanca “renk” anlamına gelen *chroma* kelimesinden almıştır (Yazıcı & Şahin, 2021). Dünyadaki krom madenciliğinin %81'i dört ülke tarafından gerçekleştirilmektedir. Bunlar toplam üretimin %49'una sahip Güney Afrika, %32'sine sahip Kazakistan, Hindistan ve Türkiye'dir (IETEG, 2005).

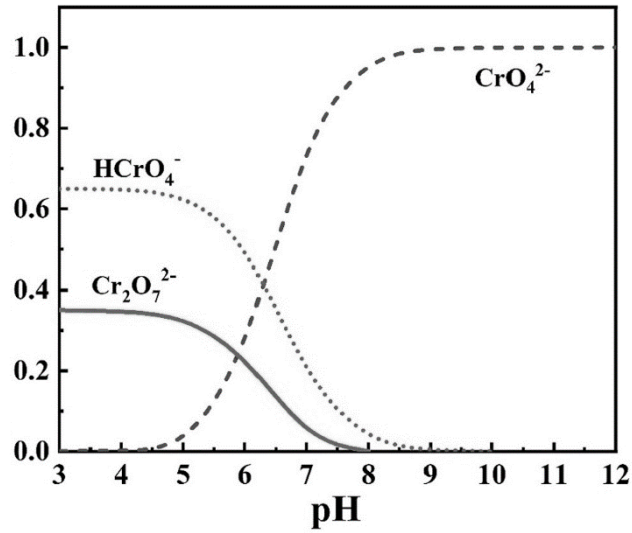
Krom doğada nadiren serbest metal olarak bulunur. Kromun temiz yüzeyi atmosferik oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Reaksiyon hızlıca gerçekleşmekte ve yüzeyinde dayanıklı, yoğun ve porsuz krom(III) oksit (Cr_2O_3) tabakası oluşmaktadır. Krom(III) oksit, metallerin oksijene maruz kaldıklarında herhangi bir oksidasyona uğramalarını engellemektedir. Bu nedenle krom korozyona uğramaz ve metallerin kaplanmasında kullanılır (IETEG, 2005).

Yeraltı suyundaki kromun oksidasyon kademesi pH'a bağlıdır. Dokuz farklı oksidasyon kademesinde (-2'den +6'ya) bulunabilmesine rağmen sadece 3 değerlikli Cr (III) ve 6 değerlikli Cr (VI) ekolojik olarak önem taşır. Çünkü Cr(III) ve Cr(VI), kromun doğal ortamlarda en stabil oksidasyon kademeleridir. Cr(III), çözünmez halde olan krom(III) oksit (Cr_2O_3) ve krom(III) hidroksit [$\text{Cr}(\text{OH})_3$] şeklinde bulunurken çözülmüş halleri krom(III) hidroksit katyonları: CrOH^{2+} ve $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ şeklinde bulunur. Cr(VI) genellikle çözülmüş $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} şeklindedir (IETEG, 2005; Sharaf vd., 2013a, 2013b)

Su içerisindeki en düşük oksidasyon derecesi 2-'dır. En stabil oksidasyon kademesi 3+'dır. Krom(III) Cr_2O_3 , Cr_2S_3 ve CrX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gibi birçok ikili bileşikler yapabilmektedir. Fakat sıvı ortamındaki krom(III) kimyası neredeyse tamamen koordinasyon ve şelatlama bileşikleri üzerindedir ve bunlardan binlercesi bulunmaktadır. Cr(VI)'nın Cr(III) ile dönüşümü 3 elektron değişimini gerektirmektedir ve nadiren tek aşamada gerçekleşir. Çoğunlukla su içerisinde stabil olmayan Cr(IV) ve Cr(V) bileşiklerinin oluşumu gözlemlenir (Markiewicz vd., 2015). Sadece Cr^{4+} ve Cr^{5+} 'lı birkaç bileşen izole edilebilmiştir. Ve bu oksidasyon kademesindeki bileşikler Cr^{6+} 'nın redüksiyonu sırasında oluşan geçiş ürünleridir (Liang vd., 2021). CrF_6 dışındaki tüm Cr(VI) bileşikleri oXo bileşikleridir (karbon veya diğer elementlerle çift bağlı oksijen içeren gruplar). Cr(VI) bileşikleri çok etkili birer oksidasyon ajanıdır. Rollinson (1973)'dan alınan kromun oksidasyon kademeleri ve oluşturdıkları bileşik örnekleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3: Kromun oksidasyon kademeleri ve bu oksidasyon kademelerinde oluşturduğu bileşikler (Rollinson, 1973)

Oksidasyon Derecesi	Örnek Bileşik	
	İsim	Formül
-2	Sodyum krom(-II) karbonil	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Sodyum krom(-I) karbonil	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
0	Krom (0) (element, metal)	Cr^0
	Krom(0) karbonil	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Krom bipiridil (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
	Krom(II) oksit	CrO
+2	Krom(II) florür	CrF_2
	Krom(II) klorür	CrCl_2
	Krom(II) sülfid	CrS
	Krom(III) oksit	Cr_2O_3
+3	Krom(III) florür	CrF_3
	Krom(III) klorür	CrCl_3
	Krom(III) hidroksit	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Krom(IV) oksit	CrO_2
	Krom(IV) florür	CrF_4
+5	Baryum kromat	$\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$
	Krom pentaflorür	CrF_5
	Baryum kromat	BaCrO_4
	Kromat anyonu	CrO_4^{2-}
+6	Sodyum dikromat	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	Dikromat anyonu	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Şekil 2: Su ortamında Cr(VI) anyonlarının pH'a göre değişimi (Liang vd., 2021)

Cr(VI) doğal sularda veya çıkış sularında farklı formlarda bulunabilmektedir. pH 6-14 aralığında Cr(VI) genellikle çözünmüş kromat (CrO_4^{2-}) anyonu şeklindedir. pH 8'in

üzerinde sadece CrO_4^{2-} bulunmaktadır. pH 5'in biraz altına indiğinde hidrojen kromat (HCrO_4^-) ve Dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- 'ün dimeridir ve konsantrasyon 1 g/L'nin üzerine çıktığında $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formunda bulunur. pH 2'nin altına indiğinde H_2CrO_4 dominant türdür. Güçlü asidik solüsyonlarda trikromatların ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) ve tetrakromatların ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) oluşması mümkündür. Tüm bu türler arasındaki ilişki pH'a bağlıdır. Bazı Cr(VI) türlerinin su ortamında pH'a bağlı değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Bazı pH'a bağlı Cr(VI) denklemleri aşağıda verilmiştir. Bu denklemler ortamda klorür gibi iyonların varlığında değişim göstermektedir. Yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarında poli-kromatlar oluşabilmektedir (Brito vd., 1997; Palacio vd., 2021; Rollinson, 1973).



Doğal sularda çözülmüş Cr(III)'ün denge konsantrasyonu, Cr(VI) konsantrasyonuna kıyasla küçüktür. Su ortamında çoğunlukla serbest iyon olan Cr^{3+} şeklindedir. Fakat bu iyonlar OH^- iyonları ile ilişkilidir ve pH'a bağımlı bir şekilde $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4$ oluşturabilir. $\text{Cr}(\text{OH})_{3(k)}$ çökelek halindedir. Cr^{3+} aynı zamanda SO_4^{2-} , NH_4^+ ve CN^- gibi organik ve inorganik ligandlar ile kompleksler oluşturabilir. Birçok indirgeme ajanı, SO_2 ve glikoz gibi, dikromatları indirgeyerek krom tabaklama işleminde kullanılan bazik krom sülfatın üretilmesinde kullanılmaktadır (Rollinson, 1973).

2.2.2. Kromun deri endüstrisinde yeri

Bilindiği gibi hayvan derileri yumuşak, elastik, dayanıklı ve su buharını dışarı atabilirken suyun içeri girmesini engelleyen özelliklerdedir. Fakat deri öldüğünde

karakteristik özelliklerini kaybederler. Tabaklama işlemi daha önceden bahsedildiği gibi bu doğal özelliklerin korunması, yapısının stabilize edilmesi ve aynı zamanda çürümesinin engellenmesi için kimyasal proseslerden geçirilmesidir.

Deri protein liflerinden oluşan bir doku topluluğudur ve bu protein lifleri elastik yapıları nedeniyle hareket edebilir. Deri öldüğünde bu lifler büzüşmekte ve birbirlerine tutunmaktadır. Temel olarak tabaklama işleminin amacı bu protein liflerini kimyasal işlemlerle düzeltmek ve yağlayarak liflerin birbirlerine ilişkili bir şekilde hareket edebilmesini sağlamaktır. Bu sayede deri esnek, dayanıklı olacak ve nefes almaya devam edecek aynı zamanda bir miktar su geçirmezlik de sağlayacaktır.

Deriyi oluşturan başlıca amino asit bileşenleri glisin, alanin, prolin, hidroksi prolin, arganindir. Deri kolajeni genellikle keratin ile ilişkilendirilir çünkü çoğu memelinin derisini kaplayan kürkleri, saçları veya yünleri keratinden oluşmaktadır. Fakat farklıdır. Keratin lifsi yapıda bir proteindir ve kolajen ile temel bir farklılığa sahiptir. Bu fark polipeptit zincirlerinin birbirlerine sistin bağlantıları ile bağlı olmasıdır. Sistein içerisindeki sülfür-sülfür bağlantıları alkali ortamda ve indirgeyici ajanların varlığında parçalanmaktadır. Deri üretiminin ilk aşamalarında deriden kıl ve köklerini ayırma aşamasında bu durumdan yararlanılmaktadır.

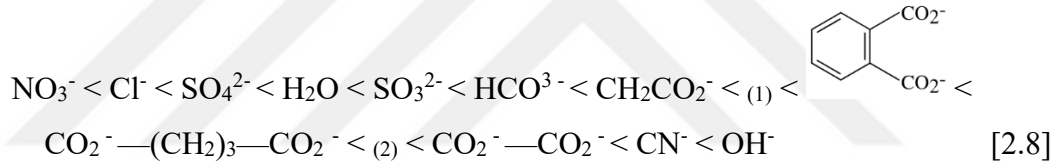
Fiziksel olarak deri iç içe geçmiş kolajen liflerinden oluşmaktadır. Tabaklamanın amacı bu lifleri ayırmak, istenmeyen maddeleri yapıdan uzaklaştırmak ve oluşan boşluklar stabilize edilmek ve korumaktır. Bu sırada faydalı özellikleri de korumaktır.

Krom ekstra elektronları karşılamak için 3d orbitallerini kullanarak koordinasyon bileşikleri oluşturabilen bir geçiş elementi olduğundan bir tabaklama ajanı olarak rakipsiz durumdadır. Kompleksler bazıktır ve krom çekirdeği ile ilişkilendirilmiş hidroksil grupları bulunmaktadır. Bir tabaklama ajanı olarak kullanılmasında krom kimyası ile ilgili iki temel özellik önem taşımaktadır. Birincisi oluşan kompleksler kararlıdır ve bu nedenle ligantların değişimi kolaylıkla gerçekleşmektedir. İkincisi, krom, lineer Cr-O-Cr köprülerinden oluşan polinükleer kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir.

Krom tabaklama sırasında proses olasyon (ki inorganik kimyada metal iyonlarının sulu çözeltiler içerisinde polimerik oksitler oluşturmaları ve daha büyük boyutlu molekül zincirlerinin oluşması olgusu (*Olation*, 2022)), anyon girişimi ve oxalasyon

aşamalarını içermektedir. Prosesin alkali ilavesi öncesindeki kısmında krom(III) komplekslerinin topaklanma durumu düşüktür, deri içerisine nüfusu sırasında kromun fiksasyonu söz konusu değildir. Fakat pH'ın artması ile olasyon gerçekleşir ve olo bileşikleri deri kolajeni ile birleşir. Kolajenin istenilen şekle gelmesi komşu protein zincirlerinin polinükleer Cr(III) kompleksleri oluşturması şeklindedir. Deri yüksek sıcaklıklarda kurutulur ve bu da tabaklama işlemini geri dönüşsüz bir hale getirir çünkü ısıtmak komplekslerin oxolasyonunu sağlamaktadır.

Son aşama olan oxalasyon yavaştır ve kolayca tersine çevrilemez. Benzer şekilde, uzun zincirler oluşturulabilir. Bu polinükleer yapılar sayesinde cilt yapısındaki kolajen zincirleri arasındaki boşluklar kapatılarak tabaklama sağlanır. Bu özellikler ayrı ayrı birçok diğer elementin kimyasında bulunmasına karşın ikisi bir arada bir şekilde bulunması ile güçlü bir tabaklama etkisi oluşturur. Krom, karboksil grupları içeren moleküllerle koordinasyon bileşikleri oluşturmak için güçlü bir eğilim gösterir. Krom içeren kompleks iyonların diğer farklı ligandlarla stabilite sırası aşağıdaki şekildedir:



Krom-kollajen kompleksi yaklaşık olarak (1) ve (2) arasında kararlılık aralığında yer alır (Mann & McMillan, 2017).

Krom-kolajen bileşikleri

Tabaklama işlemi sırasında temel kimyasal işlem koordinasyon kompleksleri veya kovalent bağlar yoluyla gerçekleşmektedir. En önemli bağlanma yerleri kolajen yapısındaki serbest karboksil gruplarıdır, fakat amino grupları ve peptit üzerindeki gruplar da göz ardı edilmemelidir. Tabaklama teorik olarak birçok pH'ta gerçekleştirilebilir olsa da pH'ın artışı ile tabaklama artmaktadır ve kolajen molekülleri üzerindeki tüm $-\text{CO}_2-$ grupları protonasyona maruz kaldığında tabaklama tamamlanmaktadır (Rollinson, 1973).

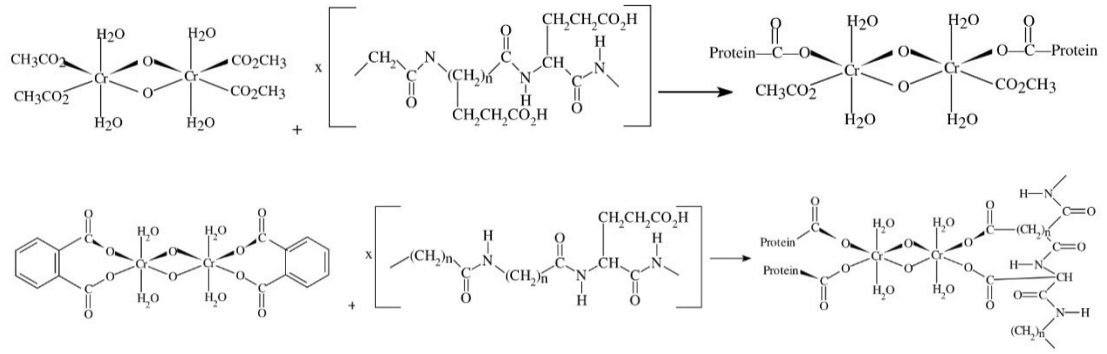
Krom tuzunun bazikliği

Yaklaşık olarak %30-40 baziklikte yani pH 3-3,4 aralığında, ortalama moleküler büyüklüğü yaklaşık olarak 2-4 krom nükleisi kadardır. Bu tabaklama işlemi için optimum değerdir. Daha düşük bazlıkta moleküler büyüklük çok küçük olmakta ve kompleksler kolajen lifleri arasındaki boşlukları dolduramamaktadır. Daha yüksek bazlıkta moleküler büyüklükler yarı kolloidal boyutlara çıkmakta ve lifsi kolajen yapılarının girememektedir. Artan pH daha iyi tabaklama sağlayacaktır. Doğal tuzların da etkisi vardır fakat büyük önem taşımamaktadırlar.

Önemli bir diğer önemli etki ise kompleksleşme ve maskeleme ajanları nedeniyledir. Önceki aşamalarda (piklaj) pH 2,5-3,5 civarına formik veya sülfürik asit ile indirilmiştir. Bu derideki kolajen gruplarının reaktivitesini azaltır. Aynı zamanda krom kompleksleri ligandlar ile modifiye edilmiştir.

Üretilen derinin tipi hangi kompleksleşme ajanlarının var olduğu ile önemli şekilde ilişkilidir. Sıklıkla kullanılanlardan biri olan format monodentattır ve tabaklamayı yavaşlatarak derinin belirli bir kaliteye gelmesi için gereken zamanı sağlar. Asetatin ise renk üzerine etkisi vardır ve mavi renkli derinin üretilmesini sağlar. Ftalat bidentattır ve krom çekirdeğindeki koordinasyon noktasını doldurur. Bu ligantların kullanımı kromun alınmasını arttırmaktadır ve deri üzerindeki kolajen üzerindeki koordinasyon noktalarında daha az boşluklar kalmasını sağlamaktadır.

Özetle, deri veya postun lifli yapısı içerisine ilerleyebilmesi için krom komplekslerinin küçük olması gerekmektedir. Bu da pH'ın düşürülmesi veya kullanılan krom tuzlarının düşük bazlıkta olması demektir. Lifli yapıya penetrasyon gerçekleştiğinde pH'ın yükseltilmesi, kolajenin karboksil gruplarının özgür bırakılması ve koordinasyon bileşikleri oluşturmaya açık hale getirilmesi gerekmektedir. Böylelikle oLo ve oXo polinükleer krom komplekslerinin oluşması sağlanacaktır. Asetat ve ftalat ile maskeleme işleminin gerçekleşme şekli Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Asetat (a) ve ftalat (b) maskeleye işlemlerinin gerçekleşme kinetiği (Mann & McMillan, 2017)

Asetat ile maskelendiğinde deri düz ve esnek olmakta ve krom içeriği bakımından yüksek olmamaktadır. Solgun mavi-yeşil bir renk almaktadır. Zincirler içerisinde tek bağlantı olduğu için bu durum ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan ftalat ile maskeleye yapıldığında derinin krom içeriği yüksektir ve rengi yeşildir. Ftalat bidentat olduğu için münferit zincirler içerisinde daha fazla bağlantı olacak ve dolayısıyla krom alınımları daha fazla olacaktır.

Bu alt başlık (Mann & McMillan, 2017)’dan derlenmiştir.

2.2.3. Canlı sağlığına etkileri

Çevrenin krom açısından kirlenme tehlikesinin en önemli kısmı Cr(VI)’nın toksisitesi ve mobilitesi nedeniyledir. Cr(III) ve Cr(VI) fiziko-kimyasal özellikleri ve biyolojik reaktivitesi açısından çok farklıdırlar. Markiewicz vd. (2015) bu durumu “*iyi ve kötü ikizler*” olarak dile getirmektedir. Cr(VI) türleri ve dikromatlar suda son derece çözünür ve mobilken; Cr(III) türleri çok daha az çözünür ve mobildir. Cr(VI), insanlar dahil memeliler için oldukça toksik, kanserojen, mutajenik ve teratojenik olarak kabul edilmektedir. Buna karşı Cr(III), glikoz, lipit ve amino asit metabolizması için gerekli olan temel bir eser elementtir. Yetişkin bir insanın diyetinde alması gereken doz 0,5-2 mg/gün arasındadır (IETEG, 2005). Cr(VI)’nın Cr(III)’den yaklaşık 100 kat daha toksik ve 1000 kat daha mutajenik olduğu belirtilmektedir (Cárdenas-González & Acosta-Rodríguez, 2010).

Cr(III)’nin ise oktahedral kompleks yapısı nedeniyle cilde transferi zordur. Fakat basit bir elektron transferinin yaratacağı oksidasyon kademesindeki değişiklik ile

geometrisinin de değişeceği anlamına gelir. Kromat anyonu (CrO_4^{2-}), sülfat ve fosfat iyonları ile aynı tetrahedral geometrisine sahip olur ki bu da hücre zarlarına kolayca nüfus edebileceği anlamına gelir (Ribeiro vd., 2012).

EPA'nın kullanım ve içme suyundaki Cr(VI) limiti sırasıyla 0,1 ve 0,05 mg/L'dir. İçme suyunda bulunan kromun herhangi bir tespit edilebilir tadı veya kokusu bulunmamaktadır (IETEG, 2005).

Cr(VI)'nın en sık karşılaşılan formu kromat (CrO_4^{2-}) ve potasyum kromat (K_2CrO_4)'tır. CrO_4^{2-} dolaşım sistemine deri yoluyla girebilir. Kırmızı kan hücrelerini yok eder, solunum, gastrointestinal sistem ve derideki DNA, proteinler ve lipitlere hücresel hasar verir. Bu hasar, çeşitli inflamatuvar süreçleri tetikleyebilen ve nihayetinde hücre ölümüne veya apoptoza yol açabilen enzim aktivitesine ve yapısal bütünlük kaybına katkıda bulunur. Bu oksidatif hasar karaciğer, böbrek ve beyin dokularına ciddi zarar verebilir. Özellikle krom zehirlenmesinin beyin üzerinde etkisi büyüktür. Memeli beyni yüksek miktarda doymamış yağ hücrelerine ve düşük antioksidan savunma mekanizmasına sahiptir. Vücuda giren oksijenin %20 kadarını beyin kullandığından, serbest radikallerin oluşturacağı hasara açıktır (Saleh vd., 2022).

Cr(VI)'nın hücre içerisinde indirgenmesi ile oluşan reaktif ara ürünler (r. Cr(V) ve Cr(IV)) DNA'ya zarar verebilir. Bu nedenle Cr(VI)'nın solunması, yutulması ve deri teması kansere neden olabilir (Liang vd., 2021).

Soluma şeklinde alınması da bir başka yoldur fakat bu yol daha çok endüstriyel prosesler sırasında oluşan aerosollar nedeniyle. Kromat üreten ve kullanan endüstrilerdeki işçilerde solunum yollarında belirgin tahrişe ve nazal septum ülserasyonuna ve perforasyonuna neden olmaktadır (IETEG, 2005).

İnsan faaliyetleri kaynaklı Cr(VI) genellikle kağıt işleme, boya üretimi ve deri tabaklama gibi endüstriyel proseslerden gelmektedir. Bu endüstrilerden deşarj edilen endüstriyel atıksular ve katı atıklardan çevreye ulaşmakta ve toprak ile yeraltı suyu kirliliğine neden olmaktadır. Bir başka Cr(VI) kaynağı ise jeojenik kaynaklı Cr(VI)'dır, fakat kromat mineralinin nadirliği nedeniyle istisnai bir durumdur. Bir diğer yol ise kromit ve Cr-manyetit gibi Cr(III) içeren minerallerdir. Jeojenik Cr(III) bol bulunduğu yerlerde oksidasyon sonucu oluşan Cr(VI)'nın yeraltı sularında yerel standartların üzerinde bulunduğu ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Liang vd., 2021).

Deri sanayinde Cr(VI) kullanılmamasına rağmen hem deri sanayi atıksularında hem de deri ürünleri üzerinde Cr(III)'ün oksidasyonu ile Cr(VI) ortaya çıkabilmektedir. Cr(III)'ün oksidasyonu şu şekilde gerçekleşir: oksijen tabaklama sonrası işlemlerde kullanılan yardımcı maddeler ile çift bağlar oluşturarak reaktif ve kararsız hidrojen peroksit moleküllerini oluşturur. Bu radikaller diğer çift bağlarla etkileşerek serbest radikal oluşumu reaksiyonunu tetikler. Oluşan serbest radikaller Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonunu gerçekleştirir. Reaksiyon, ısı ve UV radyasyonu ile katalize olur. Doymamış organik bileşikler, yağlar, ısılatma yardımcıları ve diğer oksidasyon ajanları da Cr(III)'ün oksidasyonuna neden olabilir. Nötralizasyon aşamasında uygulanan pH değerinin Cr(VI) oluşumuna etkisi büyüktür. Hauber (2000) heksavalent kromun oluşmadığı, tamamen güvenli bir yöntemin olmadığını bildirmektedir.

2.2.4. Kromun arıtılması ve geri kazanılması

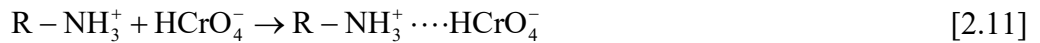
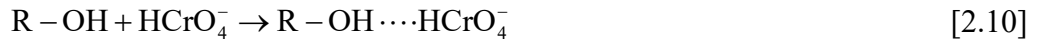
Deri endüstrisinden kaynaklanan krom, işlemler sırasında kullanılan krom sülfat tuzlarından $[Cr(OH)SO_4]$ ileri gelmektedir. Kimyasal deri dokusu üzerinde tamamen tutunamamaktadır ve atık olarak atılmaktadır. Tabaklama çıkış suyu alkali şartlardadır. Bu durumlarda krom(III) hidroksit formundaki tüm krom hafif, homojen topaklar halindedir ve suda ayrılması zordur. Daha fazla alkali eklemek ve polielektrolit flokülasyon ajanlarının eklenmesi şeklinde sudan ayrılırlar (Mann & McMillan, 2017).

Birçok metot olmasına karşın ekonomik sebepler ve uygulama kolaylığı açısından kimyasal çöktürme en çok kullanılan yöntemdir. Sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit en çok kullanılan çöktürme yardımcılarıdır. Fakat çöktürme ile 5000 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlar 20 mg/L seviyelerine indirilebilir. Ne yazık ki bu yeterli değildir. Bunun nedeni atıksu içerisinde bulunan, krom tabaklama işlemi sırasında daha önce bahsedildiği üzere önemli bir yeri bulunan ligandlardır. OH^- için rekabete girmelerinin yanı sıra, Cr(III) ligandlar ile kompleksler oluşturur (Mann & McMillan, 2017).

Cr(VI)'nın Cr(III)'e dönüştürülmesinde en çok kullanılan strateji oksidasyon-redüksiyon reaksiyonudur. Bu reaksiyonun gerçekleşmesini sıklıkla elektron verici Fe(II)'dir. Mn(II), S^{2-} , CH_4 , humik asit, fulvik asit ve amino asit gibi indirgenmiş organikler de elektron verici olarak kullanılabilir (EIA, 2010).

Cr(VI)'nın redüksiyonu ile Cr(III)'ye dönüştürülmesi ve Cr(III)'ün de adsorpsiyonu veya çöktürülmesi, nötral pH'lara sahip yüzey ve yeraltı sularındaki Cr(VI) kontaminasyonunun giderilmesinde kabul gören bir yöntemdir. Adsorpsiyon kolaylığı, etkinliği, ekonomik oluşu ve adsorbentın rejenerasyonunun mümkün olması nedenleriyle hem ekonomik hem de efektif bir yöntem olarak kabul edilir. Özellikle aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen oksit, Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda çok etkilidir. Cr(VI)'nın adsorpsiyonu, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme mekanizmasına bağlıdır. Nötral pH'larda Cr(VI)'nin indirgenmesi limitlidir, daha çok düşük pH'larda gerçekleşir. Ayrıca Cr(VI) anyonları ve indirgenmiş Cr(III) iyonları veya partikülleri mikro-por tıkama etkisine sahiptir. Bu nedenle adsorbent porlarının rejenerasyonu zayıftır (Pi vd., 2021).

Daha önce bahsedildiği gibi su içerisindeki Cr(VI) türleri pH'a bağlıdır. pH 3-6 arasında dominant Cr(VI) türü HCrO_4^- 'dir. Örneğin kitosanın pozitif yüklenmiş amin ($-\text{NH}_2$) grubu ve hidroksil ($-\text{OH}$) grupları ile asidik ortamda bir etkileşim gerçekleşecektir. Anyonik krom türü elektrostatik çekim kuvvetleri ile aşağıdaki denklemler şeklinde kitosana çekilecektir.



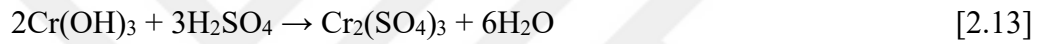
HCrO_4^- redoks potansiyeli nedeniyle yüksek oranda indirgenebilir ve bir elektron verici varlığında aşağıdaki denklem şeklinde Cr(III)'e indirgenecektir (Bandara vd., 2020).



Tüm krom arıtma yöntemlerinin yanı sıra kromun dünyadaki rezervinin limitli olması da göz önüne alındığında tabaklama prosesinden kaynaklanan kromun geri kazanılması önemli olabilir. Böylece çevresel etkiler azaltılır, arıtma ve bertaraf maliyetleri düşer ve atığı geri dönüştürüp sistemde yeniden kullanılması ile maliyetler düşürülebilir. Geleneksel tabaklama prosesinde kullanılan kromun %20'si ve aynı zamanda kullanılan tuzun önemli bir miktarı geri kazanılabilir. Bunun için krom

açısından yoğun suların sitemde geri kullanılması uygulanabilir fakat bu şekilde uygulandığında tabaklanmış deri olarak adlandırılan malzemenin renginin farklı olması ile sonuçlanacaktır. Genel yaklaşım, aynı zamanda da pratikte en çok uygulanan yöntem, tabaklama tanklarının atıksuyunu toplamak, filtrelemek, asidik değerlere indirmek ve yeniden kullanılmaktadır. Atıksuyun pH'ının 1'e indirilmesiyle krom türlerinin dönüştürülmesi sağlanabilir (Cassano vd., 1999; EIA, 2010).

Direkt olarak yeniden kullanmanın dışında, sodyum karbonat, sodyum hidroksit ve magnezyum oksit kullanılarak çöktürülmesi de sağlanabilir. Geleneksel krom geri kazanım metodu, krom tuzunun NaOH ile çökeltilmesi ve ardından Cr(OH)₃ olarak sülfürik asit içerisinde çözülmesidir. Fakat geri kazanılan solüsyon içerdiği metaller, lipid bileşikleri ve diğer safsızlıklar nedeniyle her zaman kaliteli olmayabilir (Cassano vd., 2001). Reaksiyon şu şekildedir:



Buradan elde edilen krom sülfat tabaklama solüsyonu olarak kullanılmaya uygundur. Daha iyi çökelek özellikleri için magnezyum oksit kullanılabilir ve polielektrolit ilavesi de flok oluşumuna katkıda bulunur. Krom (III) hidroksitin sulu çözelti halindeki Cr(III) tuzlarından üretilmesi neredeyse pH 7-10 arasındaki tüm pH aralığında mümkün olsa da en iyi şekilde magnezyum oksit ile gerçekleştirilmektedir (Sreeram vd., 2000). Çöktürmeden ve opsiyonel olarak uygulanabilecek filtrasyondan sonra elde edilen çökelme çamuru, istenilen bazikliğın ayarlanabilmesi için sülfürik asit içerisinde çözülür. Çözünürlüğün artırılması için reaksiyon 70°C'nin üzerinde olmalıdır. Bu şekilde elde edilen su pikaj ve tabaklamada tekrar kullanılabilirken, krom da tabaklama aşamasında kullanılabilir. Fakat geri kazanılan kromun tabaklamada tekrar kullanılması ile daha soluk renkli bir ürün elde edilir (EIA, 2010).

Geri kazanılmış kromun kalitesini arttırmak için alternatif bir yöntem olarak membran prosesler kullanılabilir. Fabiani vd. (1997) çalışmasında 4343 mg/L Cr(III) içeren krom solüsyonunu UF spiral sarımlı membran sistemi ile arıtmış ve %84 askıda katı, %98 yağ bileşikleri, %40 organik azot, %28 krom giderimi elde etmiştir. UF membranına giren, süzüntüdeki ve konsantredeki krom konsantrasyonları sırasıyla 4343 mg/L, 2729 mg/L ve 5269 mg/L'dir. Ardından UF süzüntüsünü spiral sarımlı NF membranına vermiş ve 2729 mg/L olan giriş krom (III) değeri NF süzüntüsünde 30

mg/L, NF konsantresinde 9285 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değerin toplam su hacmindeki oranı %1,35 Cr₂O₃ şeklindedir ve ikinci tabaklama için kullanılabilir.

Polimere bağlama bir başka geri kazanım şeklidir. Genel olarak metal bağlanmış polimerlerin rejenerasyonu iki şekilde yapılır. Konsantrenin elektrolizi bunlardan birincisidir ve metaller katotta birikirken polimerler solüsyonda kalır. Diğer yol ise konsantrenin asidifikasyonudur. Bu durumda komplekslerin parçalanması sağlanır ve metaller bir UF membrandan geçirilir ve polimerler geri kazanılmış olur (Juang & Chiou, 2000). Juang & Chiou (2000), 3 polimer ile yapmış olduğu bir karşılaştırma Tablo 4'te verilmiştir. Elektrolizin polimerlerin geri kazanımında kullanılmasının pratik olmadığını fakat asidifikasyonun özellikle de PEI ve PDADMAC'ın geri kazanımında iyi olduğunu raporlamıştır.

Tablo 4: Polimer geri kazanımından kullanılan yöntemler ve karşılaştırmaları (Juang & Chiou, 2000)

Polimer	Rejenerasyon Metodu	R_{TOC}^*	R_{Mg}	R_{Cu}	R_{Zn}
PDADMAC	Elektroliz**	0.99	0.18	0.05	0.02
PEI	Elektroliz	0.65	0.14	0.30	0.27
Kitosan	Elektroliz	0.70	0.50	0.52	0.26
PDADMAC	Asidifikasyon (pH 2.0)	0.99	0.17	0.19	0.06
	Asidifikasyon (pH 1.5)	0.99	0.18	0.18	0.09
	Asidifikasyon (pH 1.0)	0.99	0.22	0.20	0.04
PEI	Asidifikasyon (pH 2.0)	0.88	0.22	0.09	0.18
	Asidifikasyon (pH 1.5)	0.85	0.24	0.11	0.20
	Asidifikasyon (pH 1.0)	0.83	0.29	0.14	0.22
Kitosan	Asidifikasyon (pH 2.0)	0.81	0.51	0.40	0.06
	Asidifikasyon (pH 1.5)	0.81	0.51	0.41	0.07
	Asidifikasyon (pH 1.0)	0.80	0.53	0.52	0.15

* R_{TOC} : TOK ile hesaplanan polimer reddetme oranı

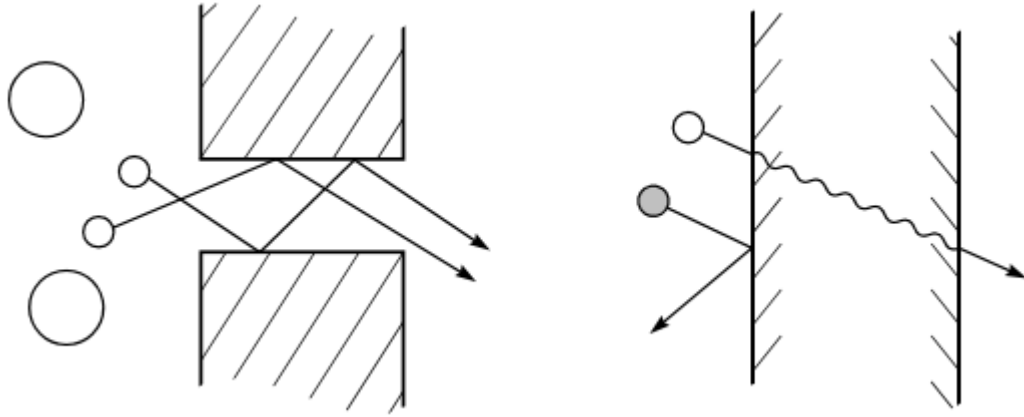
**Elektroliz 50 V, 1 A, 15 dk süreyle yapılmıştır. 50 x 50 x 1,5 mm'lik paslanmaz çelik anot ve katot kullanılmıştır.

3. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

3.1. Membran Proseslerin Esasları

Membran en basit şekliyle iki fazı birbirinden ayıran bir bariyerdir. Seçici bir şekilde bileşenlerin süzülme hareketini sınırlar (Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). Membranlar üzerine sistematik çalışmalar, Abbe Nolet'in bir diyaframdan suyun süzülmesi için "osmoz" terimini kullandığı 1748 yılına kadar gitmektedir. 19 ve 20. yüzyılın başlarına kadar endüstriyel bir uygulama alanı olmasa da laboratuvar ortamında fiziksel ve kimyasal teorilerin geliştirilmesinde bir araç olarak kullanılmıştır. 1900'lerin başında porlu nitroselüloz membranlar üretilmeye başlanmış ve 1930'larda mikroporlu kolodyum membranlar ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci Dünya Savaşı'nın sonlarına doğru içme suyunun test edilmesinde kullanılmıştır. 1960'lardan sonra modern membranların geliştirilmesi başlamış ve Loeb-Sourirajan tekniği ile hazırlanan hatasız, yüksek akılı, anizotropik ters osmoz membranları üretilmiştir. Bu proses ile daha öncesinde üretilen membranlardan 10 kat daha fazla akıya sahip olmakla beraber deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında kullanılabilecek bir metot olarak görülmeye başlanmıştır. 1980'lerde ara yüzey polimerizasyonu, çok katmanlı kompozit döküm ve kaplama gibi Loeb-Sauririjan tekniğinin geliştirilmesi ile ortaya çıkmış yöntemlerle yüksek performanslı membranlar üretilmeye başlanmıştır. Bu proseslerle kalınlığı 0,1 μm 'nin altında membranlar üretilmekte ve bu membranların spiral sarım, tabaka çerçeve, hollow-fiber vb. modüller halinde çok büyük yüzey alanlı paketler haline getirilmektedir. Günümüzde bu teknoloji efektif olmaları, yüksek verimlilikleri, küçük ayak izleri (alan gereksiniminin düşük olması), modüler yapıları ve temiz sistemler olmaları nedeniyle birçok endüstride kullanılmaktadır (Ahmad vd., 2020; Baker, 2004).

Bölümün başlarında bahsi geçen bileşenlerin süzülmesi olayı iki şekilde olabilir. Birincisi membran içerisindeki porlardan akış şeklindedir. Burada uygulanan basınç ile giriş fazı, yani besleme, membran üzerindeki boşluklardan süzülmemektedir. Bileşenler büyüklüklerine göre bu porlardan geçebilmekte veya geçememektedir. Geçen kısım, süzüntü olarak adlandırılmakta ve membranda tutulan kısma konsantrasyon denilmektedir. Diğer modelde ise solüsyon difüzyonu şeklindedir ki burada bileşikler membran materyali içerisinde çözünür ve konsantrasyon gradyanı boyunca membran matrisinde difüze olarak membrandan geçmektedir (Baker, 2004).

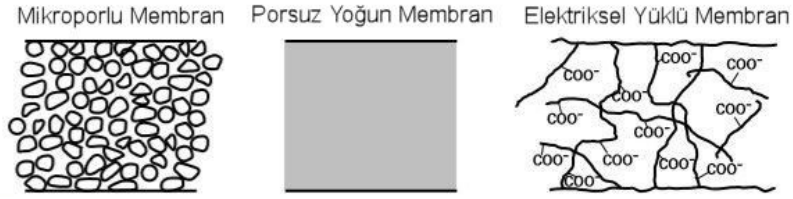


Şekil 4: Porlu ve porsuz-yoğun membranlarda bileşenlerin süzülmesi (Baker, 2004)

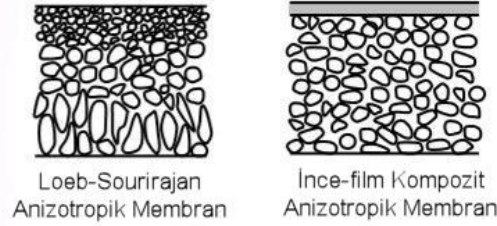
3.2. Membran Kompozisyonu ve Kullanılan Materyaller

Membran temelinde izotropik ve anizotropik olarak sınıflandırılabilir. İzotropik membranlar uniform bir kompozisyon ve fiziksel yapıya sahiptirler. Genellikle mikroporlu yapıda olmakla beraber (mikrofiltrasyon ve bazı ultrafiltrasyon membranları) porsuz-yoğun membranlar (ters osmoz, gaz ayırma ve pervaporasyon membranları) ve elektriksel olarak yüklü membranlar da izotropiktir. Anizotropik membranlar ise uniform olmayan bir yapıya sahiptirler. Genellikle farklı yapı ve kompozisyona sahip katmanlardan oluşurlar. Bu katmanlar, ince ve yüksek selektiviteye sahip bir yüzey ve buna destek oluşturmak üzere daha kalın ve yüksek geçirgenliği sahip bir destek katmanı şeklindedir. Bunun dışında Loeb-Saurirajan tekniği ile dökülmüş kompozit membranlar da anizotropiktir. (Baker, 2004; Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020).

İzotropik Membranlar



Anizotropik Membranlar



Şekil 5: Kompozisyonlarına göre membran çeşitleri (Baker, 2004)

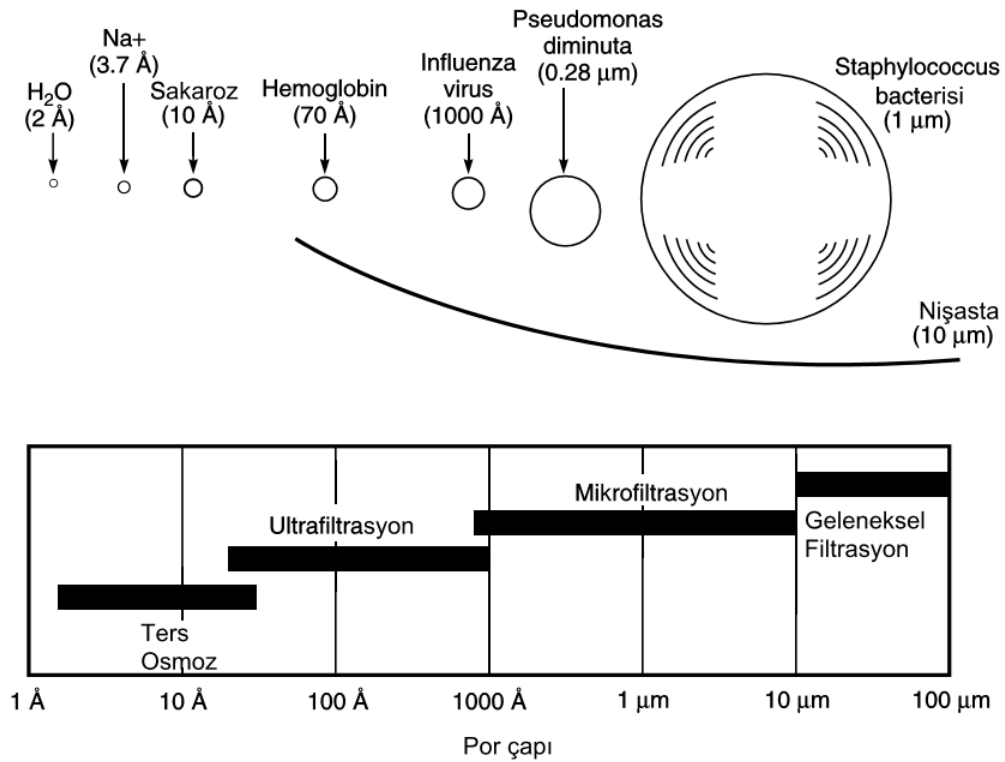
Bir diğer sınıflandırma ise membran materyaline göredir. Sentetik organik polimerlerden üretilen organik membranlar günümüzde büyük ölçüde piyasaya hakimdirler. Polietilen (PE), politetrafloroetilen (PTFE), selüloz asetat, polisülfon (PSf), poli(etersülfon) (PES), poli(vinilidin florür) (PVDF) vd. membran üretiminde sıklıkla kullanılan polimerlerdir. İnorganik membranlar ise seramik (alüminyum, titanyum veya silika oksitler), metal veya zeolitler gibi materyallerle üretilmektedirler. Kimyasal ve termal olarak oldukça stabildirler. Genellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Paladyum membranlar gibi yoğun-porsuz inorganik membranlar hidrojenin gaz karışımlarından ayrılmasında kullanılmaktadır (Baker, 2004; Mulder, 1996; Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020).

3.3. Basınçla İşletilen Membran Prosesleri

Fazların membrandan geçirilmesinde bir yürütücü kuvvetin bulunması gerekmektedir. Bu kuvvet termal fark (membran distilasyonu), konsantrasyon farkı (gaz ayrımı, pervaporasyon, diyaliz vb.), ileri osmoz gibi eşitlik tabanlı olabileceği gibi basınç farkı (MF, UF, NF ve TO) ve elektriksel fark (elektrodiyaliz, membran elektrolizi vb.) şeklinde de olabilmektedir. Atıksu arıtımında çok büyük oranda basınç ile işletilen membran sistemleri kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında basınçla işletilen membran

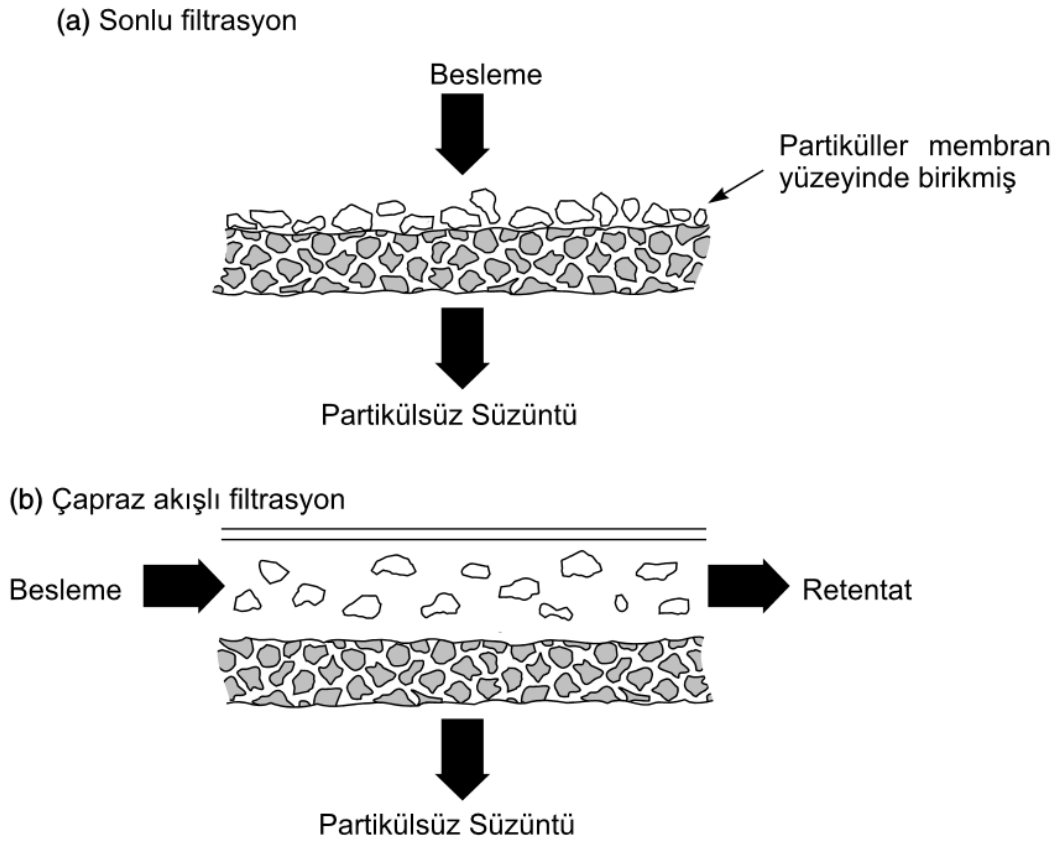
prosesleri kullanılacaktır. Bu nedenle sadece basınçla işletilen membran prosesleri ile ilgili bilgi verilmiştir.

Basınç ile işletilen membran proseslerinin temeli besleme akımına uygulanan itici kuvvet sonucunda çözeltinin membrandan geçmesini sağlamaktır. Bu basınç, laboratuvar ortamlarında inert bir gaz ile uygulanabileceği gibi endüstriyel uygulamalarda pompalarla oluşturulan bir hidrolik basınç şeklinde uygulanmaktadır. Dört temel basınçla işletilen membran prosesi vardır. Bunlar mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO)'dur. Bu prosesler arasındaki temel fark por boyutları ve dolayısıyla çözeltiyi geçirmek için gerekli olan basınç gereksinimidir. Basınçla işletilen membran proseslerinde farklı membran tipleri ile bu membran tiplerinin tutabildiği bileşenlerin bir şematik gösterimi Şekil 6'te verilmiştir.



Şekil 6: Basınçla işletilen membran proseslerinde kullanılan farklı membran tipleri (Baker, 2004)

Ayrıca basınçla işletilen membran prosesleri sonlu ve çapraz akışlı olmak üzere iki şekilde işletilebilir. Sonlu olarak işletildiğinde, besleme akımı membrana dik şekilde ilerler ve membrandan geçer. Bu işletme tipinde besleme solüsyonu içerisindeki membrandan geçemeyen tüm bileşikler membran üzerinde birikir ve bu nedenle tıkanma sorunu ile karşılaşılır. Çapraz akışlı işletimde ise besleme akımı membran yüzeyine paralel bir şekilde gönderilir. Membranın yüzey alanı boyunca besleme akımı ilerlemekte ve sistemde oluşturulan basınç ile bir kısmı membrandan geçmektedir. Bu esnada membran üzerinde bir kesme kuvveti uygulayacağı için membran üzerinde kirlilik birikmesini engellemekte ve tıkanma süresini geciktirmektedir. Gönderilen besleme solüsyonu membran yüzeyi boyunca sirküle edilmesi sırasında iki çıkış oluşmaktadır. Birincisi membrandan geçmeyen ve daha konsantre olan solüsyon ve membran geçerek bazı bileşiklerden arındırılmış süzüntü suyudur. Endüstriyel uygulamalarda çapraz akış ile çalıştırılan modüller ile membran ömürleri göreceli olarak aylar ve hatta yıllara kadar çıkabilir.



Şekil 7: Sonlu ve çapraz akışlı işletim şekillerinin şematik görünümü (Baker, 2004)

3.3.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, boyutları 0,05 ile 10 µm arasındaki süspanse partiküllerin ve emülsiyonların tutulduğu porlu bir membran tipidir. Mikrofiltrasyon membranlarının ilk büyük uygulama alanı selüloz asetatından üretilmiş membranlarla içme suyunun mikrobiyolojik analizi olmuştur. Günümüzde mikrofiltrasyon membranları ilaç endüstrisinde enjekte edilebilir ilaç çözeltileri üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyon partiküllerin giderilmesini sağlasa da asıl işlevi bakterileri gidermektir. Bira ve şarap üretiminde soğuk sterilizasyon adı altında uygulanmaktadır. Maya hücrelerinin ayrılmasını ve berrak bir ürün elde edilmesini sağlar. İçme suyu endüstrisinde mikrobiyal kontrol amacıyla kullanılır. Kanalizasyon atıksularının ön arıtılmasında kullanılmaktadır. Yağ-su emülsiyonlarının ayrımının yapıldığı endüstrilerde kullanılmaktadır (Baker, 2004; Mulder, 1996).

3.3.2. Ultrafiltrasyon

Mikrofiltrasyona göre daha küçük gözeneklere sahip porlu membranlara ultrafiltrasyon denilmektedir. Ortalama por büyüklükleri 10-1000 Å arasındadır. Bu membranlarla birlikte por boyutlarının belirlenmesi yerine molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) terimi kullanılmaktadır. Bu değer membran tarafından %90'ı tutulan küresel bir molekülün molekül ağırlığını ifade etmektedir. Ultrafiltrasyon membranlarının MWCO oranı 1000 Da ile 100 kDa arasında bir aralıkta değişmektedir. Bir membranın MWCO değerinin belirlenmesinde polidekstran, poli(etilen glikol) veya poli(vinil piroolidon) gibi suda çözünür polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerler lineer yapıda monomerlerde oluşmakta ve zincir uzunluğu ve dolayısıyla molekül ağırlıkları kolayca ayarlanabilmektedir. Bilinen bir molekül ağırlığına sahip bir polimerin membrandan geçip geçmediğinin belirlenmesi şeklinde membranın MWCO değeri belirlenir. Genellikle polimer bazlı olarak üretilseler de zirkonyum ve alüminyum oksit kullanılarak üretilmiş seramik membranlar da bazı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Genellikle 1-10 bar arasında çalışma basınçları vardır. Su ve atıksu arıtımına ek olarak süt ürünleri (süt, peynir altı proteini, bira, şarap vd. içecekler, konsantre içecek üretimi), yiyecek (patates nişastası ve proteinler), su-yağ emülsiyonlarının ayrımı, elektrostatik ve tekstil boyası ayrımı, farmakoloji (enzimler, antibiyotikler vd.) endüstrilerinde kullanılmaktadır (Baker, 2004; Mulder, 1996).

3.3.3. Nanofiltrasyon

İnorganik tuzların ve küçük molekül ağırlıklı organik moleküllerin ayrılmasında nanofiltrasyon kullanılmaktadır. 100-1000 Da MWCO değerlerine sahiptirler. Ters osmoz membranları ile ayılma kapasitesi bakımında oldukça benzer özelliklere sahip porlu membranlardır. Tek değerlikli tuzların tutulması konusunda ters osmoz daha iyi olsa da iki ve çok değerlikli iyonlarda denk bir verim elde edilebilir. Ters osmoz membranlarına kıyasla daha yüksek akı geçirimine ve daha az basınç gereksinimine sahiptirler. Çalışma basınçları 10-20 bar'dır. Nanofiltrasyon su geri kazanımı, geri kullanımı ve endüstri kaynaklı değerli maddelerin geri kazanımı amaçları ile atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca ters osmoz membranları su molekülleri haricinde neredeyse tüm safsızlıkları tutma eğiliminde olduğundan, özellikle geri kazanım, yeniden kullanım ve değerli madde geri kazanımının açısından NF daha uygundur. İçme suyu arıtımında nitrat, arsenik, flor, ağır metaller ve pestisit kalıntılarının giderilmesinde ve giderilirken de bazı insan sağlığına yararlı minerallerin korunmasında kullanılmaktadır. Kullanıldığı diğer endüstriler gıda, tekstil, yağ ve gres, madencilik, farmasötik, kağıt ve tabaklama endüstrileridir (Ahmad vd., 2022; Köker, 2016; Li vd., 2022).

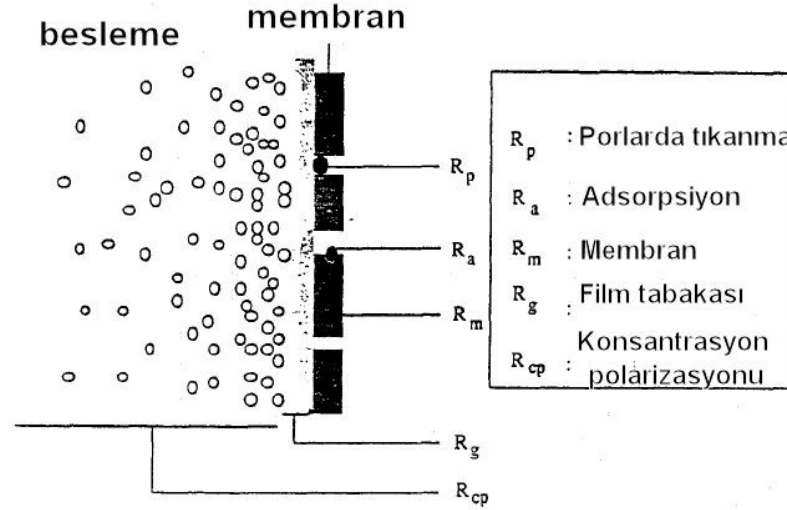
3.3.4. Ters Osmoz

Saf su ve tuzlu çözeltisini ayıran seçici bir membranın, ki bu membranın suyu geçirdiği fakat tuzu mümkün olduğunca geçirmediği varsayılır, içerisinden geçen saf suyun tuzlu su tarafına geçerek konsantrasyonları eşitlemesine osmoz denmektedir. Bu durumda tuz konsantrasyonu daha yüksek tarafa, yeterli bir hidrolik basınç (osmotik basınçtan daha büyük) uygulandığında su molekülleri membrandan geçerek daha az yoğun tarafa ilerlemektedir. Bu işleme de ters osmoz denir. Ters osmoz inorganik tuzların ve glikoz, sakarız gibi çözülmüş organik maddelerin çözeltiden ayrılmasında kullanılır. Bu ayırma çözücünün safsızlaştırılması (süzüntü, ürün olarak kullanılır) veya çözeltinin konsantre edilmesi (burada besleme, ürün olarak kullanılır) şeklinde olabilir. TO, NF'ye oldukça benzemektedir. Sadece membranı oluşturan moleküllerin ağ yapısı daha büyük aralıklara sahiptir. Bu nedenle tek değerlikli iyonları (Na^+ , Cl^- , K^+ gibi) tutma konusunda çok daha iyidir. Çalışma basınçları 10-100 bar arasında olabilir. Membran materyali diğer membranlara göre daha fazla önem taşır. Membran materyalinin çözücüye (ki genellikle sudur) afinitesi mümkün olduğunca yüksek ve

özünen maddeye karşı düşük olmalıdır. TO, sıklıkla su saflaştırmada kullanılmaktadır. Deniz suyu veya acı su gibi tuzlu suların tuzsuzlaştırılması kullanılır. Bir diğerk kullanım şekli ise ultrasaf su üretimidir. Ayrıca gıda endüstrisinde konsantre kahve, şeker veya protein eldesinde, galvanik endüstrisinde atık akımının konsantre edilmesinde kullanılmaktadır (Mulder, 1996; Najid vd., 2022).

3.4. Tıkanma Mekanizması

Membran performansını etkileyen en önemli faktör membranın tıkanmasıdır. Herhangi bir tıkanma olmaksızın, membrandan geçen faza sadece membranın kendi direnci etki eder. Fakat membran üzerinde biriken kolloidal ve makromoleküler materyaller membranın tıkanmasına neden olmaktadır. Bu durumun sonucunda bileşiklerin transferine karşı ek bir direnç oluşmaktadır. Bakir membranın su akısı, filtrasyonu işlemi sırasında membran yüzeyinde artan kirletici konsantrasyonu (polarizasyon) nedeniyle azalır. Tabii ki membran tıkanmasında tek faktör konsantrasyon polarizasyonu değildir. Porların tıkanması, adsorpsiyon, film/kek tabakası oluşumu diğerk tıkanma şekilleridir ve konsantrasyon polarizasyonu ile birlikte tamamı tıkanma özelliklerine etki eder. Konsantrasyon polarizasyonu çok artması sorucunda membran yüzeyinde bir film tabakası oluşabilir. Porlu membranlarda, por boyutlarından biraz daha fazla çapa sahip partiküller por girişlerini tıkayabilir. Veya porların mükemmel homojenlikte olmaması nedeniyle por içerisindeki hareket sırasında tıkanma gerçekleşebilir. Porlardan geçebilen bileşiklerin, süzölme sırasında por çeperlerine adsorpsiyonu da gerçekleşebilir. Tıkanma membranın akı-zaman değişiminin izlenmesi ile belirlenir (Baker, 2004; Mulder, 1996).



Şekil 8: Membranda gerçekleşen tıkanma türlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1996)

Tıkanma kolloidal tıkanma, organik tıkanma, biyo-tıkanma ve scaling şeklinde olabilir. Bunlardan bazıları geri çevrilebilir tıkanmadır ve kimyasal veya fiziksel temizleme ile eski performansına döndürülebilir; organik tıkanma ve biyo-tıkanma ise fiziksel temizleme ile giderilemez ve kimyasal temizleme ile ise çok az geri çevrilebilir. Kolloidal tıkanma por tıkanması, kek oluşumu ve konsantrasyon polarizasyonu şeklinde gerçekleşir. pH, kolloidleri ve membranın üzerindeki yükleri etkilediğinden önemlidir. İyonik kuvvetin artması ile oluşan çökelekler ve jel formasyonu akı miktarını azaltabilir. Scaling ise süzöntü içerisindeki inorganik tuzların çözünebileceği maksimum konsantrasyonlara ulaşması ve özellikle NF ve TO membranları üzerinde veya içerisinde kristalize yapılar oluşturarak tıkanmaya neden olmasıdır. Kek oluşumu şeklinde veya por içlerinde gerçekleşebilir. Bu kirlenme şeklinde zeta potansiyelini etkilediği için pH önemli bir faktördür. pH'ı düşürmek pozitif zeta potansiyeline neden olmakta ve tuz reddedilme oranını arttırmaktadır. Organik tıkanmanın nedenleri arasında proteinler, şeker, anyonik polimerler; bakteri, alg, virüs ve bitkilerin çürümesi ile ortaya çıkan doğal organik maddeler vb. bulunmaktadır. Bunlar porların içlerine tutunarak por tıkanmasına ve membran üzerinde jel tabakası oluşmasına neden olmaktadır. Düşük pH'larda organik maddelerin karboksil gruplarının protonlanması ve makromoleküler yükün azalması ile daha fazla kek oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca membran yüzey özelliklerinin de etkisi vardır. Hidrofobik membranlar, hidrofilik olanlara göre daha çabuk organik

tıkanmadan etkilenmektedir. Biyo-tıkanma ise organik tıkanma ile neredeyse aynı özellikleri göstermektedir. Sadece membran yüzeyinde ve içerisinde bakterilerin çoğalması görülmektedir. Çoğalan bakteri, membran yüzeyi üzerinde bir biyofilm tabakası oluşturur. Membranın geçirgenliği azalır. Arıtılacak su ve atıksuyun özellikleri ile içerisinde bulunması muhtemel bakteri türlerine göre tıkanma şekli değişebilir. Genellikle 40°C’de birçok bakterinin çoğalması için uygun sıcaklıktır (Najid vd., 2022).

3.5. Membranların Temizlenmesi

Membran yüzeyinde biriken tabakanın temizlenmesi için birçok yol bulunmaktadır. İlk yaklaşım geri yıkamadır. Membran yüzeyini bozmayacak şekilde verilecek bir ultra saf su akımı ile fiziksel olarak temizleme yapılır. Bu yıkama işleminde çapraz akışlı sistemlerdeki gibi membran yüzeyine paralel ileri akışlı veya tersine akışlı yıkama olabileceği gibi, membrandaki süzülme doğrultusuna ters bir şekilde akım verilerek de yapılabilir. Bunun dışında kirletici karakterine uygun bir temizleme solüsyonunu membran modüllerinde 1-2 saat sirküle etmek sıklıkla uygulanan bir yöntemdir ve bu işleme kimyasal yıkama denilir. Eklenen kimyasal membran yüzeyi ile kirletici arasındaki adezyon kuvvetini azaltır ve membrana zarar vermeden ayrılmasını sağlar. Örneğin organik polimer kolloidlerini veya jelleşebilen materyalleri temizlemede alkali çözeltiler ve sıcak deterjan çözeltileri kullanılabilir. Protein bazlı bir kirlilik olduğu durumlarda enzimatik deterjanlar kullanılabilir. Birçok besleme suyunda demir(III) tuzları bulunmaktadır ve bu tuzlar hava ile oksitlenir. Oksitlendiğinde suda çözünmez hale gelir ve membran üzerinde jel formu oluşturur. Bu ve benzeri durumlarda sitrik ve hidroklorik asit ile yıkama yapılabilir. Membran yıkanırken, membran materyali ve modülün karakteristiği göz önüne alınmalıdır. Örneğin spiral sarımlı bir membran geri yıkamadan kolaylıkla zarar görebilecekken, seramik bir tübiler membrana kolaylıkla geri yıkama yapılabilir. Membran modülleri kullanılmadığında kurumamasına özen gösterilmelidir. Genellikle formaldehit gibi bir bakteriyostat ile bakteri üremesini engelleyecek bir son yıkama yapılarak saklanmalıdır (Baker, 2004; Mulder, 1996; Najid vd., 2022).

4. DESTEKLENMİŞ MEMBRAN PROSESLERİ

4.1. PEUF

Polimerler

Fiziksel ve mekanik davranışları bakımından farklı olmalarına rağmen benzer karakteristik özellikler sergilemeleri ile diğer maddelerden ayrılan; birkaç taneden başlayıp milyonlarca moleküle kadar çıkabilen bileşiklere polimer denilmektedir. Polimer molekülleri, tekrarlanan temel birimler veya belli bir şekilde dizilmiş sıraların tekrarları şeklinde oluşmaktadır. Temel birim veya birimlere monomer; monomer zincirleri veya ağlarına polimer denilmektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, sahip olduğu tüm molekül türlerinin istatistiksel ortalaması olarak ifade edilmektedir (Groggins, 1980).

Büyük moleküler kompleksler iki farklı yolla meydana gelebilir. Bunlardan birincisi ikinci derece bağlar (van der Waals kuvvetleri gibi) yardımı ile küçük moleküllerin birlik kurmalarıdır. Diğer yol ise küçük moleküller arasında kuvvetli kimyasal reaksiyonların meydana gelmesidir. Küçük molekül ağırlıklarına sahip organik moleküllerin polimer oluşturmak üzere birbirlerine bağlanmaları; bu olayı oluşturan reaksiyonların türlerini, yapılarını ve bu reaksiyonlara girebilen moleküllerin tiplerinin neler olduğu gibi sınırsız olanakla gerçekleşmektedir. Polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösteren iki temel prensip vardır. İlki bir molekülün polimer oluşturma gereksinimi anlamına gelen polifonksiyonalite kavramıdır; ikincisi ise tüm polimerizasyon reaksiyonlarının iki farklı tipte olduğu katılma ve kondenzasyon polimerizasyondur. Bu iki prensip ile var olan molekül grupları arasından istenilenlerin seçilmesi ve iki tip reaksiyondan biri ile makromolekülü oluşturmak mümkündür. Reaksiyon sırasında iki veya daha fazla reaktif grup bulunacak olursa polifonksiyonel adı verilir. Monofonksiyonel bir noktadan, bifonksiyonel iki noktadan, polifonksiyonel birçok noktadan reaksiyon verebilir. Hidroksi veya amino asitler, -aminler veya -asitler örnek olarak verilebilir. Bu moleküller birbirleri ile bağ yapabilirler. Her molekülde bunların iki veya daha fazlası olduğu için reaksiyon iki veya daha fazla doğrultuda ilerleyerek lineer veya üç boyutlu moleküller oluştururlar. Lineer olduklarında iki boyutta sonsuza kadar büyüyebilirler. Çözücü içerisinde çözünebilirler. Üç boyutlu ağ yapısındaki polimerler çözücülerini emebilir ve şişebilirler, jel oluşturabilirler; fakat çözünmezler (Groggins, 1980).

Çift bağı bir nötral veya düşük polar yapılı bir molekülün yapısını yüksek polariteye sahip hale getirmek de bifonksiyonallite oluşturulabilir. Bu yüksel polariteye sahip bir molekülün uygun reaksiyon şartlarında karışıma eklenmesi ile yapılır. Bu yüksek polariteli molekül çifte bağa sahip bir monomer molekülüne yakınlaştığında monomerin iki adet elektronunun yer değiştirmesi neden olur. Elektronların bulunduğu noktayı negatif yaparken, zıt yöndeki nokta pozitif olur. Polimer oluşumu sadece bütün üyelerin bifonksiyonel veya polifonksiyonel olup reaksiyon gerçekleştiğinde gerçekleşir. Örneğin gliserinin asetik asit ile vermiş olduğu reaksiyon polimer oluşumuna neden olmaz (Groggins, 1980).

Polimerizasyon farklı metotlar ile gerçekleştirilebilir. Bunlardan biri çözelti polimerizasyonudur. Bu şekilde sürekli ve hassas sıcaklık kontrolüne gerek kalmaksızın, monomerler bir solvent içerisinde çözülür ve polimerizasyon çözelti içerisinde gerçekleştirilir. Bu metotla oluşturulan polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları solventin tipine bağlıdır. Çünkü solventler bazı monomerler için zincir oluşturan ve bazıları için zincir kıran veya zincir transferi yapan tipte etkileri olabilir (Groggins, 1980).

Kovalent bağlarla bağlanmış moleküllerden oluşan polimerler elektriksel yük anlamında nötraldir. Bir sulu ortamda iyonize olabilen polimerlere ise polielektrolitler denilir. Doğal olarak bulunabildikleri gibi sentetik olarak da hazırlanabilirler. Sentetik katyonik polimerler asidik çözeltilerde, sentetik anyon polimerler anyonik çözeltilerde oluşturulurlar. Sulu çözelti içerisindeki Na iyonlarının da polielektrolitler üzerindeki etkisi önemlidir. Sodyum iyonları polimerik iyonla bağlı veya onun yakınında bulunurlar. Polimer bu haldeyken değişmemiş olarak, sarmal yapıda kalır. Fakat daha seyreltik çözeltilerde sodyum iyonları iyonize polimerden daha uzakta bulunur. Bu durumda polimer molekülü üzerindeki yükler birbirlerini iterler ve polimer zinciri açılmaya başlar. Bir diğer deyişle büyük yapı yok olmaya başlar. Çözelti viskozitesi artar. Diğer elektrolitlerin ortamda bulunması ile polimerin iyonlaşması engellenir ve yüksüz polimerler gibi davranmaya başlarlar (Groggins, 1980).

Bir diğer konu ise ortalama molekül ağırlığıdır. Polimer yapılı bir madde az veya çok oranda aynı kimyasal bileşimde fakat farklı uzunluklarda heterojen bir karışım halindedir. Bu nedenle bir polimerin ortalama molekül ağırlığı, ortamdaki tüm zincirlerin ortalamasını ifade etmektedir (Groggins, 1980).

PEUF

Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmakta olan membran filtrasyonu tekniklerinden biri olan UF'nin, potansiyelinin geliştirilmesi ile ortaya çıkan yöntemlerden biri polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF)'dur. Bu teknik geleneksel UF ile aynı temellere dayanmasına karşılık sulu ortamda bulunan daha küçük moleküler ağırlıklara sahip türlerin (ör. ağır metaller, çözünmüş organik bileşikler) tutulmasına olanak sağlamaktadır.

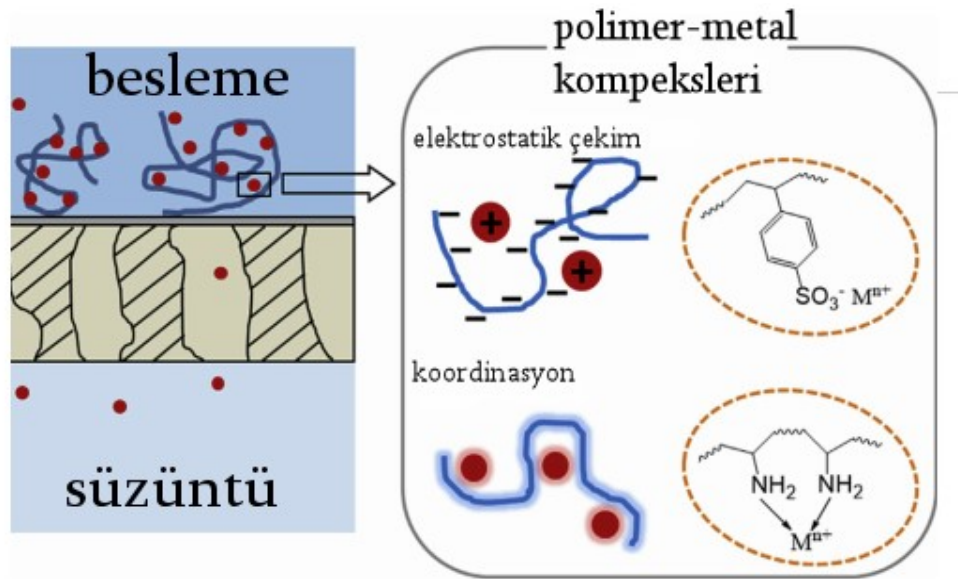
Temel mekanizma suda çözünür ve göreceli olarak büyük moleküler ağırlıklara sahip polimerlerin fonksiyonel gruplarının, çözünmüş haldeki küçük moleküle türlerle etkileşime girmesi ve bu sayede UF membranında tutulması şeklindedir. Molekül ağırlığı küçük bu bileşenlerin NF ve TO membranları ile tutulması da mümkündür. Fakat bu membran türlerinde membrandan geçen akı miktarı düşüktür ve ticari olarak belirlenen akı değerlerini yakalamak için uygulanması gereken basınç ve dolayısıyla enerji ve enerji maliyeti daha fazladır. Ayrıca tıkanma sorunu çok daha fazla olmaktadır (Crini vd., 2017; Huang & Feng, 2019).

Son yıllarda PEUF teknolojisine ciddi bir ilgi oluşmuş olsa da metodun ortaya çıkması 1960-1970'li yıllara kadar gitmektedir. Metal iyonlarını polişelatlaştırıcılar ile sulu çözeltiden ayırıp UF membranları ile ayrılması sağlanmış ve likit-faz polimer tabanlı tutma, polielektrolit ile geliştirilmiş ultrafiltrasyon gibi isimler verilmiştir. Günümüzde sıvı fazlı polimer destekli ayırım, polielektrolit ile geliştirilmiş ultrafiltrasyon, polimer destekli ultrafiltrasyonu, polimer yardımcı ultrafiltrasyon, polimer komplekslemeli ultrafiltrasyon gibi birçok isim almasına rağmen ayırma mekanizmasının temelleri açısından hepsi aynıdır. Çözünmüş haldeki küçük molekül makromolekül veya supramoleküllere bağlanır. Oluşan yapı sayesinde küçük molekül UF membranından geçemez (Crini vd., 2017; Huang & Feng, 2019).

Genel olarak polimerler ile metal iyonları arasında iki temel etkileşim söz konusudur: elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağları. Hidrojen bağları, van der Waals etkileşimi gibi zayıf etkileşimler ve topaklaşma sırasında hapsolme veya polimer tarafından sarmalanma gibi mekanizmalarla da gerçekleşebilir. Koordinasyon bağları, metal iyonlarının sulu çözelti içerisinde ligandlarla etkileşimine benzer. Kompleksin oluşumunda, boş yörüngeli metal iyonları elektron alıcısı olarak davranır

ve serbest elektron çiftli ligandlar ise elektron verici olarak hareket eder. Böylece bir koordinasyon kovalent bağı oluşur. Polimer-metal koordinasyonunda makromoleküler ligandlar genellikle multidentat, yani çok dişli veya bir tekil makromoleküle birden fazla metal iyonu bağlanmış haldedir. Fakat gerçekte mekanizma çok daha karmaşıktır. Polimerin üzerindeki farklı fonksiyonel grupların farklı etkileşimlere girmesi mümkündür (Huang & Feng, 2019; Verbych vd., 2006).

Ayrıca kimyasal koordinasyondan başka elektrostatik güçler de yüklü polielektrolitler ile metal iyonları arasında etkindir. Polielektrolitler ile metal iyonları arasındaki denge ve dağılımı tanımlayacak genel bir kural yoktur. Fakat bazı modeller açıklamaya çalışmaktadır. Örneğin bazı modeller uzak mesafeli elektrostatik etkileşim üzerinedir ki bu da ağır metal iyonlarının spesifik olmayan bir şekilde zıt yüklü polielektrolit zincirlerinin etkisinde olması şeklindedir. Metal iyonları, iyonik polimer zincirinin uzunluğu boyunca hareket etmektedir. Diğer taraftan yakın mesafeli etkileşimlerde, metal iyonları, iyonik polimerlerin üzerindeki spesifik alanlara bağlanmaktadır. İki katmanlı modele göre ise polielektrolit makromolekülüne yakın olan metal iyonları güçlü bir şekilde bağlıdır. Huang & Feng (2019)'den alınarak değiştirilmiş bir PEUF şematik gösterim Şekil 9'de verilmiştir. Ve çoğunlukla polimer üzerinde birden fazla fonksiyonel gruplar olduğundan, her iki koordinasyon ve elektrostatik etkileşim birlikte mevcuttur (Huang & Feng, 2019).



Şekil 9: PEUF'nin şematik gösterimi (Huang & Feng, 2019)

PEUF'nin temel ilkeleri, geleneksel UF'den farklı değildir. Sadece filtrasyonu öncesinde çözelti içerisine katılan polimerin metal iyonlarını tutması beklenir. Hem çapraz akışlı hem de sonlu operasyon modları kullanılabilir. Çözünmüş haldeki küçük molekülü kirleticilerin polimerler ile etkileşimi önem taşımaktadır ve bu etkileşime etkisi olan pH, sıcaklık ve solüsyondaki konsantrasyonları gibi faktörler PEUF performansını da ciddi şekilde etkilemektedir (Huang & Feng, 2019).

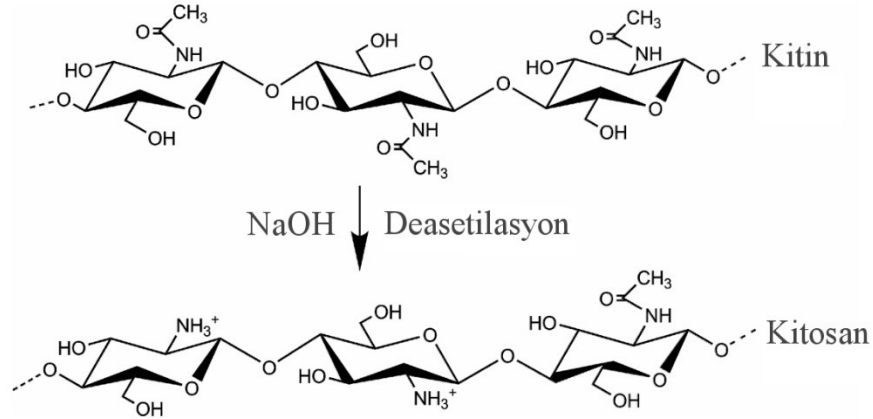
Solüsyon pH'ı metal komplekslerinin üzerinde muazzam bir etkisi bulunmaktadır bu nedenle PEUF prosesinde çok önemli bir parametredir. Protonlar, hidroksil anyonu grupları ve metal iyonları arasındaki polimere bağlanma rekabeti söz konusudur. Bu nedenle metal iyonları ile polimerik bağlanma yoluyla metal-polimer komplekslerinin oluşturulmasını sağlamak önem taşımaktadır. Örneğin pH 2'de metal reddedilmesinin düşüklüğü, protonların polimer üzerindeki uygun bölgelere adsorbe olarak metal ile rekabetini kazanması nedeniyle olabilir. Böylece bir yere bağlanamamış metal iyonları uygun gözeneklere sahip membrandan tutulamayabilir (Baharuddin vd., 2015).

Kitosan

Kitin, bir β (1→4) bağlantısı yoluyla 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glikozdan oluşan, özellikle kabukluların yapılarından bulunan, doğada bol miktarda bulunan uzun zincirli bir biyopolimerdir. Beyaz, sert, elastik olmayan, azotlu bir polisakkarittir ve kıyı bölgelerindeki yüzey kirliliğinin ana kaynaklarından biridir. Yapısı doğada en yaygın olarak bulunan polimer olan selüloza benzemekle beraber, içerdiği nitrojen oranı çok daha fazla (kitinde %6,89, selülozda %1,25) olması nedeniyle iyi bir şelatlama ajanıdır (Kumar, 2000).

Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin, kitosan olarak adlandırılır. Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) gruplarının amin ($-\text{NH}_2$) gruplarına dönüştürülmesi işlemidir. Deasetilasyon sonunda N-asetil-D-glukozamin grupları tamamen dönüştürülemez ancak sayıları D-glukozamin gruplarına göre azalır. Deasetilasyon derecesi, bu iki kopolimerin amino gruplarının sayısının, asetilamino gruplarının sayısına oranı olarak tanımlanır. Alkali şartlarda gerçekleştirilen deasetilasyon işlemi sonunda kitin; %60-100 deasetilasyon derecesine

sahip ve zincir üzerinde rastgele dağılmış asetilenmiş/deasetillenmiş ünitelerden oluşan kitosanı oluşturacaktır. Deasetilasyon derecesi (DD) polimerin molekül ağırlığını belirler. Kitosanın DD'si, %60-100 arasında değişmektedir ve buna karşılık olarak 5×10^4 - 2×10^6 Da molekül ağırlığı aralığında olabilmektedir. Kitin ve kitosanın kimyasal yapıları ve alkali şartlardaki deasetilasyon Şekil 10'de görülmektedir (Aljawish vd., 2015; Laaraibi vd., 2018; Onésippe & Lagerge, 2008).

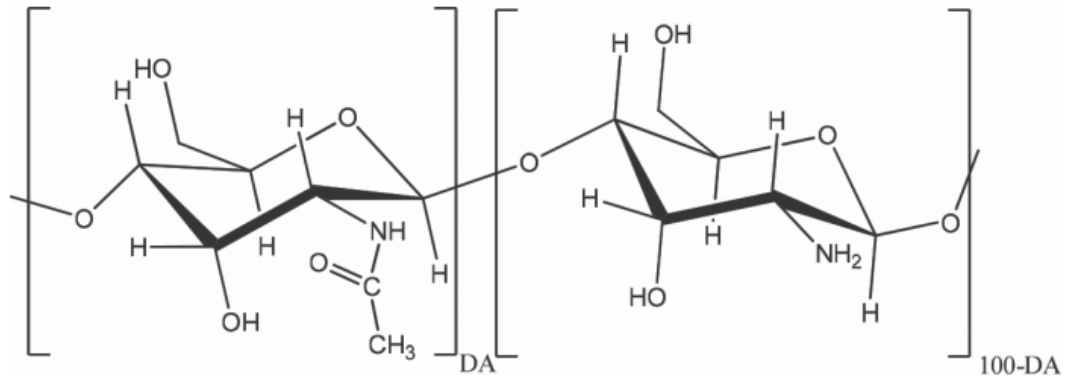


Şekil 10: Kitinin deasetilasyon ile kitosana dönüştürülmesi (Nilsen-Nygaard vd., 2015)

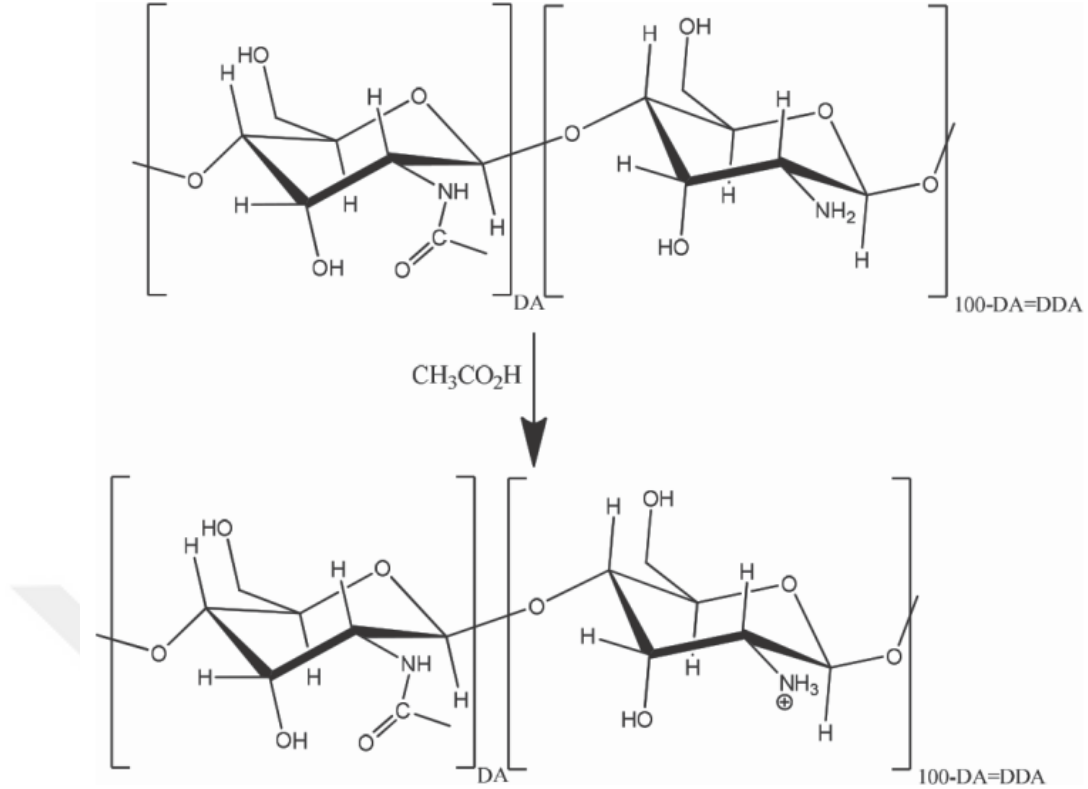
Kitosan birçok endüstride farklı potansiyel uygulama alanları bulunan katyonik bir polimeridir. Doğada selülozdan sonra en bol bulunan polimerdir. Çoğunlukla kabukluların dış iskeletinden ve mantar ve mayaların hücre duvarlarından ekstraksiyon ile elde edilir. Kitosan, kitinden elde edilen en önemli bileşiklerden biridir. Kozmetik, ilaç dağıtım sistemleri, yara iyileştirme, implantasyon, atıksu arıtımı, tarım, gıda, kâğıt endüstrisi ve gen terapi uygulamalarında yoğun olarak kullanılır (Juang & Chiou, 2000). Kousalya vd. (2010), özellikle amino gruplarının varlığı nedeniyle ağır metallerin sorpsiyonunda kullanılmasında yüksek potansiyeli bulunduğu literatürde bildirilmektedir. Kitosanın birçok farklı uygulama alanı bulunmaktadır. Örneğin kâğıt endüstrisinde ıslak dayanıklılığı katar veya ilaç endüstrisinde toksik olmaması ve jel formu nedeniyle etken maddenin taşınmasında kullanılabilir (Aljawish vd., 2015; Pardo-Castaño & Bolaños, 2019; Rinaudo vd., 1999, 2001).

Kitosan, birçok seyreltik mineral asitler içerisinde çözünabilir. Amino grupları protonlandığında lineer katyonik zincirler halinde bulunur (Kousalya vd., 2010;

Sunintaboon vd., 2012). Asidik ortamda polimer omurgasındaki amino gruplarının protonasyonu sonrasında kitosan katyonik polielektrolit olmaktadır (Luo & Wang, 2014). Kitosanın amino gruplarının pK_a değeri yaklaşık 6,5'tur. Bu da nötral solüsyonlarda önemli bir protonasyonun gerçekleştiği anlamına gelir. pH'ın düşmesi ve asetilasyon derecesinin artması ile protonasyon artar. Bu da kitosanı suda çözünür yapar ve negatif yüklü iyonlara ve yüzeylere bağlanma eğilimi göstermesini sağlar (*Chitosan - Wikipedia*). Pozitif yükü ve moleküler dizilimi kitosanı ilginç kılmaktadır. Laaraibi vd. (2018)'den alınan Şekil 11'de kitosanın kimyasal yapısı ki bu şekilde polimer zincirinin solundaki kısımda asetil grubunun ($-\text{CH}_3\text{CO}$) varlığı görülmektedir ve deasetilasyon oranı arttıkça zincirin sağında olduğu gibi amin ($-\text{NH}_2$) gruplarının sayısı artacaktır; Şekil 12'de asetik asit içerisinde kitosanın protonasyonu, Şekil 13 ve Şekil 14'de ise asidik solüsyon içerisindeki protonlanmış polimer omurgası ve protonlanmış polimerin görünüşü illüstre etmiştir. Görüldüğü gibi protonlanmış kitosan omurgasındaki NH_3^+ , polimeri pozitif yüklü yapmaktadır. Molekül ağırlığı azaldıkça pK_a , protonasyon sabiti 6,5'ten azalmaya başlamaktadır. Deasetilasyon derecesi azaldıkça pK_a artmaktadır.

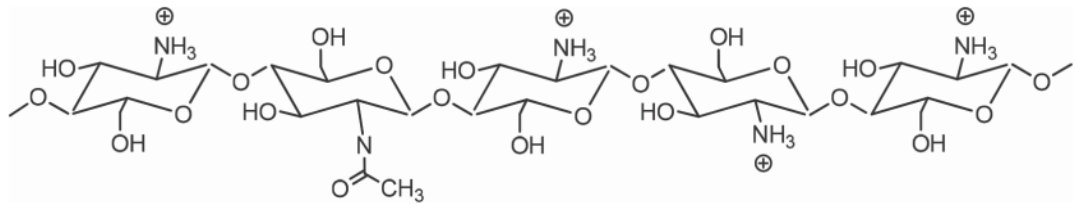


Şekil 11: Kitosanın kimyasal yapısı; polimer zincirinin solunda asetil grubu mevcutken, sağda deasetilasyon gerçekleşmiştir (Laaraibi vd., 2018)

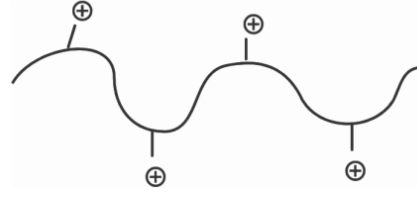


Şekil 12: Asetik asit içerisinde kitosanın protonasyonu (Laaraibi vd., 2018)

Kitosan iki farklı tipte reaktif gruba sahiptir. Bunlar deasetillenmiş ünitelerde C2’de üzerinde bulunan birincil amin grubu ve de asetillenmiş veya deasetillenmiş ünitelerdeki C3 ve C6 karbonları üzerindeki hidroksil gruplarıdır (Aljawish vd., 2015). Asidik ortamda veya kataliz olmaksızın reaksiyon amin grupları üzerinde gerçekleşir. Amin grupları Cd(II), As(III) ve Cr(VI) gibi metaller için adsorpsiyon alanı olarak bilinmektedir.

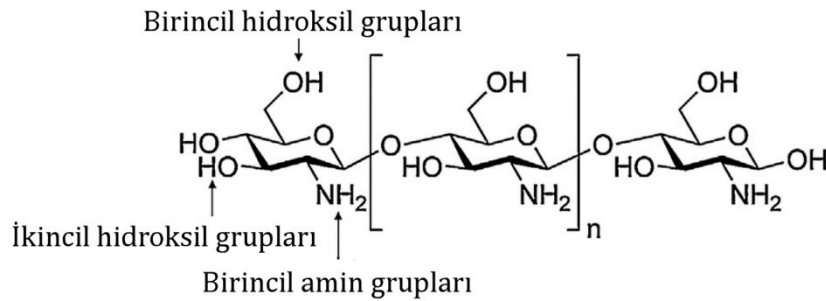


Şekil 13: Asidik solüsyon içerisindeki protonlanmış polimer omurgası (Laaraibi vd., 2018)



Şekil 14: Protonlanmış polimerin görünüşü (Laaraibi vd., 2018)

Çoğu polisakkarit asidik ortamda nötral veya negatif yüklüdür fakat kitosan belirli bir deasetilasyon derecesinin üzerindeyken, düşük pH'larda ($<6,5$) suda çözünür haldedirler ve protonlanmış amino grupları (pK_a değerleri 6,5'a eşittir) nedeniyle katyonik karakter gösterirler. Bu özellik nedeniyle negatif yüklü sentetik veya doğal polimerlerle elektrostatik kompleksler veya çok katmanlı yapılar oluşturmalarına olanak verir. Diğer taraftan pH arttıkça yüklerini kaybetme eğilimindedirler ve çözeltide çökmeye başlarlar. pH 6,3'ün üzerinde amino grupları deprotonasyona uğramaya başlamakta, kitosan yükünü kaybetmekte ve tamamen çözünmeyen bir hale gelmektedir. Sonuç olarak yüksek kristalleşme eğilimi ve kitosan ile makromoleküller arasındaki hidrojen bağları kapasitesi nedeniyle sulu çözeltiler içerisindeki tamamen çözünmez ve organik çözücüler içinde düşük çözünür olmaktadır. Ayrıca amfifil gibi davranırlar. Sonuç olarak kitosanın seyreltik sulu çözeltilerde özellikleri moleküler ağırlığına ve deasetilasyon derecesine bağlıdır. Ayrıca çözeltinin pH ve iyonik kuvvetine de bağlıdır (Aljawish vd., 2015; Onesippe & Lagerge, 2008; Ren & Zhang, 2020).



Şekil 15: Kitosanın fonksiyonel grupları (Aljawish vd., 2015)

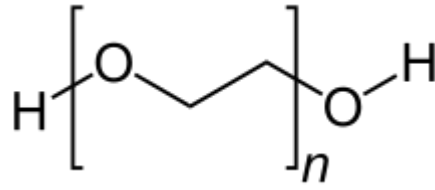
Kitosanın fonksiyonel grupları serbest amino grupları ve hidroksil gruplarından oluşmaktadır. Şekil 15’de C2’de birincil amin grupları, C6’da birincil hidroksil grupları ve C3’te ikincil hidroksil grupları görülmektedir. Kitosanın farklı amaçlarla kullanımında bu reaktif gruplar modifiye edilebilir veya cross-linking kimyasalları ile diğer polimerlerle karıştırılabilirler (Aljawish vd., 2015). Bu fonksiyonel gruplar metal iyonlarının bağlanıp şelatlamasını sağlamaktadır. Amin grupları elektrostatik, hidrojen bağı ve redüksiyon/şelatlama etkileşimleri ile Cr(VI) türlerini bağlamaktadır. Negatif yüklü Cr(VI) bileşiklerinin protonlanmış amin gruplarına adsorbe olması ile Cr(VI)’nin Cr(III)’e indirgenmesi de söz konusu olabilir. Hem amin grupları hem hidroksil grupları bu durumda etkilidir. Solüsyon düşük pH seviyelerindeyken protonasyona uğramış amin grupları ($-NH_3^+$) grupları halindedir. Güçlü elektrostatik çekim ile negatif yüklü Cr(VI) anyonları pozitif yüklenmiş amin gruplarına bağlanır. Yüksek redoks potansiyelleri ile de Cr(VI), Cr(III)’e indirgenir (Yu vd., 2021).

PEG

Polietilen glikol (PEG) biyolojik olarak ayrıştırılabilen bir polieter bileşiğidir. Kozmetik, seramik, farmasötik endüstrileri gibi birçok alanda kullanıma sahiptir. Moleküler ağırlıklarına göre polietilen oksit (PEO) veya polioksietilen (POE) olarak da adlandırılmaktadır (Cabanillas & Novak, 2021; Halabalová & Šimek, 2006).

PEG’ler, ilaç, kozmetik, farmasötik, gıda ürünlerinde kullanılan etilen oksitten üretilen hidrofilik polimerlerdir. PEG’ler PEGilasyon denilen bir metot ile ilaç etken maddelerine veya DNA’ya kovalent olarak bağlanıp molekül ağırlıklarını arttırarak bağlandıkları bileşiğin bozulmasını engeller ve hedeflenen vücut bölümüne taşınmasını sağlayabilmektedirler (Cabanillas & Novak, 2021).

PEG suda yüksek oranda çözünen, uçucu olmayan, yanıcı olmayan ve biyolojik açıdan parçalanabilir olan bir bileşiktir. Asit, baz ve yüksek sıcaklığa karşı dayanımı vardır. Düşük toksisiteye sahiptir, hidrofiliktir. Flokülasyon yetenekleri vardır (Halabalová & Šimek, 2006). Kimyasal formülü $[HO-(CH_2CH_2O)_n-H]$ şeklindedir ve yapısı Şekil 16’da verilmiştir.



Şekil 16: PEG polimerinin kimyasal yapısı

PEG polimerleri farklı zincir uzunluklarına ve dolayısıyla farklı molekül ağırlıklara sahip olabilirler. PEG terimi genellikle etilen oksit ünitelerinin sayısı veya PEG'in toplam molekül ağırlığı (g/mol) şeklinde gösterilir. Etilen oksidin molekül ağırlığı 44 g/mol'dür. PEG ürününün molekül ağırlığı sahip olduğu etilen oksit sayısı ile molekül ağırlığının çarpımı (+18,02 g/mol) şeklindedir. Molekül ağırlığı 200-35000 g/mol arasında değişkenlik göstermektedir. Genellikle molekül ağırlığı <400 g/mol olanlara, düşük molekül ağırlıklı PEG denmektedir ve çok daha az toksiktirler. Genellikle 20000 g/mol'ün altındaki molekül ağırlıklarına PEG, üstündekilere polietilen oksit (PEO) ismi verilmektedir (Cabanillas & Novak, 2021).

Cr(VI) ile PEG'in oluşturduğu kompleksler şu şekilde açıklanmaktadır: PEG moleküler zincirindeki oksijen atomları kolaylıkla protonlanabilir. Böylelikle asidik ortamda PEG molekülü $[\text{PEG} \cdot n\text{H}]^{n+}$ kationu olacak şekilde pozitif yüklü hale gelir. PEG molekülleri üzerindeki pozitif yüklü alanlar anyonik Cr(VI) türleri ile elektrostatik olarak etkileşir ve nötr iyon çiftlerini oluştururlar (Liu vd., 2016). Denklem şu şekildedir:



PEG geniş bir moleküler ağırlık aralığında bulunabilmektedir. Düşük moleküler ağırlıklı versiyonlarındaki toplam PEG molekülü sayısının, aynı konsantrasyondaki yüksek moleküler ağırlıklı versiyonuna göre daha fazladır. Bu da sulu çözeltideyken daha fazla hidroksil grubunun olacağı anlamına gelir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PEG'lerin zincirlerinin daha uzun ve katlanmış olabileceği ve yapısal engellere sahip olması nedeniyle daha az Cr(VI) anyonu difüzyonu gerçekleştirebileceği literatürde geçmektedir (Liu vd., 2016).

Düşük pH aralıklarında PEG'in polimer moleküllerinde aktif karboksil gruplarının varlığı bilinmektedir. Bu gruplar ana zincirleri üzerindeki yüksek düzeyde esnek C-C bağları nedeniyle tamamen ayrılmaları mümkün değildir. Polimer yapılarının bazı pH aralıklarında değişmesi metal iyonlarının reddedilmesi üzerine olumsuz etki yapmaktadır çünkü hidrojen bağı grupları polimerik moleküller ve membran yüzeyi arasında zayıf etkileşimler gösterir ve bu da PEUF işlemi sırasında reddetmeyi düşürebilmektedir (Baharuddin vd., 2015). Baharuddin vd. (2015) ayrıca modifiye edilmemiş PEG'in Cr(VI) iyonlarını gidermesinde, giderimin Cr(III)'e indirgemenin gerçekleştiğini ve bu nedenle çökelmediğini ve membran yüzeyinin tıkanması sorununun yaşanmadığını söylemektedir. Diğer taraftan Hassan vd. (2020) ise PEG'in Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgediğini ve aynı zamanda şelasyon yoluyla çok değerlikli metal iyonlarını tuttuğunu söylemektedir.

PEG ayrıca karışımlardaki bileşenler arasında güçlü etkileşimler istenmediği durumlarda ikinci bir polimer olarak kullanılabilir. Çünkü PEG esnek bir polimerdir ve karışımların mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirebilmektedir. Polimer çiftlerinin birçoğunun birbirleri ile uyumsuz olduğu bilinmektedir. Bu uyumsuzluk, polimer karışımlarının özelliklerini etkileyen bir ayrılmaya yol açar.

PEG katyonik polimerlerle, ki tipik olarak kitosan kullanılır, polimer üzerindeki fonksiyonel olarak reaktif amino grupları veya C6 pozisyonundaki hidroksil grupları aracılığıyla gerçekleştirilir (Malhotra vd., 2013).

Hem kitosan hem de PEG birçok ortak özelliğe sahip olduğundan, bu polimerlerin çözelti veya katı halde karışabilirliği kozmetik, farmasötik ve biyolojik formülasyonlar için faydalı olabilir. Kitosan ile PEG arasındaki karışım, dipol-dipol veya H-bağı gibi etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Kitosan omurgasındaki amin ile PEG'in hidroksil ve eterik oksijeni arasında bir etkileşimin meydana gelmesi ile oluşabilir. Bu etkileşim PEG'in molekül ağırlığı küçüldükçe (300 g/mol iken yüksek; 6000 g/mol iken düşüktür) ve sıcaklık arttıkça (25°C'de düşük; 45°C'de yüksektir) artmaktadır (Halabalová & Šimek, 2006).

4.2. MEUF

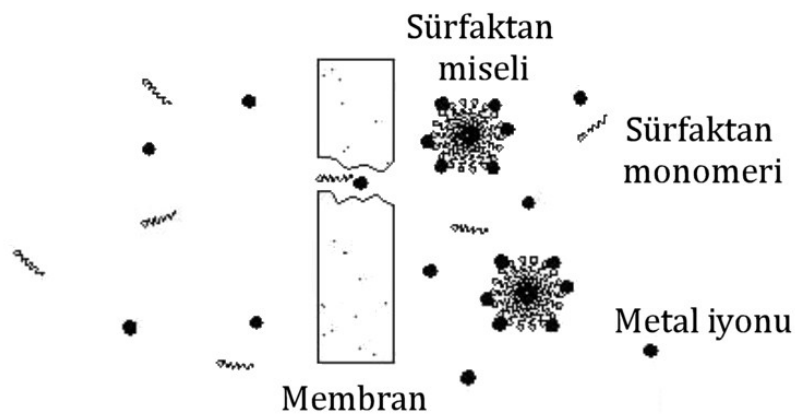
Sümfaktanlar spesifik amfifilik özelliklere sahip moleküler yapılardır ve kimyasal giderim proseslerinde, yağ üretim proseslerinde, fonksiyonel materyallerin

yüzeylerinin modifiye edilmesinde, membran filtrasyonu proseslerinde, katalizin desteklenmesinde, polar olmayan bileşiklerin çözdürülmesinde kullanılmaktadır. Sütfaktanların hem polar hem de nonpolar fonksiyonel grupları vardır. Polar yani hidrofilik gruplar genellikle iyonik kısım (ör. Sülfat, benzensülfonat, karboksilat, dörtlü amonyum tuzları) veya polietoksilat grupları gibi noniyonik kısımlardan oluşur. Polar olmayan yani hidrofobik kuyruk kısmı ise genellikle uzun zincirli (ör. 10-20 karbonlu) hidrokarbonlardan oluşur (Chen vd., 2020).

Amfifilik, yani hem hidrofobik hem hidrofilik yapıları nedeniyle sürfaktan molekülleri sıvılar içerisinde belirli bir seviyeye kadar çözünebilirler. Su-yağ veya su-hava gibi iki farklı faz arasında yayılarak arayüzey alanını arttırmaları ve arayüzey gerilimini düşürürler. Çözelti içerisinde konsantrasyonları arttıkça sıvının yüzey gerilimi düşer ve çözeltinin iletkenliği artar. Belirli bir sürfaktan konsantrasyonundan sonra yüzey gerilimindeki düşüş ve solüsyonunun iletkenliğindeki artış azalır. İşte bu konsantrasyon değerine *kritik misel konsantrasyonu* (critical micelle concentration, CMC) ismi verilir. Bu konsantrasyondan sonra solüsyon içerisinde nano boyutlu topaklanmalar oluşmaya başlamaktadır ve bu topaklara misel ismi verilmektedir. CMC noktasından sonra yüzey geriliminde önemsenmeyecek bir değişim olacaktır. Bu noktadan sonra sürfaktan molekülleri miseller oluşturmaya başlayacaktır. Sürfaktan ile ters yükte olan iyonlar da oluşmakta olan misel topaklarına eklenecektir ve dolayısıyla daha fazla da sürfaktan molekülü katılım yapacaktır. Böylelikle iletkenlik artacaktır. Termodinamik açıdan bakılırsa misel yumaklarının oluşmasının çöktürme işlemi sırasında oluşan formasyon ile benzer olduğu söylenebilir. CMC'nin üzerindeki konsantrasyonlarda kolloidal büyüklükte miseller oluşmuş olacaktır ve eklenen tüm yeni sürfaktanlar misel formun oluşumuna devam edecektir. Sulu çözeltilerde, hidrofobik kuyruk kısmı misel topaklarının ortasındaki organik bölgeyi, hidrofilik baş kısımları ise dış yüzeyi oluşturmaktadır. Diğer taraftan organik çözümler içerisinde misel formasyonu bunun tersi şeklindedir. Misellerin şekli, sürfaktan moleküllerinin yapısı, konsantrasyonu ve çözeltinin sıcaklığı ile iyonik kuvvetine ve hatta akım türüne göre farklılık gösterebilmektedir. Genellikle küresel olmakla beraber, eliptik, silindirik küre şeklinde veya çok katmanlı da olabilmektedirler. Tipik bir misel küresinde 10-100 sürfaktan molekülü bulunmaktadır ve birkaç nanometrelik çap uzunluğuna sahiptirler. Eğer ki miseller iyonik sürfaktanlardan oluşuyor ise nano boyutta birer iyon değiştirici gibi hareket etmektedirler; yüzeylerinde hidrofilik iyonik

baş grupları ve hidrofobik merkezlere sahiptirler. Ters yüklü iyonlar iyonik yüzey ile elektrostatik etkileşime girerek iyon çifti oluştururlar (Chen vd., 2020; Staszak vd., 2012; Taylor vd., 2007).

UF membranlarının sürfaktan miselleri ile birlikte kullanılmasına *misel destekli ultrafiltrasyon* (micellar enhanced ultrafiltration, MEUF) denmektedir. MEUF uygulamaları ilk kez 1980'li yıllarda ortaya çıkmıştır. Özellikle insan aktiviteleri ve endüstriyel gelişim ile birlikte nitrat, fosfat gibi inorganik nutrientlerin, kromat ve arsenat gibi ağır metal türlerini ve de florit gibi anyonların giderilmesinde ve kaynakların geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Basit bir sürfaktan miselinin metal iyonlarını tuttuğu ve membrandan geçmeden kaldığı bir şematik gösterim Şekil 17'de verilmiştir. Bu yöntemin temelinde membran por boyutlarından daha küçük iyonik kirleticilerin, por boyutlarından daha büyük misel topaklarının oluşturulması ve bu misellere kirleticilerin bağlanması ile porlardan geçememesi vardır. Standart UF membranların por boyutları moleküler ve elemental iyonları ve diğer düşük moleküler ağırlıklara sahip organik bileşikleri tutma konusunda yeterli değildir. Fakat uygun bir por boyutuna veya MWCO'ya sahip bir UF membranı ile misellerde tutunabilmiş tüm bu kirlilikler ve miselin organik uçlarının olduğu merkez kısmında çözülebilen tüm doğal organik maddeler tutulabilmektedir (Chen vd., 2020).



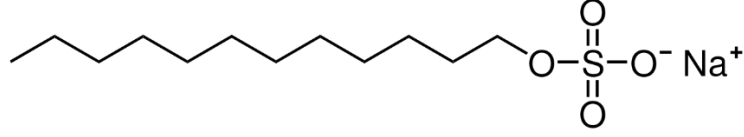
Şekil 17: Misel destekli ultrafiltrasyonun temeli (Zhang vd., 2009)

UF membranının süzöntüsü misellerin varlığında azalmaktadır. Fakat daha ileri membran türleriyle, örneğin ters osmoz membranları ile kıyaslandığında çok daha az basınç gereksinimi ve dolayısı ile enerji gereksinimi söz konusudur. MEUF daha düşük basınçlarda daha fazla akı miktarı ve göreceli olarak yüksek performans sunmaktadır. Diğer taraftan bu teknolojinin zayıf yönleri de bulunmaktadır. Sürfaktan monomerlerinin sürekli olarak kaybı söz konusudur. Sıvı ortamlarda misel topakları sürekli bir denge halindedir ve bu denge CMC'nin üzerinde tutulan sürfaktan konsantrasyonu ile sağlanır. Fakat misel oluşturmamış sürfaktan monomerlerinin membran porlarından geçerek bir başka kirlilik oluşturması veya porları tıkaması da mümkündür. Ayrıca UF membranından geçip süzöntüye karışan topaklaşmamış sürfaktan molekülleri ikincil bir kirliliğe sebep olmaktadır.

Uygun MWCO oranına sahip membranların kullanılması sürfaktan misellerinin ve kirleticilerin sudan ayrılmasında önemlidir. Uygun membran MWCO oranının seçimi, kullanılan sürfaktanın oluşturduğu misel büyüklükleri ile ilgilidir. Genellikle MEUF uygulamalarında 3-10 kDa'lık membranlar kullanılmaktadır. Daha büyük MWCO oranına sahip membranların kullanılması, sürfaktan misellerinin porlara nüfus etmesi, tıkaması, membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonu fenomeni sebebiyle bir jel tabakasının oluşması veya kek tabakası oluşması gibi sorunları doğurabilmektedir. Bu da membranın tıkanmasına neden olmakta, akıyı düşürmekte ve daha fazla basınç ve temizleme gereksinimine neden olmaktadır (Yaqub & Lee, 2020).

SDS

Bu tez çalışmasında sürfaktan olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılacaktır. Uzun zincirli birincil alkil sülfatlarının tuzları arasında, sodyum dodesil sülfat çok önemli bir sürfaktandır ve hem temizlik ajanı olarak hem de araştırma/geliştirme çalışmalarında çok sık kullanılmaktadır. CMC değeri 0,4-18 mM arasında değişmektedir (Mitsionis & Vaimakis, 2012). Sodyum lauril sülfat (SLS) olarak da adlandırılabilir. Molekül ağırlığı 288,5 g/mol'dür. Moleküler formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ 'dır. Kimyasal şekli Şekil 18'de verilmiştir. 12 karbonlu bir zincirin bağlandığı bir sülfat grubu şeklindedir. Direkt olarak deriye temasında veya içildiğinde kanserojen değildir. Fakat deri ile uzun süreli temasında tahrişe neden olabilir (Niraula vd., 2014).



Şekil 18: SDS'nin kimyasal yapısı

Bir anyonik sürfaktan olan SDS yardımıyla ultrafiltrasyon (UF) membranından metal iyonlarının giderildiği bilinmektedir. Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cr^{3+} gibi katyonları sudan ayırmak için kullanılmaktadır (Juang vd., 2003). Cr(VI) giderme konusunda ise Das (2004) belirtmektedir ki Cr(VI) türlerinin misel yüzeylerine (yani stern tabakasına) bağlanması konusunda dikkat edilmesi gereken bir durum söz konusudur. Sulu asidik ortamlarda herhangi bir sürfaktan olmadan, baskın Cr(VI) türü HCrO_4^- dir ve hidrojen kromat, dikromat ile denge durumundadır. pH düştükçe;



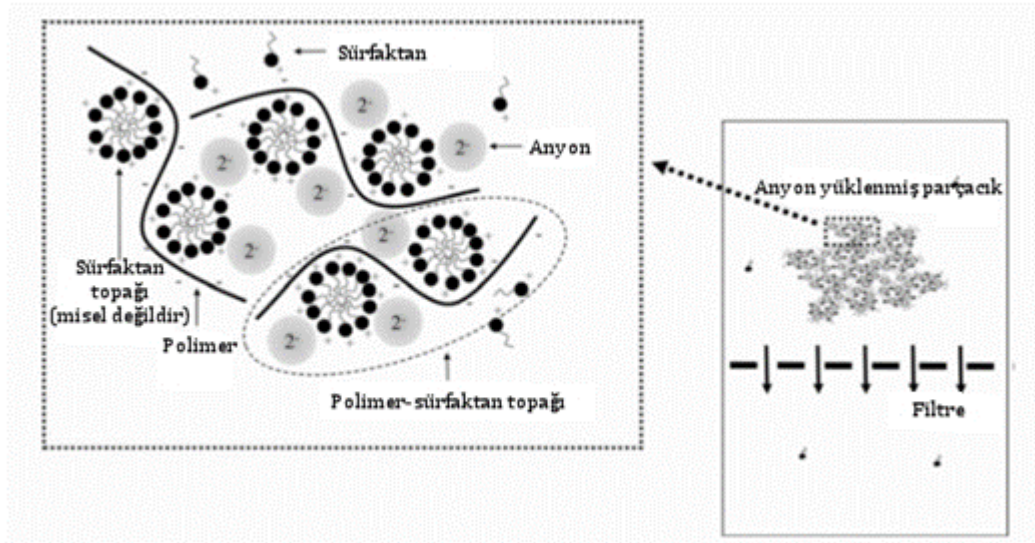
Denklemince denge sağ tarafa doğru gerçekleşir. HCrO_4^- gibi anyonik türlerin, SDS ile olduğu gibi anyonik yüzeyli misellere bağlanması elektrostatik itme nedeniyle verimli değildir. Fakat nötr olan H_2CrO_4 için misel yüzeyine bağlanmak iyon-dipol etkileşimi ve hidrojen bağı yoluyla mümkündür. Böylece asidik koşullarda SDS'nin anyonik yüzeyine Cr(VI)'nin bağlanması gerçekleşebilir.

4.3. Polimer-Sürfaktan Kompleksleri

Sürfaktanların bir diğer özelliği ise ters yüklü polielektrolitlerle sürfaktan-polielektrolit kompleksleri oluşturmalarıdır. Bu kompleksler CMC'den daha düşük spesifik bir *kritik topaklaşma konsantrasyonu* (CAC) aşıldığında oluşmaya başlar. Bu kompleksler nano/mikro partiküller, hidrojel topakları veya katmanlı filmler şeklinde üretilir (Luo & Wang, 2014). Bu kompleksler bir çeşit polimerizasyon şeklinde de oluşabilir. Monomer kendisi için çözücü olan bir sıvıda çözülür. Çözücü içerisinde bir sürfaktan bulunmaktadır. Sürfaktan molekülleri misel tabakaları oluşturmaya başlar ve birbirlerine paralel olarak sıralanırlar. Bu durumda misel üzerindeki hidrofobik uçlar bir çift tabaka oluşturur ve su moleküllerinden oluşan bölgeler ile birbirlerinden ayrılmasına neden olur. Polimer çevresi iyonize olmuş sürfaktan tabakası ile sarılmış olur. Bir diğer yol ise polimerizasyon misellerin içerisinde başlaması ve zincir

büyümesi miselin taşıyamayacağı bir boyuta ulaşıncaya kadar devam etmesidir (Das & Pal, 2016; Dutta vd., 2002; Groggins, 1980; Heydari vd., 2019).

Oluşturulan polimer-süpfaktan komplekslerinin UF'ye entegre edilmesi ile yeni bir giderim prosesi oluşturulmuştur. Bu proste çok daha büyük por boyutlu membranların kullanımı mümkün olmaktadır. Bunun nedeni, oluşan polimer topaklarının süpfaktanlar sayesinde daha da büyümesidir. Ayrıca topakların oluşması için gereken konsantrasyon büyük ölçüde azalmakta ve bunun için harcanan malzeme maliyeti düşmektedir. Ve sonuç olarak işletme maliyeti azalmakta, giderim verimi yükselmekte ve kararlılık artmaktadır. Proste genellikle zıt yüklü polimer ve süpfaktanlar kullanılmaktadır. Polimer ve süpfaktan kompleksleri elektrostatik etkileşimlerle bir arada kalmaktadır. Sulu çözelti içerisindeki ağır metal anyonlarının polimer-süpfaktan kompleksleri ile membranda tutulması ile ilgili şematik bir görsel Şekil 19'de verilmiştir (Chen vd., 2020).



Şekil 19: Ağır metal anyonlarının polimer-süpfaktan kompleksleri ile filtreden tutulması (Chen vd., 2020)

Süpfaktanlar ile polimerleri aynı solüsyonda toplamak, topaklaşma davranışını daha kompleks hale getirmektedir. Normalde süpfaktanlar, konsantrasyonları kritik bir değerin üzerine çıktıklarında miseller oluşturmaya başlamaktadır. Fakat polimer-

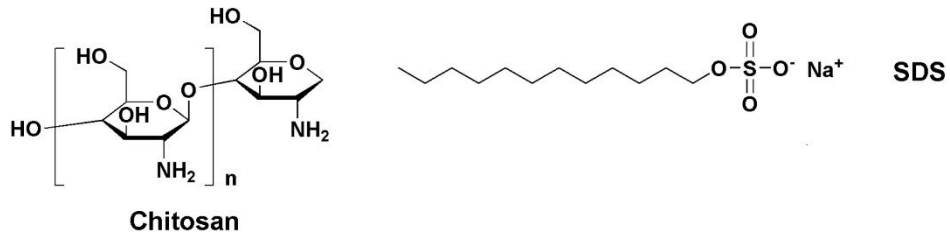
süpfaktan karışımlarında karakteristik özelliklerde farklılıklar ortaya çıkabilmektedir. Aralarındaki etkileşimin kuvvetine bağılı olarak (ki özellikle ters yüklü süpfaktan ve polimerlerin) CMC'nin altındaki konsantrasyonlarda farklı etkileşimler gerçekleşmektedir. Chiappisi & Gradzielski (2015) bunu şu şekilde açıklamıştır:

Düşük süpfaktan konsantrasyonunda süpfaktan molekülleri monomerler halinde çözünmüştür. Artan konsantrasyona karşı yüzey gerilimi düşmektedir. Orta seviyede süpfaktan konsantrasyonlarında polimerlerin etrafında lokal olarak süpfaktan konsantrasyonları birikmeye başlamaktadır. İlk oluşan misel benzeri topaklaşmalar polimer zincirlerine bağlanmaya başlamaktadır. Polimer etkileşimli miselizasyonun başladığı süpfaktan konsantrasyonuna kritik topaklaşma konsantrasyonu (critical aggregation concentration, CAC) denilmektedir. CAC noktasından sonra eklenecek süpfaktan yüzey gerilimine daha az etki edecektir ve supramoleküler komplekslerinin oluşmasını sağlayacaktır. Bu noktada dikkat edilmelidir ki iletkenlikteki artış veya yüzey gerilimindeki düşüş trendinin azalması söz konusudur. Bu değişim trendi CMC'ye kadar devam edecektir. Topaklaşmış yapının içerisindeki süpfaktanlar miselden farklı bir faz olarak kabul edilmekte olsa da kimyasal potansiyeli aynı kalmaktadır. Genel olarak CAC noktasında hidrofobik bölgelerin varlığı nedeniyle bulanıklık artmaya başladığı gözlemlenmektedir. Yüksek süpfaktan konsantrasyonlarında ise polimer zincirlerinin doyunluğa ulaşması, ardından serbest süpfaktan konsantrasyonlarında artış ve en sonunda ise serbest süpfaktan konsantrasyonunun CMC'ye eşitlenmesi gerçekleşmektedir (Chiappisi & Gradzielski, 2015; Taylor vd., 2007). Polimer ve süpfaktan içeren solüsyonların elektriksel iletkenliğini ölçmek, aralarındaki etkileşimi araştırmanın sıklıkla başvuru olan bir yöntemidir (Shen vd., 2017).

Ters yüklü polimer-süpfaktan yapıları birbirleri ile güçlü sinerjik etkiye sahiptirler. Özellikle katyonik polimer ile anyonik süpfaktanın oluşturduğu sistemler, katyonik süpfaktanların kullanıldığı sistemlere göre çok daha az toksiktir. Kitosanın bu sistemde avantajı, yüksek biyo-uyumluluğa sahip olması ve uygun bir süpfaktan ile karışımı ile istenen formülasyon özelliklerinin sağlanabilmesidir. Ayrıca toksik değildirler. Kitosan özellikle sülfatlanmış süpfaktanlarla güçlü etkileşimlere girmektedir. Ve genel olarak anyonik organik bileşikleri ve metalleri bağlama konusunda potansiyel taşımaktadır (Chiappisi & Gradzielski, 2015).

Bu bileşikler katı veya çözelti içerisinde olabilirler. Kitosan polimer omurgasının hidrofobik olması nedeniyle yüksek kendi kendine topaklaşma eğilimine sahiptir. Bu durum modifiye edilerek ortadan kaldırılabilir. Kitosanın aktif alanlarını geliştirecek birçok fiziksel veya kimyasal modifikasyonu bulunmaktadır. Örneğin dodesil zincirleri ile n-alkilasyonu ile bu gerçekleştirilebilir. Böylece modifiye edilmiş kitosanın hidrofobikliği arttırılarak topaklaşma özellikleri, uzunlukları ve iyonik kuvveti arttırılmış olur (Chiappisi & Gradzielski, 2015; Du vd., 2020; Rinaudo, 2006).

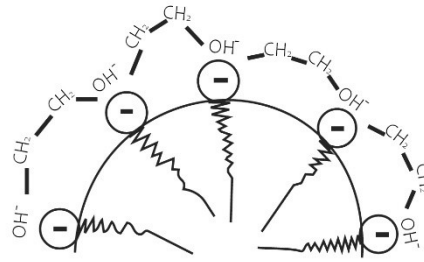
Kitosan asidik koşullarda amin gruplarının protonasyonu nedeniyle suda çözünürdür. Basit elektrostatik etkileşimler yoluyla az miktarlarda SDS, ki bu miktar CMC'nin yüzde birinden onda birine kadar olabilir, kitosanın protonlanmış amin gruplarına bağlanarak kitosanın hidrofobikliğini ve arayüz aktivitesini önemli ölçüde artırabilmektedir. SDS molekülleri pozitif yüklenmiş kitosan zincirleri ile elektrostatik bağlar yaparak suda çözünmez kompleksler oluşturmaktadırlar. Kitosan bir solüsyonun içerisindeyken, SDS moleküllerinin eklenmesiyle öncelikle suda çözünür elektrostatik kompleksler oluşmaya başlar. Bu durum kritik topaklanma konsantrasyonu CAC denilen konsantrasyona kadar devam eder. CAC, her bir sürfaktan molekülünün elektrostatik etkileşimler yoluyla polimer zincirlerine bağlanması ile sürfaktan topaklarının hem elektrostatik etkileşimleri hem de hidrofobik birleşmeleri içeren polimer zincirlerine bağlanması arasında bir geçiş noktası olarak kabul edilir. CAC'nin üstündeki konsantrasyonlarda suda çözülmeyen kompleksler oluşmaya başlar ve faz ayrımı yaşanır. SDS konsantrasyonunun daha da arttırılması ile kitosan-SDS komplekslerinin anyonik türler formunda tekrar suda çözülmesi ile sonuçlanır (Bao vd., 2008; Ren & Zhang, 2020; Sunintaboon vd., 2012).



Şekil 20: Kitosan ve SDS'nin kimyasal yapısı

PEG-SDS kompleksleri de sıklıkla kullanılmakta olan komplekslerdir. Bu yapıda sabit bir non-iyonik polimer konsantrasyonunda artan sürfaktan konsantrasyonu, daha önce

açıklandığı gibi iki kırılma noktası oluşturmaktadır. Bunlardan birincisi CAC'dir ki polimer üzerinde misellerin oluşmaya başlamasını ve ikincisi CMC ise sürfaktanın normal misel topakları yapmasını göstermektedir. Bu iki bileşen arasında etkileşim polimerin sürfaktan miselinin üzerini kaplaması şeklindedir. Literatürde *kolye modeli* olarak geçen bu yapının şematik gösterimi Şekil 21'de verilmiştir. Bu modelin oluşumunda hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerin olduğu bilinmektedir. Misel üzerindeki polar grupların ve hidratlı metilen grupların etrafındaki hidratasyon suyu yerine PEG yerleşmektedir (Alvarenga vd., 2004; Dutta vd., 2002; Ramachandran & Kennedy, 1991). Fakat Taylor vd. (2007) CMC konsantrasyonunun altındaki değerlerde PEG ve SDS'nin etkileşime girmediğini belirtmektedir. PEG, bu karışıma tuzlara karşı tolerans ve termal dayanıklılık katmaktadır. 15-65°C aralığında yaptıkları kompleksi koruyabilmektedirler (Heydari vd., 2019).



Şekil 21: PEG-SDS kompleksinin şematik gösterimi (Guo vd., 2011)

5. LİTERATÜR TARAMASI

Literatürden derlenen deri endüstrisi atıksularının bazı parametrelerdeki değerleri Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5: Literatürden derlenen çeşitli çalışmalardaki deri endüstrisi atıksularının ilgili parametrelerdeki değerleri

<i>COD mg/L</i>	<i>Cr(VI) mg/L</i>	<i>Cr(III) mg/L</i>	<i>Total Krom mg/L</i>	<i>EC mS/cm</i>	<i>pH</i>	<i>Kaynak</i>
1497–3468				10,8–19,41	8,04–9,29	(Luján-Facundo vd., 2019)
10500	8,2				10,2	(Pal vd., 2020)
	0,019				7,2	(Alemu vd., 2020)
3800			200		5,3	(Mohammed & Sahu, 2019)
20600	6,95		30,11		11,41	(Moradi & Moussavi, 2019)
1823,23	7,04	62,08			3,74	(Vilardi vd., 2018)
11878			72,1	23	8,3	(Módenes vd., 2012)
2533			258	20,04	7,9–9,2	(Mandal vd., 2010)
4100-6700			11,5-14,3	2,480-2,840	7,0-8,7	(Kongjao vd., 2008)
3114			83		10,5	(Ram vd., 1999)
8500	455			45,2	3,9	(Nigam vd., 2019)
9032	0,023	2760	2760		4	(Reyes-Romero vd., 2021)
3235-7420			58-213		6,4-9,98	(Ateş vd., 1997)
7150	0,30		4950		3,7	(Cooman vd., 2003)
	9,28			11,33	6,51	(Kabiraz vd., 2016)

5.1. Membran İle Yapılan Çalışmalar

Gaikwad & Balomajumder (2017), çalışmasında florür ve Cr(VI)’nın TO membranında tutulmasını araştırmıştır. 3-9 aralığında pH’larda poliamid TO membranlarına 5-400 mg/L Cr(VI) giriş konsantrasyonlarında çalışmıştır. Sulu çözeltilerde Cr(VI) konsantrasyonu ve pH’a bağlı olarak farklı iyonik formlarda (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) olabilmektedir. pH 3 gibi asidik şartlarda Donnan etkisine uygun olarak tek değerlikli HCrO_4^- için negatif yüklü membranların zayıf reddetme özellikleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Fakat pH 7’de HCrO_4^- anyonları CrO_4^{2-} ‘ye dönüşmüş ve Cr(VI) giderimi artış göstermiştir. En yüksek giderim verimi %99 olup, pH 8’de gerçekleşmiştir.

Cassano vd. (1997), yaptığı çalışmada, krom tankından gelen kullanılmış suyun içerisindeki krom(III), organik nitrojen, askıda katıların ve yağ bileşiklerinin UF membranları ile sırasıyla %28, %40, %84 ve %98 oranında tutulduğunu bildirmiştir. UF süzöntüsü spiral sarımlı NF membranına (150 Da, 5,5 m², 14 bar, 25°C, 2200 L/h akı) verilmiş ve giriş hacmi olan 178 L, konsantre modda 55 L'ye azaltılmış. Konsantre 9285 mg/L krom içerdiği bildirilmiştir. Girişe göre konsantrasyon faktörü 3,2'dir. KOI konsantrasyon faktörü 1,5'tir. Bu da demektir ki daha yüksek krom safsızlığına sahip bir konsantre su elde edilmiştir. Ardından konsantrenin NaOH (%50'lik solüsyonda) ile çöktürülmesi ve devamında konsantre sülfirik asit (%98'lik) ile krom hidroksit şeklinde çözülmesi ile elde edilen solüsyonda %9,2 oranında Cr₂O₃ olduğu belirlenmiştir.

Mohammed & Sahu (2019), tübüler TO membranlarla sabit besleme konsantrasyonu olarak 2500 mg/L krom, 0,62 m³/h akı ve 30 bar basınçta yaptığı çalışmada optimum koşulları pH 6,6; giriş krom konsantrasyonunu 4200 mg/L, akıyı 0,62 m³/h ve çalışma basıncını 40 bar olarak belirlemiştir. Konsantrasyon artışının akıyı negatif etkilediğini, nötral pH'ların krom geri kazanımında daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.

5.2. MEUF Çalışmaları

Abbasi-Garravand & Mulligan (2014), bir biyo-süpfaktan ve indirgeme ajanı olan rhamnolipid (JBR 425) kullanarak krom bileşiklerinin MEUF sistemi ile arıtılmasını çalışmıştır. Çalışmada yüzey alanı 140 cm² olan 10 kDa polisülfon hollow fiber membran kullanılmıştır. Geri devirli sistemde 400 mL numune hacmi ile çalışmış. Membran basıncı ve su akısı sürekli gözetilmiş ve membran akı değerleri yeni membranın akısının %85-95'i altına indiğinde membran temizlenmiş. En iyi Cr(VI) gideriminin 10 mg/L Cr(VI) giriş konsantrasyonunda, pH 6'da ve %2 rhamnolipid varlığında olduğunu belirlemiştir. Bu şartlarda %98,7 verim sağlandığı bildirilmiştir.

Staszak vd. (2012), MEUF ile Cr(III) iyonlarının giderimin çalışmış. Bunun için anyonik süpfaktan SDS ve non-iyonik süpfaktan Rofam 10 kullanmıştır. 0,0155 cm² yüzey alanlı laboratuvar ölçekli membran sistemine CA (15-30 kDa), PES (15-30 kDa) ve PVDF (15-25 kDa) membranlar kullanmıştır. 1,5 L besleme suyu hacminde çalışmıştır. 300 mL süzöntü elde dildiğinde çalışmayı tamamlamıştır. Transmembran basıncı 0,2 MPa'dır. Rofam 10 ile %30 giderime ulaşmıştır. SDS ile kritik misel

konsantrasyonunun 2,5-5 katı aralığında %90 civarında giderim elde etmiştir. Bu anyonik ve non-iyonik sürfaktanların karışımları ile ise %100 giderim elde etmiştir.

Gokcek & Uzal (2020) çalışmasında benzetonyum klorür (BCl) ve dodesil piridinyum klorür (DPCl) kullanarak 3 kDa ve 10 kDa'luk UF membranlarla sulu çözeltiden arsenik giderimi gerçekleştirmiştir. Arsenik BCl ve DPCl sürfaktanları ile sırasıyla %92,8 ve %84,1 oranında tutulmuştur. pH'ın arseniğin MEUF ile tutulmasında önemli bir etkisinin olduğunu ve giriş suyunun pH'ının artmasının giderim verimini arttırdığını belirtmiştir.

Gecol vd. (2004) çalışmasında sürfaktan miselleri ve UF membranları ile arsenik giderimini araştırmıştır. 5 kDa ve 10 kDa MWCO'ya sahip UF membranlarla (PES ve selüloz), 0-221 µg/L arsenik konsantrasyonunda, 5,5-8 pH aralığında ve sürfaktan ekleyerek (10 mM setilpiridinyum klorür (CPC)) ve de sürfaktan olmaksızın giderim verimi ve akı miktarını belirlemiştir. 5 kDa'lık membranda, pH 8'de %100 arsenik giderimi elde etmiştir.

Beolchini vd. (2007) CPC kullandığı çapraz akışlı PES membranı aparatında MEUF ile arsenik giderimini çalışmıştır. 100 kDa'lık yüksek MWCO'lu membran ile 1-3 mM sürfaktan konsantrasyonunda 6 ve 10 mg/L giriş arsenik konsantrasyonunda sırasıyla %93-98 ve %70-74 giderim elde etmiştir.

5.3. PEUF Çalışmaları

Aroua vd. (2007), krom bileşiklerini sulu çözeltiden polimer destekli UF membran prosesleriyle arıtılmasını araştırmış. Bunun için üç suda çözülebilen polimer (kitosan, PEI ve pektin) kullanmıştır. UF sistemi 50000 Da 'lık polisülfon hollow-fiber membran kullanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış Cr(III) ve Cr(VI)'ün konsantrasyonu 10 mg/L'dir. Polimer oranları krom kütlelerine oranlar %0,05-0,25 arasında ayarlanmıştır. 250 cm³ besleme hacmi ile çalışılmış ve ilk 10 cm³ atılmıştır. 200 RPM karıştırma hızıdır. 20 cm³ süzüntü biriktiğinde analizler yapılmıştır. Cr(III) için pH>7'den büyük olduğu durumlarda neredeyse %100'e varan reddetme sonuçları alınmıştır. Cr(VI) için kitosan ve pektin ile yüksek pH'larda daha iyi sonuçlar alındıysa da %50 reddetme oranı geçilememiştir. PEI kullanıldığı düşük pH'larda Cr(VI) reddetme oranı %100'e yaklaşmıştır. pH yükseldikçe oran düşmüştür. Polimer

konsantrasyonunun etkisinin az olduğunu ve süzöntü akısının, temiz membrandan geçen saf su akısının yaklaşık %25’inde sabit olduğu bildirilmiştir.

Juang & Shiau (2000), iki değerlikli metal iyonlarının (Cu^{+2} ve Zn^{+2}) suda çözünür polimerlerle kitosan, polietilenimin (PEI) ve polidialil dimetilamonyum (PDADMAC) desteklenmiş UF membranları (10000 Da, 62-70 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$) ile tutulmasını çalışmıştır. Kitosan asetik asit içerisinde hacimce %0,4 oranda; diğer polimerler su içerisinde çözülerek çalışılan çözeltiye eklenmiştir ve 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Membran sistemi hücresel yapıdadır ve 300 rpm’de karıştırılmaktadır. 200 cm^3 besleme hacmine, 25°C’de, 5 dk işlem süresinde, N_2 gazı ile 30 psi basınç uygulanmıştır. İlk 10 cm^3 ’lük süzöntü atılmış, sonrasındaki 20 cm^3 ’lük kısım UF akısı ve çözünenlerin reddedilmesinin analizinde kullanılmıştır. Akı ve süzöntü kompozisyonu filtrasyonu süresine göre değiştiğinden iki parametre için ortalamalar alınmıştır. Kitosan için metal-polimer komplekslerinin jelatinimsi yumakları pH>6’dan sonra oluşmaya başlamıştır fakat karıştırma sayesinde membranda tıkanmaya neden olmamıştır. Fakat pH<5 durumunda akı düşmüştür. Sonuç olarak pH’ın metal reddetme ve akı açısından önemli olduğunu belirtmiştir. PEI ve PDADMAC’nin geniş bir aralıkta iyi akı sunduğunu, kitosanın pH<5’te çok daha düşük akı değerleri sağladığını belirtmiştir.

Verbych vd. (2006), Cu^{2+} iyonlarını kitosan (170 kDa) destekli UF sistemi ile gidermiştir. Sürekli karıştırılan bir sonlu hücre içerisinde 0,05-0,3 MPa basınç şartlarında çalışmıştır. Çalışılan membranlar 30 ve 100 kDa MWCO’ya sahiptir. Giriş suyuna eklenen kitosanın Cu^{2+} giderimini 5-7 kat arttırdığını belirlemiştir. Giderim verimi %100’e yaklaşmaktadır. Giderim verimi pH>5 iken artışa geçmektedir.

Baharuddin vd. (2015), Zn(II), Pb(II), Cr(III) ve Cr(VI) karışımından oluşan çözeltiyi modifiye edilmemiş nişastanın bağlayıcı polimer olarak kullanıldığı PEUF ile arıtmıştır. Nişastanın (%0,01-1’lik) performansını PUEF çalışmalarında kullanılan polietilen glikol (PEG; 200 g/mol, %50 w/v) ile kıyaslamıştır. Farklı pH’larda sabit (1,5 bar) basınçta ve işlem süresinde (2 h), 250 cm^3 besleme hacminde çalışılmıştır. Besleme solüsyonu sürekli olarak karıştırılmış ve peristaltik pompa ile geri devir yapılmıştır. Kullanılan membran polisülfon hollow-fiber (10 kDa) membrandır. pH 7’de %0,05’lik nişasta %90 civarında metal reddetme oranları sağlamıştır. Giriş metal iyonları konsantrasyonu 10 mg/L’den 50 mg/L’ye çıkarıldığında reddetme oranı düşmüştür. 0,05 g/L nişasta konsantrasyonunda Zn(II) ve Cr(III) yüksek reddetme

oranlarına çıkarken, 1 g/L PEG konsantrasyonunda Cr(VI) yüksek reddetme sağlamıştır. PEG için Cr(VI) reddetme oranları 10, 30 ve 50 mg/L metal gidişi için sırasıyla %91,536, %89,133 ve %81,684'tür.

Tablo 6: Cr(VI) iyonlarının PEUF ile giderildiği bazı çalışmalar (Huang & Feng, 2019)

Kirletici	Besleme çözeltisi	Polimer	Membran (MWCO, kDa)	UF modülü	Basınç, kPa	Giderim verimi, %	Akı, L/h/m ²	Kaynak
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	PEI (750)	PES (6)	Çapraz akış	400	84,6	80	(Chakraborty vd., 2014)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	PEI (750)	PES (30)	Çapraz akış	300	90,6	50	(Almutairi vd., 2011)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	Pektin	PSf (50)	Çapraz akış	8,27	49,1	5	(Aroua vd., 2007)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	Kitosan	PSf (50)	Çapraz akış	8,27	54,6	8	(Aroua vd., 2007)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	PEI (25)	PSf (50)	Çapraz akış	8,27	99,8	6	(Aroua vd., 2007)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	PEI (750)	PES(30)	Sonlu	300	81,5	-	(Almutairi vd., 2011)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	PQ-6	PSf (0.5–10)	Sonlu	200	97,9	40	(Zeng vd., 2014)
$(Cr_2O_7)^{2-}$	K ₂ Cr ₂ O ₇ solüsyonu	Nişasta tozu	PSf (10)	HFUF	150	95	-	(Baharuddin vd., 2014)
$(CrO_4)^{2-}$	Kromat solüsyonu	PDADM AC (240)	CA (10)	Sonlu	414	99,8	-	(Sriratana vd., 1996)
$(CrO_4)^{2-}$	K ₂ CrO ₄ solüsyonu	PDMAE MA	Millipore (10)	Sonlu	100	>92	> 90	(Sánchez vd., 2018)

5.4. Diğer çalışmalar

Kabiraz vd. (2016), çalışmasında kitosan, alümina ve kompozitleriyle sentetik Cr(VI) solüsyonunu ve gerçek tabaklama atıksuyunu adsorpsiyon ile arıtmıştır. Sentetik atıksuda kitosan ile %63,73, alümina ile %52,89 ve kompozitleri ile %81,24 verim elde etmiştir. Gerçek atıksu için pH 2’de 25 g/L kompozit konsantrasyonunda 240 dk temas süresinde %87,88 Cr(VI) giderim verimine ulaşmıştır.

Sharma vd. (2017), kitosan - çapraz bağlı - poli (alginik asit) nanohidrojel (CN-cl-PL(AA)NHG)’ini kopolimerizasyon yöntemi ile sentezleyerek Cr(VI) metali iyonlarını adsorbe etmiştir. Oluşturulan nanohidrojellerin sulu çözeltiden Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için yüksek adsorpsiyon eğilimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Du vd. (2020), SDS ile modifiye edilmiş kitosan boncukları sentezlemiş ve Cr(VI) gideriminde kullanmıştır. Oluşturulan SDS-kitosan boncuklarının maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini $3,23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Jassal vd. (2010) kitosan boncuklarını, sulu ortamda çözünmeyen bir sorbent elde etme amacıyla epikolrohidrin (ECH) ile çapraz bağlamıştır ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiştir. Düşük pH'larda kitosan ve çapraz bağlı kitosanın Cr(VI) iyonlarını adsorpsiyonu çok daha fazla olduğunu belirtmektedir. Potasyum dikromat çözeltisinin $4,56 \times 10^{-4} \text{ M}$ başlangıç konsantrasyonunda, farklı zaman aralıklarında ve 2-4 pH değerlerinde kitosan ve kitosan-ECH boncukları üzerindeki Cr(VI) iyonları alınımı %52-80 ve %48-78 olarak elde edilmiştir.

Liu vd. (2016), suda çözülebilen kopolimer olan PEG ile Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltiden fotokimyasal redüksiyon ile gidermiştir. Deneysel sonuçlar, Cr(VI)'nın Cr(III)'e güneş ışığı ışıması altında PEG ile indirgenebileceğini göstermektedir. Cr(VI)'nın foto-indirgenme oranı, çözelti pH'ı ve PEG'in moleküler ağırlığının azalmasıyla artmaktadır. Ayrıca ışık yoğunluğunun artması da indirgeme artmaktadır. pH 3'ün altında neredeyse tamamen indirgenmektedir.

6. MATERYAL VE METOTLAR

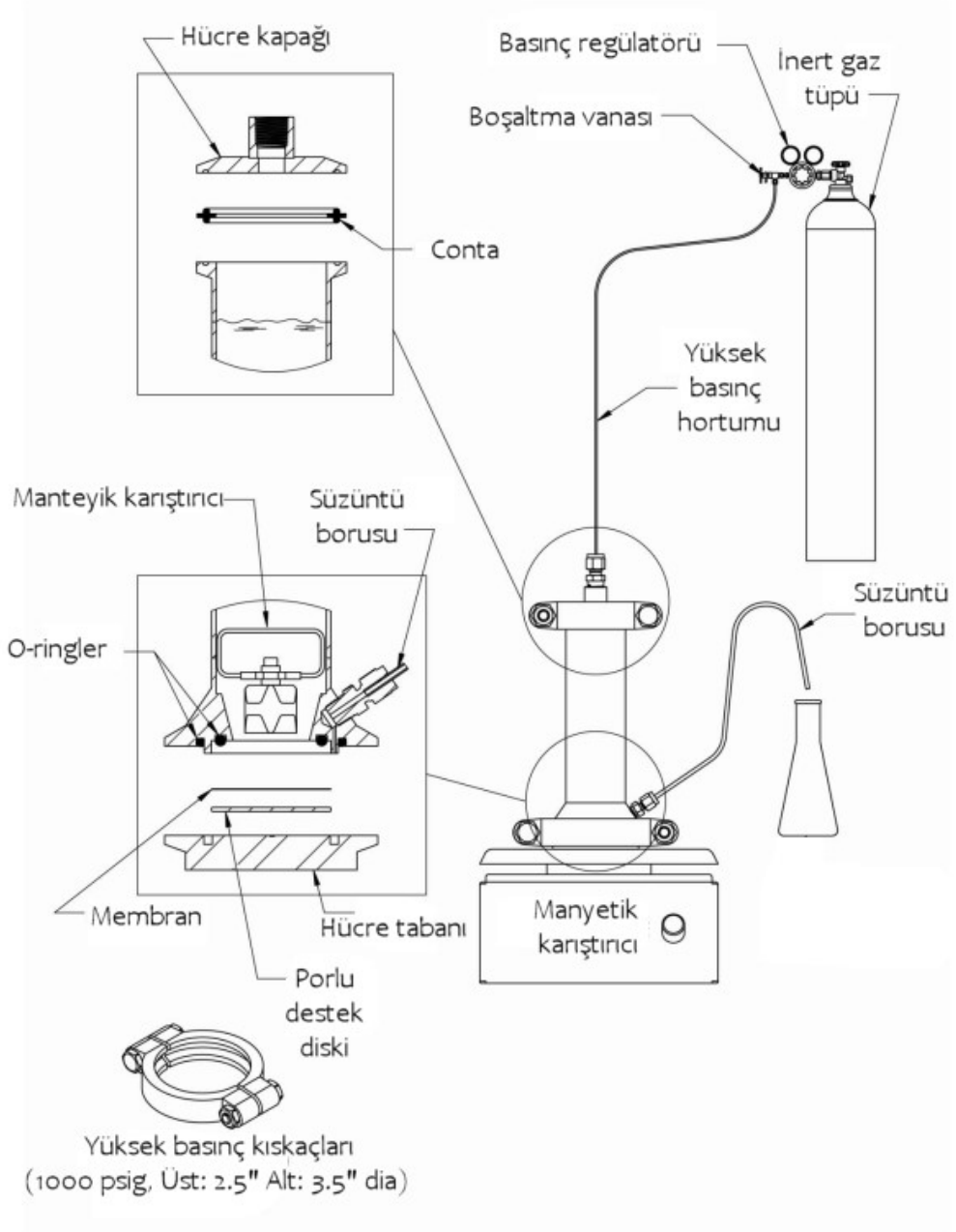
6.1. Materyaller

6.1.1. Membran düzeneği, akı ve giderim verimi

Membran ile yapılan arıtım çalışmaları Sterlitech HP4750 membran hücresinde gerçekleştirilmiştir. The Sterlitech HP4750 membran hücresinin üreticiden temin edilen teknik özellikleri Tablo 7’de, şematik gösterimi Şekil 22’te verilmiştir. Sterlitech HP4750 dead end membran hücresi içerisinde yer alan karıştırma aparatı ile çalıştırıldığında bir vorteks oluşturarak işletilen bir hücredir. Alt kısmında bulunan yapının üzerinde membrana destek sağlayan ve süzüntüyü toplayan bir yapı bulunmaktadır. Bu yapının üzerine membran yerleştirilmekte ve üzerine de süzülmesi istenen sıvıyı tutan gövde kısmı yerleştirilmektedir. Gövdenin üst kısmında ise inert bir gazın (çalışmada azot gazı kullanılmıştır) itici güç olarak kullanıldığı bir tanka basınç regülatörü ve yüksek basınç hortumu ile bağlanmıştır. Gazın ve dolayısı ile membran hücresi içerisindeki basıncın ayarı bu regülatör ile yapılmaktadır. Geçirmezlik O-ring/contalar ile ve kelepçe mekanizmaları ile sağlanmaktadır. Hücre içerisine yerleştirilen karıştırma aparatı ve hücrenin altına yerleştirilen manyetik karıştırıcı yardımı ile membran üzerinde bir vorteks oluşturmakta ve bu vorteksin oluşturduğu akım ile membran üzerinde konsantrasyon polarizasyonu ve sonrasında kek oluşumu engellenmektedir.

Tablo 7: Membran hücresi teknik özellikleri

Membran büyüklüğü	49 mm
Aktif membran alanı	14.6 cm ²
Besleme hacmi	300 ml’ye kadar
Maksimum Basınç	1000 psig (69 bar)
Maksimum Sıcaklık	121 °C (55 Bar’da)
pH aralığı	Membrana bağlı
Hücre malzemesi	316L paslanmaz çelik
O-Ringleri	Buna-N,
Hücre çapı	5.1 cm
Hücre yüksekliği	19.9 cm
Hücre eni	14.6 cm



Şekil 22: Membran hücresinin şematik gösterimi (Sterlitech Co.)

Akış aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Akış (Flux, } F\text{): } J = \frac{\Delta V}{(A \cdot \Delta t)} \quad [6.1]$$

Burada ΔV süzüntü hacmi, A efektif membran alanı ve Δt belirtilen süzüntünün alındığı zamanı bildirmektedir. Sonuç $L/h/m^2$ olarak bulunmaktadır.

Giderim verimleri aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Giderim verimi (Retention, R)} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad [6.2]$$

Burada C_p süzüntüdeki kirlenici konsantrasyonu, C_f beslemedeki kirlenici konsantrasyonudur.

$$\text{Göreceli süzüntü akısı} = J_r = \frac{J}{J_{H_2O}} \quad [6.3]$$

Formülü ile hesaplanmıştır. Membranın hala kullanılabilir olup olmadığının kontrolünde kullanılmıştır. J_{H_2O} çalışılan setin başlangıcında membrandan geçirilen ultra saf suyun akısıdır.

Membran kullanıldıktan hemen sonra distile su ile yıkanmış ve sonrasında 0,1 M NaOH ve ağırlıkça %1'lik HCl ile durulanmıştır. Üretici firma membranların kullanımdan sonra kurumasına izin vermenin su geçirgenliğini geri dönüşsüz olarak olumsuz yönde etkilediğini bildirmektedir. Membranların saklanması deneysel çalışma paketlerinin kısalığı nedeniyle ultra saf su içerisinde yapılmıştır. Her bir çalışma öncesinde saklanan membranın akı değerleri distile su geçirilerek ölçülmüştür. Ham membran akısı üzerinden %20 kayıp olduğunda membran değiştirilmiştir. Çalışma süresince kullanılan membranlar ve özellikleri Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8: Kullanılan membranlar ve özellikleri

Marka	Model	Por boyutu /MWCO	Tür	Bileşen	Kullanım amacı
<i>Microdyn Nadir</i>	Nadir PM MP005	0.05 µm	MF	PES	Hücre safsızlaştırma Yağ/su ayrımı TO/NF ön arıtımı SS giderimi
<i>Microdyn Nadir</i>	Nadir UP005	5000 Da	UF	PES	Metal, tekstil, kağıt, yiyecek, ilaç ve kimyasal atıksuların arıtımı için hidrofilik, yüksek kimyasal dayanımı olan membran
<i>Microdyn Nadir</i>	Nadir NP030	500 Da	NF	PES/PE-PP	Asit/baz hazırlanması, metal ve kimyasal ayrımı
<i>TriSep</i>	TM10	0,2 µm	MF-Çapraz akışlı	PVDF	Büyük organik kirleniciler

6.1.2. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Çalışmada kullanılan polimerlerden Polietilen glikol (PEG) 200 g/mol molekül ağırlığındadır ve Merck'ten tedarik edilmiştir.

Kitosan BLDpharm (BD120608)'dan tedarik edilmiştir. Moleküler formülü $(C_6H_{11}NO_4)_n$ 'dır. CAS No. 9012-76-4'tür ve deasetilasyon derecesinin %95'in üzerinde olduğu belirtilmektedir. Kitosan çözeltisi 0,1 M asetik asit içerisinde 1 g kitosan çözülerek hazırlanmıştır. Bu çözelti 60°C'de 24 saat karıştırılmış ve 4°C'de saklanmıştır.

Asetik asit (%100 saflıkta) Riedel-de Haen'dan edinilmiştir. Kitosan hazırlanması sırasında 0,1 M'lık çözelti hazırlanmış ve kitosan bu çözelti içerisinde çözülmüştür.

Kullanılan SDS (sodyum lauril sülfat, sodyum deosil sülfat) tozu CDH'den tedarik edilmiş olup, moleküler formülü $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ 'dır. Molekül ağırlığı 288,38 g/mol olup Cas numarası 151-21-3'tür. 28,838 g SDS 200 ml saf su içerisinde çözülmüş ve 24 saat karıştırılmıştır. Çözelti 0,5 M SDS içermektedir.

Cr(VI) ölçümleri Supelco Spectroquant Chromate Test (1.14758.0001) kiti ile yapılmıştır.

Cr(VI) solüsyonu katı haldeki saf potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile hazırlanmıştır. 1,2393 g $K_2Cr_2O_7$ alınmış saf su içerisinde çözülmüş ve 1 L 'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin Cr(VI) konsantrasyonu 438,084 mg/L'dir.

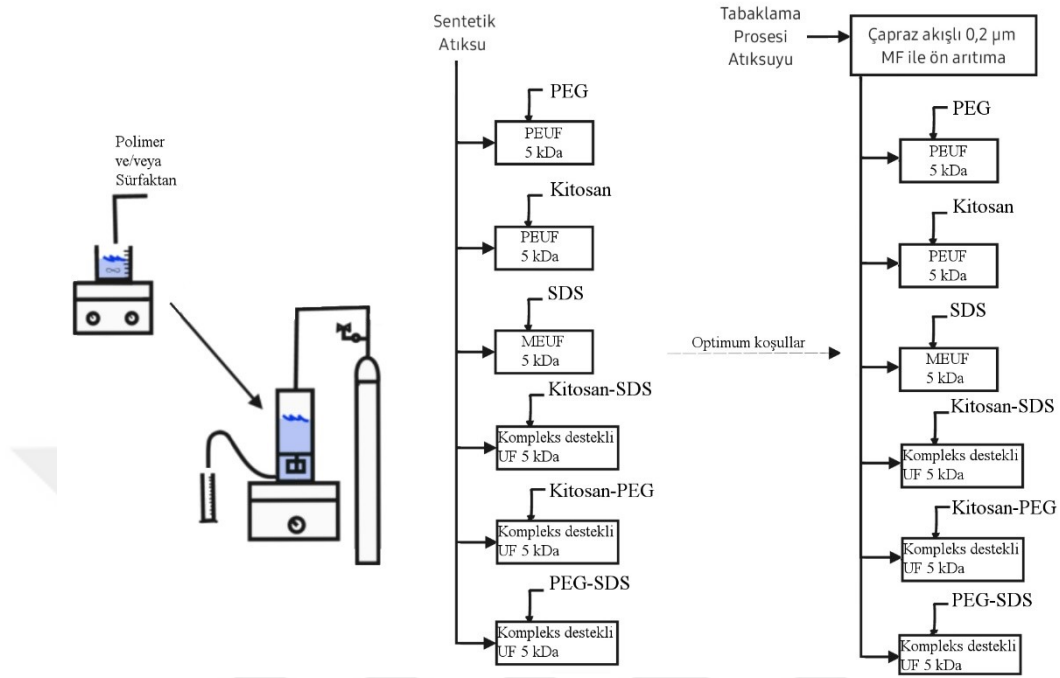
pH ayarlamak için kullanılan %37'lik HCl ve NaOH Merck'ten temin edilmiştir.

6.1.3. Kullanılan cihazlar

pH ölçümleri Adwa pH/mC/EC/TDS meter ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri DeltaOHM HD 2106.2 conductivity meter ile yapılmıştır. Bulanıklık ölçümleri WTW TURB 355 Turbidity meter ile yapılmıştır. Cr(VI) ölçümleri Merck Spectropuant Pharo 300 UV/VIS spektrofotometre ile yapılmıştır. FTIR analizleri Bruker Optics Tensor II FTIR Routine Spectrometer ile gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizi EDX dedektörüne sahip TESCAN MIRA3 XMU taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

6.2. Metot

6.2.1. Polimer, misel ve kompleks destekli UF çalışmaları



Şekil 23: Deneyel düzeneğin şematik gösterimi

Çalışmalarda giriş numunesi hacmi 150 cm³'tür. Her bir deney için saf su içerisine deney koşullarında belirtilen konsantrasyona uygun olacak şekilde Cr(VI) çözeltisi eklenmiştir. Ardından deneyel tasarım matrisindeki çalışma şartlarını sağlayacak konsantrasyonlarda polimer ve/veya sürfaktan, 300 RPM'de karıştırılan numuneye damlatılarak eklenmiştir. pH ayarı NaOH ve HCl solüsyonları ile yapılmıştır. Ardından numune 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda 300 RPM'de karıştırılmış ve membran hücrelerine verilmiştir. Basınç azot gazı ile sağlanmış ve membran hücresinin girişindeki regülatör ile ayarlanmıştır. Çalışma sırasında basınç sürekli olarak gözlenmiştir. Çalışmanın büyük kısmını oluşturan UF membranlarında 400 kPa (4 bar, 58.0151 psi) basınç uygulanmıştır. Bölüm 7.1'de MF için 200 kPa, NF için 800 kPa basınç uygulanmıştır. Çalışmada Tablo 8'de verilen membranlar kullanılmıştır. Membran hücrelerinden çıkan süzüntünün ilk 10 cm³'ü atılmıştır. Sonrasındaki 30 cm³'lük kısım analizler için ayrılmıştır. Akı değişimi her bir 10 cm³ süzöntü hacmi elde etmek için geçen zaman ölçülerek belirlenmiştir. Membran hücresinin altında bulunan manyetik karıştırıcı ile hücre içerisindeki karıştırıcı 600 RPM'de

karıştırılmıştır. Polarizasyonun oluşmasının engellenmesi için yapılan karıştırma işleminin işe yarayabilmesi için hücre içerisindeki numunenin hacminin 1/3'ü kadarının alıkonması gerekmektedir. Bu nedenle hücre içerisindeki basıncın boşaltılması sırasında da süzüntü elde edilmeye devam edeceği göz önüne alınarak 30 cm³ süzüntü elde edildiğinde çalışma sonlandırılmıştır.

Ayrıca Bölüm 7.1-7.6 arasında sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen optimum şartlar, ön arıtmadan geçmiş gerçek tabaklama prosesi atıksuyuna uygulanmıştır. Gerçek tabaklama prosesi atıksuyun ön arıtımında 0,014 m² yüzey alanlı tabaka-çerçeve membranların kullanıldığı Sterlitech SEPA CF Cell isimli çapraz akışlı membran hücresi ve 0,2 µm por boyutuna sahip bir MF membranı kullanılmıştır. Yaklaşık 20 L atıksu, tam geri devirli modda çapraz akışlı membran hücresinden 200 kPa basınçta geçirilmiş ve süzüntü deneylerde kullanılmak üzere alınmıştır. Ardından sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen optimum şartlarda UF membranlarına verilmiştir.

6.2.2. Yapılan analizler

Cr(VI) ölçümleri Supelco, Spectroquant Chromate Test (1.14758.0001) kiti ile yapılmıştır. Bu kit APHA (1999) 3500-Cr D ve DIN 38405-24'te geçen metodu uygulamaktadır. Cr(VI) iyonlarının difenilkarbazid ile reaksiyona girmesi ve Cr(III) ile difenilkarbazon oluşturması, bu esnada da menekşe rengi bir kompleks oluşturması esasına dayanır. Bu kompleks fotometrik olarak ölçülmektedir. Test aralığı 0,05-3,00 mg/L Cr(VI) arasındadır.

DeltaOHM HD 2106.2 iletkenlik ölçüm aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz 0,01 mol/L KCl solüsyonu ile kalibre edilmiştir. İçerisinde Cr(VI) ve çalışmanın ilgili aşamasında eklenen polimerler ve/veya sürfaktan bulunan 150 ml solüsyonun, pH ayarlaması ve karıştırmadan sonra membran ünitesine verilmeden önce ve sonra iletkenliği ölçülmüştür. Aynı zamanda CMC ve CAC değerlerinin belirlenmesinde de kullanılmıştır.

Kritik topaklaşma konsantrasyonunun belirlenmesinde (CAC) iletkenlik ve bulanıklık değerindeki artış veya azalış trendindeki değişim gözetilmiştir. İletkenlik ve bulanıklık, sabit bir polimer konsantrasyonunda eklenen sürfaktan konsantrasyonuna bağlı olarak artış veya azalış değişim trendi göstermektedir. 278 mg/L kitosan içeren

solüsyona 0,625-20 mM konsantrasyon aralığında olacak şekilde SDS eklenmiştir. Karışımların iletkenlik ve bulanıklıkları ölçülmüştür. Ölçümler 25°C’de gerçekleştirilmiştir.

Sürfaktanın kritik misel konsantrasyonu (CMC), solüsyonun iletkenlik artış trendindeki değişimle belirlenmiştir. Distile su içerisine 2-16 mM arasında olacak şekilde SDS eklenmiştir. Devamlı olarak iletkenlik değeri gözetilmiştir. Ölçümler 25°C’de gerçekleştirilmiştir.

Bulanıklık ölçümü suda çözünmeyen kompleksler hakkında bilgi veren bir analizdir. WTW TURB 355 kullanılarak kitosan-SDS topaklarının oluşumunu gözlemlemek için kullanılmıştır. 20 ml’lik istenilen konsantrasyondaki homojenize polimer solüsyonun içerisine küçük miktarlarda (5 µL’den başlayarak kademeli olarak arttırılarak) SDS solüsyonu (0,5 M) eklenmiştir. Her bir enjeksiyondan sonra 5 dk çalkalanarak karıştırılmıştır ve bekletilmeden bulanıklık okunmuştur.

FT-IR spektroskopisi numuneye verilen IR radyasyonun absorpsiyonunu ölçerek bir numunenin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Molekül içerisindeki fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları tanımlamak için kullanılabilir ve bir numunenin yapısı hakkında bilgi verebilir. Bu tezde FT-IR analizleri Bruker Optics Tensor II’de yapılmıştır. Numunelerin spektrumları 4000-400 cm⁻¹ bant aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 16 tarama sayısı ile yapılmamıştır. Spectragryph v1.2.16.1 deneme sürümü ile grafikler çizilmiştir.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi ile materyallerin morfolojileri incelenmiştir. EDX (Enerji Dağılımlı X Işını Analizi) ile elementlerin atomik yüzdeleri ve yüzeydeki elementlerin oluşumu ve dağılımı karakterize edilmek için kullanılmıştır. EDX dedektörüne sahip TESCAN MIRA3 XMU kullanılmıştır.

6.2.3. RSM ile deneysel tasarım

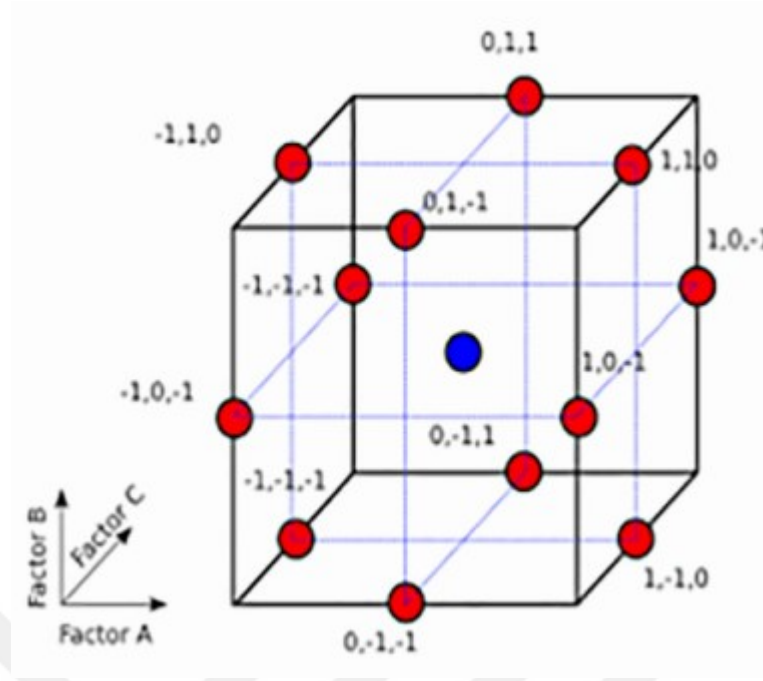
Bir deneysel tasarım (DoE: design of experiment) aracı olan yanıt yüzey metodolojisi (RSM: response surface methodology) tek seferde bir parametrenin çalışıldığı geleneksel deneysel işleyişe göre daha doğru sonuçlar sunmakta, deney sayısını büyük ölçüde azaltmakta ve daha çok bilginin elde edildiği dataelar elde edilmesini sağlamaktadır. Ve bunların yanında çalışmadaki faktörler arasındaki etkileşimi de

kapsayarak farklı test koşullarının optimizasyonu ile proses performansının artmasını sağlamaktadır (Pereira vd., 2021).

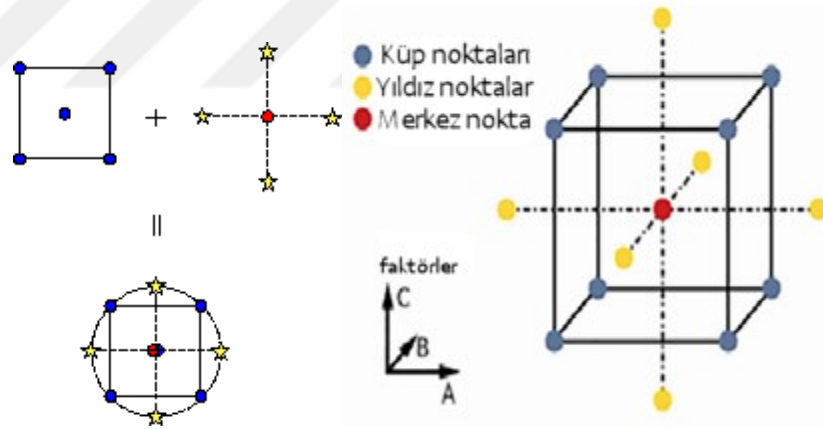
Deneysel tasarım, belirli bir araştırma problemi ile ilgili belirli değişkenler hakkında verileri analiz etmek için kullanılan bir dizi yöntemdir. Birçok farklı deneysel tasarım tipi bulunmaktadır ve bunlardan bazıları Tam Faktöriyel Tasarım (Full Factorial Design; FFD), Kesirli Faktöriyel Tasarım (Fractional Factorial Design), Plackett-Burman Dizaynı, Merkezi Kompozit Dizayn (Central Composite Design; CCD) ve Box-Behnken Dizaynı (BBD)'dir. Bu dizaynların çeşitli kısıtlamaları ve avantajları bulunmakla beraber araştırmacının hangi dizaynı seçeceği amaç ve kaynaklar doğrultusunda gerçekleştirilmelidir.

Bu dizayn tipleri arasında en çok kullanılanlar Merkezi Kompozit Dizayn ile Box-Behnken dizaynlarıdır. Box-Behnken dizaynı 3 seviyeli faktöriyel bir dizayndır. Her bir faktör için 3 seviyeye (-1, 0, +1) ihtiyaç vardır. 3 faktörlü bir Box-Behnken dizaynının oluşturacağı küp Şekil 24'de verilmiştir. 3 faktörlü bir Box-Behnken dizaynında tüm noktalar dizayn bölgesi olan küpün kenarlarındadır. Her birinin uzaklığı merkeze $\sqrt{2}$ birim uzaklıktadır. Faktöriyel noktalar, yani merkeze $\sqrt{3}$ birim uzaklıkta olan ve küpün köşelerinde noktalar yoktur (Breig & Luti, 2021; Pereira vd., 2021). Bu nedenle küpün orta noktalarında daha güçlü çıkarımlar yapabilmektedir. Küpün köşelerinde ekstrem değerler tanımlanmadığı için bu kısımlarda zayıftır. Daha az deney sayısına ihtiyaç duyar ve daha ekonomiktir.

Diğer bir popüler yaklaşım Merkezi Kompozit Dizayndır (CCD). Bölgeleme aşamasının gerekli olmadığı ve tüm faktörlerin öneminin olduğu ikinci dereceden kuadratik faktöriyel dizayndır. CCD, 3 seviyeli faktöriyel bir dizayndır. Merkezi Kompozit Dizaynda deney düzlemini temsil eden küpün dışında da noktalar belirlenebilir. Bu ekstrem noktalara yıldız noktalar (star/axial points) denir. Faktörler - α , -1, 0, +1, + α olmak üzere 5 seviyede kodlanır. Box-Behnken'e kıyasla CCD ile daha kesin sonuçlar elde edilmektedir.



Şekil 24: Box-Behnken Dizaynında tasarım alanının görünümü (Breig & Luti, 2021)



Şekil 25: CCD dizaynında tasarım alanının görünümü (Breig & Luti, 2021)

CCD genellikle bağımsız değişkenleri 5 seviye $(-\alpha, -1, 0, 1, +\alpha)$ olarak değerlendirir. 0 merkezi noktadır. -1 ve +1 faktöriyel noktalardır. $-\alpha$ ve $+\alpha$ yıldız noktalar olarak adlandırılır ve modelin kurgulandığı alanın dışındaki ekstrem noktaları ifade eder. Yıldız noktaların merkeze uzaklığı α kadardır. Köşelerdeki faktöriyel noktaların merkeze uzaklığı da α kadardır. Modelin uygulanma çeşidine göre her bir bağımsız değişken için bu ekstrem noktalar belirlenir. Bu noktalar modelin tanımlandığı

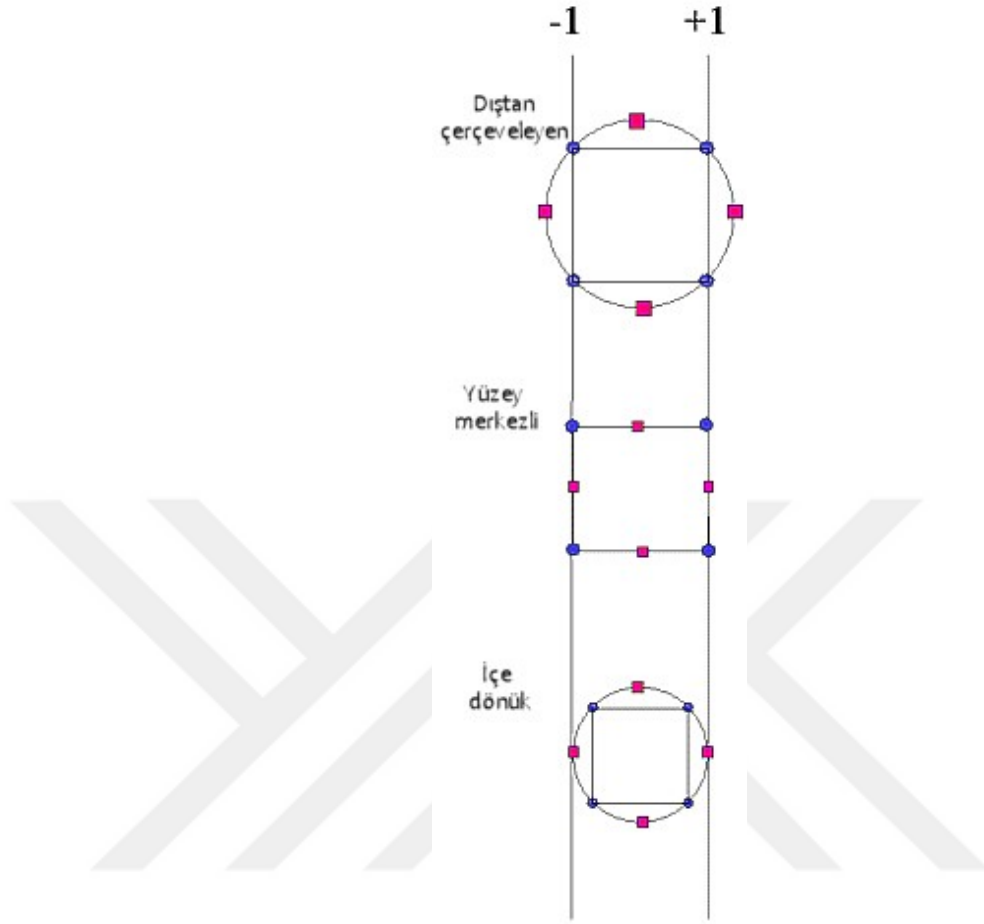
bölgenin dışını görmemizi ve dizayn bölgesinin optimumunun nerede olduğunu bilmediğimizde avantaj sağlayabilir. Fakat her durumda gerekli değildir. Bu aşamada modelin yüzey merkezli (face centered), dıştan çevreleyen (circumscribed) veya içe dönük (orthogonal) olması α değerleri ile sağlanır (Bhattacharya, 2021; Değirmencioğlu & Yazgı, 2006). α değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$\alpha = (2^k)^{0,25} \quad [6.4]$$

İkinci seviyeden dıştan çevreleyen faktöriyel dizaynda, oluşan karenin köşelerindeki faktöriyel noktalar ve karenin merkezinin α uzaklığındaki yıldız noktalar bir çember oluşturur. Bu da modelin *döndürülebilir* olduğunu gösterir. Yani yıldız noktalar ve faktöriyel notaların dizayn merkezine uzaklığı aynıdır. Uzaklık $2^{k/4}$ kadardır. Burada k faktör sayısıdır. Örneğin 2 faktör için 1,41 birim, 3 faktör için 1,68 birim, 4 faktör için 2 birim uzaklıktadır. Bu da demektir ki tahmin hataları, merkez noktadan aynı uzaklıktaki tüm noktalarda aynıdır. Dizayn 3 faktörden oluştuğunda ortaya bir küp çıkacaktır. Yıldız noktalar ile birleşince ise bir küre oluşacaktır. Daha yüksek faktör sayılarında hiperküresel simetriye sahip olacaktır.

Yıldız noktalar her zaman mantıklı veya fiziksel çalışma limitlerine uymayabilir. Bu noktaların dizayn küpünün dışarısında olma zorunluluğu da yoktur. Bu çalışmada olduğu ve uygulandığı gibi ilgi alanı işletme alanına yakındır. Bu nedenle yıldız noktalar +1 ve -1 olarak alınabilir, yani noktalar küpün duvarları üzerinedir. Bu dizayn yüzey merkezli (face centered) CCD olarak isimlendirilir. Yüzey merkezli dizaynda her faktörün 3 seviyeli olması gerekir. Döndürülebilir değildir. Döndürülebilir CCD kadar büyük işlem alanına sahip olmasa da modelin gerçekleştiği alanı uygun şekilde temsil etmektedir. (Guthrie, 2020)

Faktörler için belirlenen limitlerin gerçekten limit olduğu durumlarda içe dönük CCD şeklinde tasarlanabilir. Bu durumda yıldız noktalar (α) +1 ve -1 noktalarında bulunur. Her faktör seviyesi α 'ya bölünerek dizayn hazırlanır. Döndürülebilir dizaynın küçültülmüş hali gibidir. (Bhattacharya, 2021).



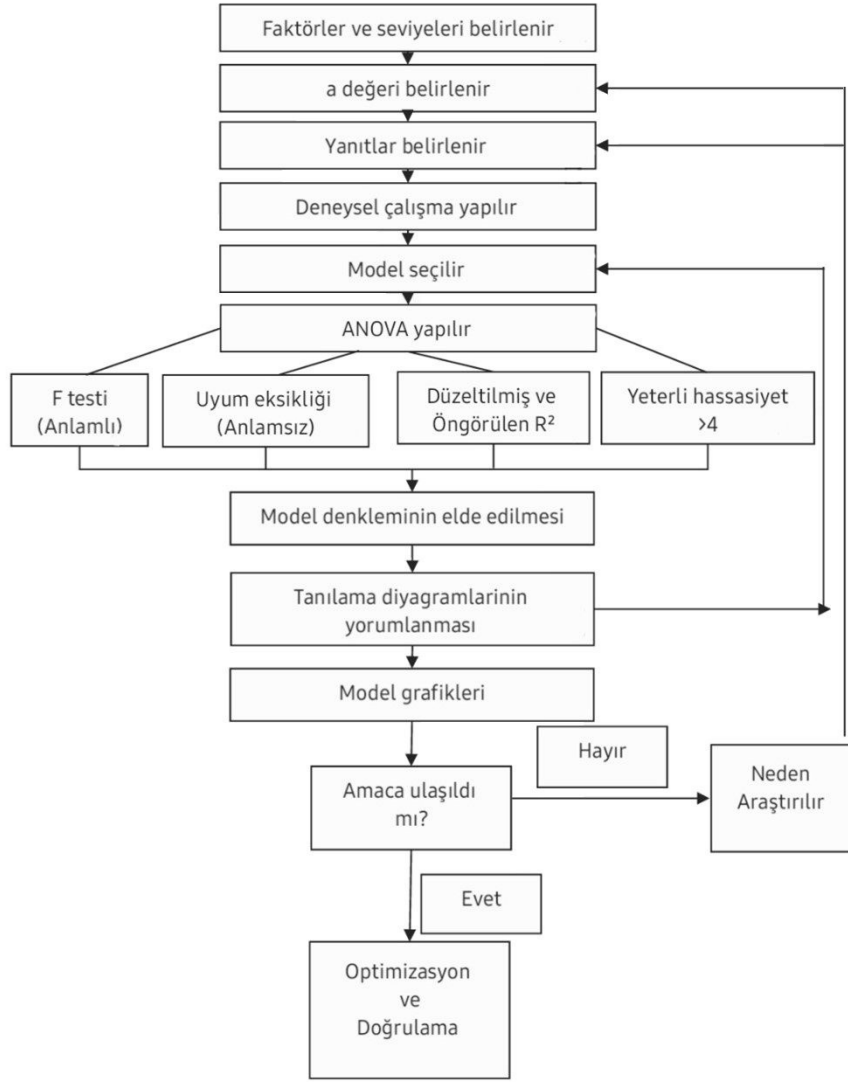
Şekil 26: Farklı CCD dizayn şekilleri: dıştan çevreleyen, yüzey merkezli, içe dönük (Guthrie, 2020)

CCD ile dizayn bölgesini tamamen temsil eden yanıtlar elde edilebilmektedir. Ve bu az sayıda deney ile yapabilmektedir. CCD için deney sayısı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$N = k^2 + 2k + C_p \quad [6.5]$$

Burada N deney sayısını, k faktör sayısını, C_p merkezdeki noktanın tekrar sayısını vermektedir. Genellikle 3-5 arasında merkezi nokta tekrarı yapılır.

Bhattacharya, (2021)'den alınarak düzenlenen, merkezi kompozit dizayn için oluşturulmuş modelin uygulanma aşamaları Şekil 27'de verilmiştir.



Şekil 27: CCD modellerinin uygulanma aşamaları (Bhattacharya, 2021)

Kullanılacak dizayn belirlendikten sonra ilk adım bağımsız değişkenlerle (faktörler), bağımlı değişkenleri (yanıtlar) tanımlamaktır. Bağımsız değişkenler farklı seviyelerde ve değer aralıklarında belirlenebilirken; bağımlı değişkenler faktörlere göre değişmektedir. Deney matrisi kullanılan yazılım tarafından üretildikten sonra deneysel çalışma yapılır.

Oluşturulan deney matrisi laboratuvarında uygulanıp yanıt verileri elde edildikten sonra, prosesin matematiksel modeli deney için optimal tasarım şekline göre ortaya konmalıdır. Genellikle bu matematiksel model bilinmeyen yapılara sahip polinomlar şeklindedir. Ve genellikle lineer formüller ile açıklanamayan faktörler ile yanılar

arasındaki ilişkiyi ikinci dereceden kuadratik formüllerle açıklar. Her bir yanıt için farklı bir model söz konusudur.

Bağımsız değişkenler ile yanıtların etkileşimi matematiksel olarak bu şekilde gösterilebilir:

$$n = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad [6.6]$$

Denklemde η gerçek yanıt fonksiyonunun beklenen değeri, f yanıtın bilinmeyen fonksiyonunu, x bağımsız değişkeni, k bağımsız değişken sayısını, ε ise rastgele hata terimini göstermektedir. Bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki ilişki lineer fonksiyona bağlı olduğunda denklem şu şekilde olmaktadır:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad [6.7]$$

Y bağımlı değişken, β_0 sabit terim, β_i lineer parametrelerin katsayısı, X_i bağımsız değişkenler, ε denemelerle ilişkilendirilen atıklardır. Lineer fonksiyonun denklemi eğri oluşturmaz. Eğer ki yanıtlar eğrilik oluştursa ikinci dereceden bir denkleme ihtiyaç olacaktır. Bu durumda denklem şu şekilde olur:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i \leq j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad [6.8]$$

Burada β_{ij} birbirleri ile etkileşen parametrelerinin katsayılarını oluşturmaktadır. Maksimum ve minimum noktalar gibi optimizasyon için kritik olan noktaları belirleyebilmek için ise polinomiyal fonksiyonun kuadratik terimler içermesi gerekmektedir. Aşağıdaki denklemde verilmiştir:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad [6.9]$$

β_{ii} kuadratik parametrelerin katsayılarını oluşturmaktadır. Bu denklemdeki yanıtı (Y) hesaplamak için en az 3 bağımsız değişken bulunmalıdır (Breig & Luti, 2021; Gürel, 2018).

Ayrıca bu tez boyunca verilen denklemlerin tamamı kodlanmış değerlerden oluşmaktadır. Denklemler gerçek değerleri ile yazılır ise, değer karşılığı olan faktörün ölçü biriminin etkisi olacaktır. Birinci faktör, örneğin pH 2-10 arasında iken ikinci faktör olan kitosan konsantrasyonu 0-500 mg/L arasında belirlenmiş olabilir. Bu da verilen denklemde kitosan konsantrasyonunun katsayısının pH'a göre devasa çıkmasına neden olur. Fakat kodlanmış değerlerle verilen denklemde maksimum pH olan 10 için +1 kullanılırken, maksimum kitosan konsantrasyonu olan 500 mg/L için de +1 kullanılır. Böylece pH'ın mı yoksa kitosan konsantrasyonunun mu daha büyük etkiye sahip olduğu denklemde açıkça görülebilir. RSM çalışmalarında kodlanmış değerlerin kullanılması ile ilgili detaylı bilgi için Anderson & Whitcomb (2017)'a başvurulabilir.

Model yeterliliğinin kontrolü

Kullanılacak model belirlendikten sonra model yeterliliği kontrol edilmelidir. Matematiksel modelin anlamlılığı değerlendirilirken t-testi ve varyans analizi (ANOVA) sıklıkla kullanılan istatistiksel yöntemlerdir. T-testi iki parametreyi karşılaştırmak için yapılmaktadır. Diğer taraftan ANOVA iki parametrenin üzerinde faktör söz konusu olduğunda uygulanmaktadır (Pereira vd., 2021). Model yeterliliğinin kontrolü için istatistiksel formüller Tablo 9'de verilmiştir. Modelin uygulanmasının sağlandığı RSM yazılımı bu formülleri kolaylıkla gerçekleştirmeyi sağlamaktadır. Determinasyon katsayısı (R^2) model tahmininin genel uyumluluğu için kullanılır. Bağımlı değişkenin değişiminin bağımsız değişken tarafından açıklanabilme oranıdır. Artıkların toplamının ortalamanın toplamına olan oranı ne kadar düşük ise R^2 o kadar yüksek olacaktır. R^2 değerinin 1'e yakın olması istenen bir özellik olsa da yanıt yüzey metodolojisinde büyük önem taşımaz. Düşük R^2 değeri ile anlamlı ve tahmin yeteneği yüksek bir model oluşturulabilir (düşük p-değeri ile). Bu durumda, düşük p-değeri ve düşük R^2 değeri, yüksek değişkenlikte dataların var olduğunu ama anlamlı bir trend ile bu dataların dağıldığı anlamına gelebilir. Tahmin edilen değerler benzer doğrulukta elde edilebilir (Minitab Blog, 2014). Bağımlı değişkeni etkileyen bağımsız değişken sayısı ne kadar artmış ise yukarıda bahsedilen oran düşecektir. Böylelikle değişken sayısındaki artış ile R^2 artacaktır. Bu durum istenmeyen bir olaydır. Modelin karmaşıklığı artacak, yorumlanabilirliği düşecektir. Model karmaşıklığını azaltmak, anlaşılabilir ve yorumlanabilir bir model oluşturmak

için yanıtı etkisi az olan veya olmayan faktörlerin etkisi ihmal edilmelidir. Yani modelden çıkarılmalıdır. Bu nedenle R^2 'den daha çok önem taşıyan düzeltilmiş R^2 kullanılır. Düzeltilmiş R^2 (adj R^2) istatistiksel olarak anlamlı faktörlerle ilişkilidir. Bağımsız değişkenlerin yanıtlardaki açıkladıkları varyans oranıdır. Anlamlı faktörlerin artışı düzeltilmiş R^2 değerinin artmasını sağlayacaktır. R^2 ile düzeltilmiş R^2 arasındaki ciddi farklılıklar anlamsız terimlerin modelde bulunduğu ihtimalini gösterir. R^2 basit lineer regresyonda yalnızca bir değişken var ise doğru çalışır. Çoklu regresyonlarda farklı bağımsız değişkenler vardır ve R^2 düzeltilmelidir. Öngörülen R^2 (pred R^2) ile düzeltilmiş R^2 arasındaki yakınlık da gözlenmelidir. Fark 0,2'nin altında olması istenir (Pereira vd., 2021). Öngörülen R^2 değerinin büyük olması modelin gelecekte elde edilecek verileri tahmin yeteneğinin yüksek olduğunu gösterir, önemlidir. Modelin öngörü yeterliliğinin belirlenmesinde önem taşır. Ayrıca *overfit* olarak isimlendirilen olayın, yani modelin fazla komplike ve yanıltıcı sonuçlar verebileceği durumun varlığını da gösterebilir. Rastgele gürültüyü öngörmek imkansız olduğundan öngörülen R^2 değeri overfit modellerde düşmektedir. Bu da mevcut verilerle modelin gürültüleri bile öğrenmiş olduğu fakat yeni gelecek verileri açıklamada güçlük yaşaması demektir. R^2 'den çok daha düşük öngörülen R^2 değeri demek, modelde çok fazla model terimi olduğunu gösterebilir. Artıklar, gerçek ile tahmin edilen değerler arasındaki farktır (Breig & Luti, 2021; Minitab Blog, 2013; Şirin, 2017).

Faktörlerin anlamlılığı ve birbirleri ile ilişkileri Fisher testi ile değerlendirilir. Büyük F-değeri ve küçük p-değeri değeri ilgili modelin anlamlı olduğunu gösterir. Eğer p-değeri 0,05'in altındaysa model %95 güven aralığında (CI) anlamlı demektir (Breig & Luti, 2021). p-değerinin anlamı, deneysel verilerin rasgele oluşmuş olabilme ihtimalini gösterir. Sıfıra yaklaştıkça rastgelelik azalır ve değişkenler arasındaki ilişki kurulur. Sıfır hipotezine göre yanıt ile bağımsız değişkenler arasında bir etkileşim yoktur. Eğer ki p-değeri 0,05'in üzerinde olursa istatistiksel açıdan kurulan modelin anlamsız olduğu ve sıfır hipotezinin geçerli olduğu anlaşılır. Bu sıfır hipotezinin doğru olduğunu göstermez, sadece sıfır hipotezinin reddedildiği veya reddedilmekte başarısız olduğunu gösterir (McLeod, 2019). Ayrıca sadece bu değer verilmesi ve diğer değerlerin karartılarak istatistiksel çalışmaların sunulması son zamanlarda tartışma konusudur. İyi bir çalışmanın tasarım, yürütme ve veri çeşitliliğinin sayısal ve grafiksel özetlerinin verildiği, incelenen olgunun anlaşılması ve sonuçlarının

bağlam içinde yorumlanmasını ve eksiksiz raporlanması ile veri özetlerinin anlamlarının açıklanması gerektiğine dair mantıksal ve niceliksel bir anlayışın benimsenmesi gerekliliğine dair bildiriler bulunmaktadır (*American Statistical Association Releases Statement on Statistical Significance and P-Values*, 2016). Bildiride p-değerinin bilimsel akıl yürünmenin yerine geçmemesi gerektiği, basılan yayınlarda tek kriter olmaması gerektiğini ve buna bağlı olarak küçük p-değerlerinin elde edilmesi amacıyla istatistiksel ve bilimsel mantık dışı hareketlerde bulunulmaması gerektiği vurgulanmaktadır. Devamında p-değerlerinin, sadece çalışılan hipotezin doğru olma olasılığını veya verilerin yalnızca rastgele şansla üretilmiş olma olasılığını ölçmediği; doğru çıkarımın tam raporlama ve şeffaflık gerektirdiğini söylemektedir.

Uyum eksikliği testi, genellikle modelin orta noktalarındaki tekrarlanan deneysel verilerden kaynaklı artık hataların saf hatalarla karşılaştırılması ile oluşturulan ve modelin deneysel düzlemi ifade etme konusundaki yetersizliğini belirlemede kullanılan bir testtir. Küçük uyum eksikliği p-değeri, verilerin lineer dağılmadığını gösterir. Bu durumda bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak daha iyi bir şekilde açıklanabileceğini (ör. log) gösterir (Breig & Luti, 2021).

Tablo 9: İstatistiksel optimizasyon terimleri ve anlamları (Breig & Luti, 2021)

<i>Terim</i>	<i>Anlamı</i>	<i>Limiti</i>
Determinasyon katsayısı, R^2 (<i>Correlation coefficient</i>)	$= 1 - [\text{artık kareler toplamı} / (\text{model kareler toplamı} + \text{artık kareler toplamı})]$	1'e yakın
Düzeltilmiş R^2 (R^2_{adjusted})	$= 1 - \{ [\text{artık kareler toplamı} / \text{artık serbestlik derecesi}] / [(\text{model kareler toplamı} + \text{artık kareler toplamı}) / (\text{model serbestlik derecesi} + \text{artık serbestlik derecesi})] \}$	1'e yakın
Öngörülen R^2 ($R^2_{\text{predicted}}$)	$= 1 - (\text{PRESS} / \text{Düzeltilmiş toplam kareler toplamı})$	Düzeltilmiş R^2 ile Öngörülen R^2 değeri arasındaki fark 0,2'nin altında olmalı
PRESS	Öngörülen Artık Kareler Toplamı, modelin tasarımıdaki her noktaya ne kadar iyi uyduğunun ölçüsüdür. $= \sum_{i=1}^n [y_i - \hat{y}_i]^2$	
F değeri	Modelin ortalama karesi / artıkların ortalama karesi	
Uyum eksikliği (<i>Lack of fit</i>)	$= \{SS_{\text{LOF}} / (F-P)\} / \{SS_{\text{PE}} / (n-p)\}$	
p-değeri Prob>F	Sıfır hipotezi doğru ise gözlemlenen F değerinin olasılığı.	0,1'den büyük ise model anlamsızdır.
Artıkların ortalama karesi (<i>Residual Mean Square</i>)	Artıkların kareler toplamı / artık serbestlik derecesi	
Artık serbestlik derecesi (df: Degrees of Freedom)	Düzeltilmiş toplam serbestlik derecesi – model serbestlik derecesi	
Model ortalama karesi	Model kareler toplamı / model serbestlik derecesi	
Model kareler toplamı (ss)	Seçilmiş faktörlerin toplam kareler toplamı	
Varyasyon katsayısı (<i>Coefficient of Variation, C.V.</i>)	$= 100 \times (\text{bağıl standart sapma}) / \text{ortalama}$	
Yeterli hassasiyet (<i>Adequate precision</i>)	Dizayn noktalarındaki tahmini değer aralığının ortalama tahmini hataya kıyası	>4 olması beklenir
F-değeri	$= \text{Model ortalama karesi} / \text{artık ortalama karesi}$	
Bağıl standart sapma (<i>Standard deviation</i>)	$= \sqrt{\text{artık ortalama karesi}}$ (bazen $\sqrt{\text{MSE}}$ olarak da verilebilmektedir)	
Ortalama (<i>mean</i>)	$= \text{yanıtın genel ortalaması}$	
Düzeltilmiş ortalama kareler toplamı (SS Cor Total)	$= \text{ortalama için düzeltilmiş kareler toplamı (toplam)}$	
%95 güven aralığı (<i>%95 CI</i>)	Elde edilen sonuçların sadece %5 hatalı olabileceği durumu. Örnek verilerdeki değişkenlikten kaynaklanan belirsizliği iletirler.	

Deneysel tasarım ile elde edilen matematiksel modeli doğrulamak ve bir dizi koşul belirlemek için deneysel sonuçlar ile modelin tahmin ettiği sonuçlar arasındaki farkın hesaplanması ve bu farkın düşük artık değere (residue value) sahip olması gerekmektedir (Pereira vd., 2021).

Studentleştirilmiş artıklar, yaklaşık olarak artıkların dağılımının merkezinden her bir münferit artışın standart sapmasını temsil edecek şekilde ölçeklendirilen artıklardır. “S” şeklinde eğimlerin çokluğu, eğri şeklinde dağılım ve ekstrem pozitif veya negatif

artıkların varlığı modelin başka bir güç yasasına (power law) dönüştürülmesinin (karekök, log vd.) gerektiğini belirtir. *Normal olasılık grafiği* bir veri setinin yaklaşık olarak normal dağılıp dağılmadığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Veriler, noktaların yaklaşık bir düz çizgi oluşturacağı şekilde teorik bir normal dağılıma karşı çizilir. Bu düz çizgiden sapmalar, normallikten sapmaları gösterir. Burada artıklar gözlemsel yanıtların tahmin edilen yanıtlardan çıkarılması ile elde edilen deneysel hatalardır. Bu artıkları inceleyerek model seçiminin uygun olup olmadığı ve varsayımların mantıklılığı belirlenebilir (STAT 501, URL).

Artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde sabit varyanslar (constant variance) gözlemsel olarak kontrol edilir. Grafik rasgele dağılım göstermiş olmalıdır. “<” şeklinde bir dağılım modelin dönüştürülmesine ihtiyaç olduğunu gösterir (Stat-Ease v11 Tutorials, URL).

Artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiğinde zamansal olarak değişkenlerin değişim eğilimi görülmektedir. Aynı noktada benzer değerlerin varlığı (yani gruplanmalar) o noktaların çalışıldığı zaman içerisinde normal olmayan bir etkinin varlığını gösterebilir (Stat-Ease v11 Tutorials, URL).

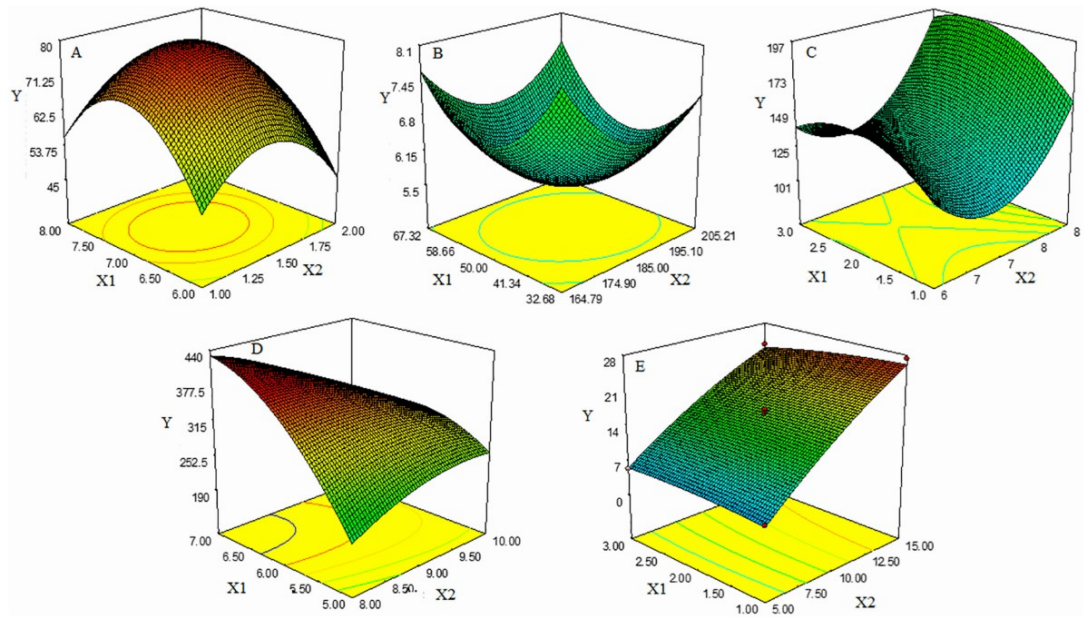
Bir diğer tanımlama aracı Box-Cox grafiğidir. Grafikte artıkların kareler toplamının doğal logaritmasından elde edilen eğimin minimum noktasına göre, ki buna en iyi lambda değeri denir, modelin dönüştürülmesi önerilen güç yasasını belirtir. $\lambda = 1$ ise dönüştürme önerilmez. $\lambda = 0,5$ ise karekök; $\lambda = 0$ ise doğal log; $\lambda = -0,5$ ise ters karekök; $\lambda = -1$ ise ters güç yasasına göre dönüştürülme yapılması önerilmiş olur (Stat-Ease v11 Tutorials, URL).

Model dönüştürme, modeli oluşturan verilerin çarpık bir dağılıma sahip olması durumunda kullanılır. Karekök, log, ln, 1/karekök gibi dönüşümler kullanılabilir. Örneğin karekök veya log dönüşümlerinde yüksek değerler sıkıştırılır. Böylece artıkların normal bir şekilde dağılımı sağlanır.

Model grafikleri

Yanıtlar grafiksel olarak üç boyutlu yanıt yüzeyleri veya kontur çizgileri şeklinde gösterilebilirler. Bağımsız değişkenlerin ($x_i, x_j, \dots$) iki tanesi görsel olarak aktarılırken diğer bağımsız değişkenler sabit bir değerde tutulabilir. Üç boyutlu grafiklerin

yorumlanmasını açıklamada Breig & Luti, (2021)'den alınan Şekil 28 kullanılabilir. Burada A olarak gösterilen maksimum grafiğinde deneysel alanın içerisinde bir maksimum nokta elde edilmiştir. 3D yanıt yüzeyinde açıkça görülmektedir ve aynı zamanda kontur çizgileri maksimumun olduğu noktada ilişkilendirilen renklerde (burada kırmızı) daha doygun bir daire veya elips şeklinde gösterilmektedir. B olarak gösterilen minimum grafiğidir ve maksimum ile aynı şekilde yorumlanabilir. C ile gösterilen grafik eyer grafiği olarak isimlendirilir. Burada bir yönde yerel maksimum, diğer yönde yerel minimum söz konusudur. Bir kesin maksimum veya minimum noktası yoktur. D ile gösterilen grafikte maksimum nokta deneysel bölgenin dışarısındadır. E ile gösterilen grafikte ise plato şeklinde bir 3D yüzey oluşmuştur. Değişkene kapalıdır ve değişken seviyelerinin değiştirilmesi sisteme etki etmeyeceği anlamına gelmektedir (Breig & Luti, 2021).



Şekil 28: Yanıt yüzey metodolojinde ortaya çıkabilecek üç boyutlu yüzeyler ve kontur çizgileri (ikinci dereceden modellerde) (Breig & Luti, 2021)

Optimizasyon ve doğrulama

Yanıt yüzey metodolojisinde optimizasyon grafiksel, numerik veya noktasal tahmin şeklinde yapılabilmektedir. Numerik optimizasyonda yanıtlar ve faktörler çalışmanın

amacına uygun olacak şekilde hedef olarak belirtilir. Örneğin yanıtlar olan arıtma verimi “yüksek ve önemli” parametre olarak belirtilirken süzüntü akısı “yüksek ama önemsiz”; faktör olan pH belirli bir “aralık” içerisinde veya kullanılan PEG 200 miktarı ekonomik nedenlerle “en az” olacak şekilde ayarlanabilir. Çözümler yazılım tarafından ortaya koyulur. Rapor ramp grafiği veya bar grafiği olarak verilebilir. Grafik optimizasyonunda maksimum ve minimum noktalarının belirtildiği bir grafik şeklinde de gösterilebilir. Noktasal tahminde ise istenilen operasyon koşullarının uygulanması ve tahmin edilen yanıt değerleri güven aralığında ortaya konulması ile gösterilir (Breig & Luti, 2021).

Polimer, misel ve kompleks destekli UF çalışmalarının gerçekleştirilmesinde farklı pH, giriş Cr(VI) dozu ve polimer ve/veya sürfaktan konsantrasyonu değişkenlerinde çalışılmıştır. Yanıt yüzey metodolojisi (RSM), yukarıdaki parametrelerin eşzamanlı kullanımı ile daha az süre ve imkân harcanmasını sağlayacak şekilde deney sayısını minimize etmeye olanak sağlamaktadır. Ayrıca tanımlanan kontrol edilebilir bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkiyi ve yanıtlar üzerindeki etkilerini ve de bu etkilerin önem derecelerinin belirlenmesi sağlanır. Burada bağımsız değişken olarak nitelendirilenler, deneysel düzende kontrollü olarak değişimleri kontrol edilen girdi parametreleridir. Yanıt ise çalışmanın sonucunda amaca ulaşma konusunda bir değerlendirmenin sağlandığı ölçülmüş parametrelerdir. Yüzey merkezli CCD kullanılarak yapılan RSM dizaynında 3-4 bağımsız değişkenin birbirleri ile etkileşimlerinin 2 farklı yanıt üzerindeki etkisi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Değişken sayısı arttıkça model karmaşılaşır ve model içerisinde anlamlı ve anlamsız değişkenler olabilir. Değişkenler hiyerarşik, yani model oluşturulurken sahip olunan bilgiden yararlanılarak değişkenleri önem sırasına göre ekleme şeklinde, tüm değişkenleri ekleme şeklinde veya yanıtı en iyi açıklayan değişkenleri modelde tutacak şekilde yazılımın oluşturduğu matematiksel denkleme göre tersten eleme şeklinde yapılabilir. Bu çalışmada kurulan modellerde, aksi söylenmemiş ise, tersten eliminasyon ile model indirgeme yapılmıştır.

“A, B, C, D...” bağımsız değişkenlerin etki katsayıları, “AB, AC, AD, BC, BD, CD...” değişkenlerin etkileşim katsayıları ve “A², B², C², D²...” kuadratik değişken katsayılarını göstermektedir. Deneyler yanıt yüzey metodolojisinin gereği olarak rasgele yapılmıştır. Merkez nokta, birkaç kere tekrarlanmaktadır. Merkez noktaların

deney matrisi içerisindeki yerleri uygulama tarafından belirlenmektedir. Bu tez çalışması içerisinde gerçekleştirilen yanıt yüzey metodolojisi uygulamaları Design-Expert 13 (trial version) ile gerçekleştirilmiştir.

Bu bölüm içerisinde daha önce bahsedilen *American Statistical Association Releases Statement on Statistical Significance and P-Values*, (2016) bildirisinde geçen iyi bir çalışmanın tasarım, yürütme ve veri çeşitliliğinin sayısal ve grafiksel özetlerinin verildiği, incelenen olgunun anlaşılması ve sonuçlarının bağlam içinde yorumlanmasını ve eksiksiz raporlanması ile veri özetlerinin anlamlarının açıklanması gerektiğine dair mantıksal ve niceliksel bir anlayışın benimsenmesi gerekliliğine dair bildiriye uygun olarak, bu çalışmanın yürütülmesinde faydalanan tüm veriler ve grafikler açık bir şekilde verilmiştir.

7. BULGULAR

7.1. PEG Destekli Membran Sistemi İle Cr(VI) Giderimi

PEG destekli membran sistemi ile Cr(VI) gideriminde bağımsız değişkenler olarak membran (A), pH (B), giriş Cr(VI) konsantrasyonu (C) ve PEG 200 konsantrasyonu (D) şeklinde tanımlanmıştır. Yanıtlar Cr(VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akısı, L/h/m² (R2)'dir. Kodlu değerler ve gerçek değerler Tablo 10'da verilmiştir. A faktörü MF, UF ve NF membranlar olmak üzere kodlu olarak girilmiştir. pH 2-10 arasında alınmıştır. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi krom bileşiklerinin düşük ve yüksek pH'larda farklı şekilde davrandığı bilinmektedir. Bu durum göz önüne alındığında pH aralığı geniş tutulmuştur. Bölüm 6.2.3.'de belirtildiği üzere, modelin kapsadığı alan ve fiziksel limitler nedeniyle yüzey merkezli CCD kullanılmıştır. Bu nedenle yıldız noktalar dizayn küresinin kenarlarındadır. Minimum ve maksimumlar ile eşittir. Giriş Cr(VI) değeri 1-5 mg/L aralığında alınmıştır. PEG olarak 200 mg/L ortalama (190-210 mg/L) molekül ağırlığına sahip olan PEG 200 kullanılmıştır ve konsantrasyonu 0-1 g/L arasındadır.

Tablo 10: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminin modellenmesinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>	
<i>A</i>	Membran*		1	3	-1,000=1	1,000=3
<i>B</i>	pH		2	10	-1,000=2	1,000=10
<i>C</i>	Giriş Cr(VI)	mg/L	1	5	-1,000=1	1,000=5
<i>D</i>	PEG 200	g/L	0	1	-1,000=0	1,000=1

*MF=1, UF=2, NF=3

RSM yazılımının yüzey merkezli CCD modeli için önerdiği deney programı ve elde edilen verilen Tablo 11'de verilmiştir. Deneyler yazılımın önerdiği sıra ile yapılmıştır. Tabloda görüldüğü üzere, 4 bağımsız değişkenli bir model için gereken deney sayısı olan 30'dan daha fazla deney yapılmıştır. Bu durum için benzer şartlar altında karşılaştırma yapmak ve modelin daha iyi anlaşılması isteği nedeniyledir.

Tablo 11: PEG 200 ile Cr(VI) giderimi için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (membran), B (pH), C (Giriş Cr(VI) kons., mg/L) ve D (PEG 200 kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
18	1	3	6	3	0.5	86,33	13,9
22	2	2	6	5	0.5	26	62,42
2	3	3	2	1	0	18	18,99
20	4	2	10	3	0.5	78,67	53,03
28	5	2	6	3	0.5	43,67	56,17
11	6	1	10	1	1	22	510,58
23	7	2	6	3	0	14,33	58,22
27	8	2	6	3	0.5	14,67	59,06
10	9	3	2	1	1	33	12,52
12	10	3	10	1	1	93	12,5
8	11	3	10	5	0	95,2	13,52
6	12	3	2	5	0	24,8	15,66
14	13	3	2	5	1	16	13,17
3	14	1	10	1	0	4	595,74
19	15	2	2	3	0.5	16	65,67
29	16	2	6	3	0.5	12,33	57,41
24	17	2	6	3	1	22	65,52
7	18	1	10	5	0	4,6	584,25
1	19	1	2	1	0	-7	739,76
26	20	2	6	3	0.5	7,67	58,09
15	21	1	10	5	1	4,4	564,71
30	22	2	6	3	0.5	12,67	59,99
5	23	1	2	5	0	-4	626,81
16	24	3	10	5	1	79,2	12,24
4	25	3	10	1	0	70	17,44
13	26	1	2	5	1	12,4	689
17	27	1	6	3	0.5	8,33	529,4
25	28	2	6	3	0.5	23,33	63,5
21	29	2	6	1	0.5	8	58,99
9	30	1	2	1	1	3	657,83
31	31	1	6	3	0	2,67	644,01
32	32	2	2	3	0	5	65,46
33	33	2	10	3	0	88,67	63,06
34	34	3	6	3	0	77	13,88
35	35	3	6	3	1	82,67	13,84

7.1.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Tablo 12’de Cr(VI) giderim verimi için model özeti verilmiştir. Datalar lineer ve kuadratik olarak açıklanabilir. Yazılımın önerdiği yaklaşım olan kuadratik model uygulanmıştır.

Tablo 12: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	< 0,0001	0,1796	18,93	0,7058	0,6666	0,5925	
<i>2FI</i>	0,1289	0,2305	17,48	0,7993	0,7157	0,6182	
<i><u>Kuadratik</u></i>	<u>0,0438</u>	<u>0,3616</u>	<u>15,15</u>	<u>0,8743</u>	<u>0,7864</u>	<u>0,6162</u>	<i>Önerilen</i>
<i>Kübik</i>	0,4083	0,3194	14,31	0,9552	0,8094		

Cr(VI) giderim verimi için ANOVA analiz sonuçları Tablo 13’te verilmiştir. Modelin 9,94 olan F-değeri göstermektedir ki model anlamlıdır ve sadece %0,01 ihtimalle gürültü nedeniyle F-değeri bu büyüklükte olabilir. *p*-değeri değerinin 0,05’in altında olması modelin anlamlı olduğunu gösterir. <0,0001 olması ise çok anlamlı olduğunu gösterir. Modelin *p*-değeri <0,0001 olarak belirlenmiştir. Model anlamlıdır ve bağımsız değişkenler ile Cr(VI) giderim yüzdesi arasındaki ilişkiyi açıklayabilmektedir. Bu model için A, B çok anlamlı; AB, A², B², C² anlamlı terimlerdir. Membran çeşidi ve pH’ın <0,0001 olan *p*-değerleri göstermektedir ki Cr(VI) giderim oranına etkisi çok yüksektir. *p*-değeri 0,1’den yüksek değerlere sahip model bağımsız değişkenleri anlamsızdır. Uyum eksikliğinin 0,3616 olması gürültü nedeniyle uyum eksikliği oluşma ihtimalinin %36,18 olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin >0,1 olması istenir. Modelin korelasyon katsayısı (R²) 0,8743 olarak belirlenmiştir. Bu da deneysel verilerdeki değişkenliğin (toplam varyasyon) %87,43’ünün bu model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Öngörülen R² (Pred R²) değeri 0,6162’dir ve düzeltilmiş R² (Adj R²) değeri olan 0,7864 ile kabul edilebilir bir uyumluluk olduğunu görülmektedir. Bu oranın 0,2’den az olması istenir. Yeterli hassasiyet (Adequate Precision) değeri sinyal/gürültü oranıdır. 4’ten büyük olması istenir. Modelin yeterli hassasiyet oranı 11,835 olarak belirlenmiştir ve modelin dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Tablo 13: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	31953,24	14	2282,37	9,94	< 0,0001	Anlamlı
<i>A- Membran</i>	15749,16	1	15749,16	68,59	< 0,0001	
<i>B- pH</i>	8598,26	1	8598,26	37,45	< 0,0001	
<i>C- Giriş Cr(VI) kons,</i>	11,84	1	11,84	0,052	0,8226	
<i>D- PEG 200 kons,</i>	188,19	1	188,19	0,82	0,3761	
<i>AB</i>	2889,06	1	2889,06	12,58	0,0020	
<i>AC</i>	2,10	1	2,10	9,157E-003	0,9247	
<i>AD</i>	73,66	1	73,66	0,32	0,5774	
<i>BC</i>	3,80	1	3,80	0,017	0,8989	
<i>BD</i>	136,08	1	136,08	0,59	0,4504	
<i>CD</i>	347,82	1	347,82	1,51	0,2327	
<i>A²</i>	1015,25	1	1015,25	4,42	0,0483	
<i>B²</i>	1009,34	1	1009,34	4,40	0,0489	
<i>C²</i>	2314,59	1	2314,59	10,08	0,0048	
<i>D²</i>	36,03	1	36,03	0,16	0,6962	
<i>Artıklar</i>	4592,00	20	229,60			
<i>Uyum eksikliği</i>	3732,99	15	248,87	1,45	0,3616	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	859,01	5	171,80			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	36545,24	34				
<i>R²</i>	0,8743					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7864					
<i>Öngörülen R²</i>	0,6162					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	11,835					

Tablo 14: PEG 200 ile Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

Cr(VI) Giderim verimi, %	=
+26,92	
+27,62	* A
+20,85	* B
+0,81	* C
+2,95	* D
+13,44	* AB
+0,36	* AC
-1,99	* AD
-0,49	* BC
-2,76	* BD
-4,66	* CD
+15,96	* A ²
+15,89	* B ²
-24,54	* C ²
-3,11	* D ²

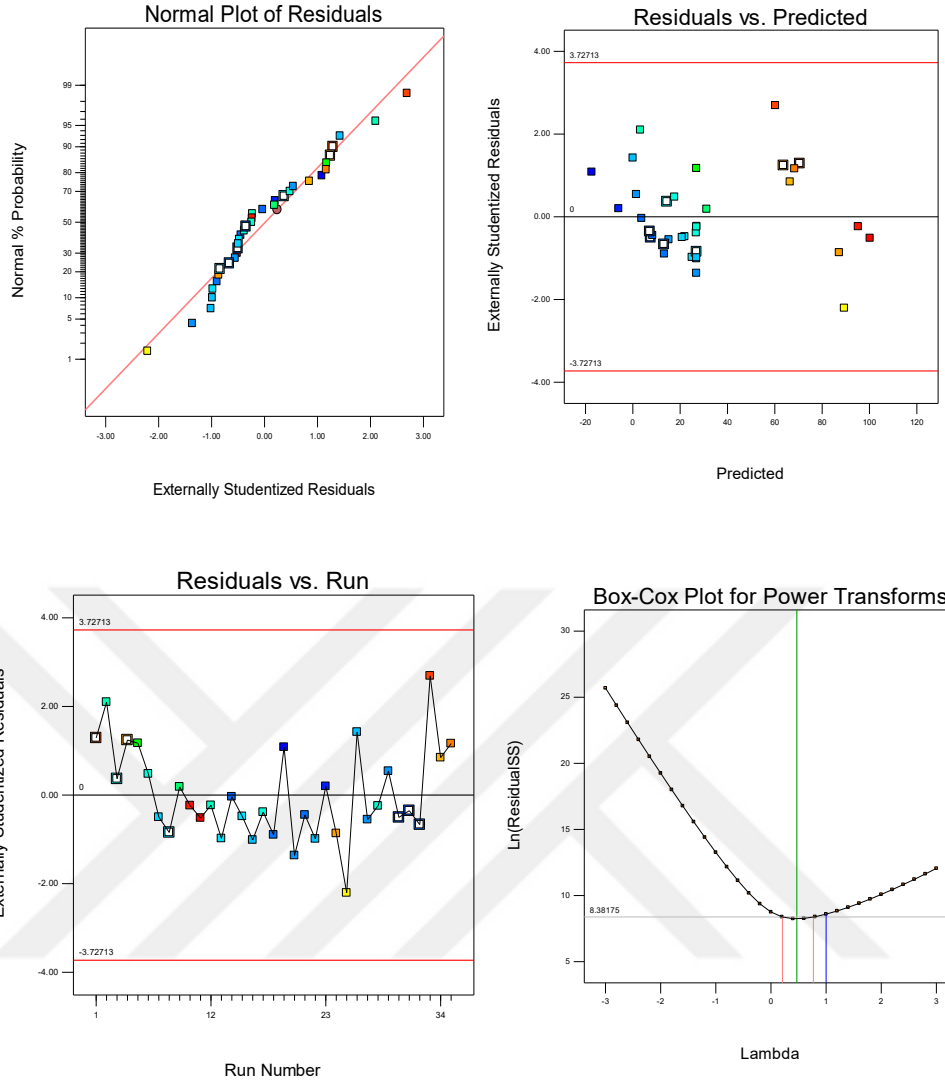
$$\begin{aligned} \text{Cr(VI) giderim verimi, \%} = & + 26,92 + 27,62 A + 20,85 B + 0,81 C + 2,95 D + 13,44 \\ & AB + 0,36 AC - 1,99 AD - 0,49 BC - 2,76 BD - 4,66 CD + 15,96 A^2 + 15,89 B^2 - \\ & 24,54 C^2 - 3,11 D^2 \end{aligned} \quad [7.1]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde A, B, AB, A² ve B² kodlu faktörlerinin etkisinin pozitif yönde ve yüksek olduğu görülmektedir. Bu demektir sinerjik etkiye sahiptirler ve faktörlerdeki değişim Cr(VI) giderim verimi etkilemektedir. D kodlu değer olan PEG 200 konsantrasyonunun giderim verimine etkisi yoktur. Çalışmanın bu kısmındaki temel amaç PEG 200'ün Cr(VI) giderimine etkisinin incelenmesi olduğu için modelden çıkarılmamıştır. Eğer modele indirgemeye uygulansaydı, A, B, C, AB, A², B², C² kodlu değerlerin etkisi incelenmiş olacağından uygulanmamıştır. Ayrıca formül kodlu faktörler üzerinden verilmiştir. Gerçek değerler üzerinden verildiğinde etki katsayıları, faktörlerin gerçek değerlerini dengeleyecek şekilde verilmiş olacak ve bu da faktörlerin etkisinin gözlemlenmesini kısıtlayacaktır.

Tanılama Diyagramları

Modelin tanılama diyagramlarından Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve Box-Cox grafiği Şekil 29'da verilmiştir.

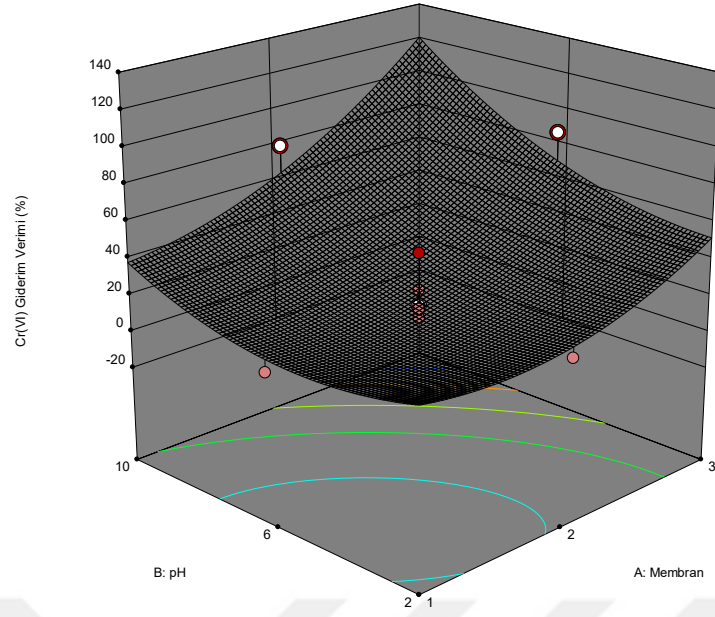
Studentleştirilmiş artıklara ait olasılık grafiğinde belirgin bir “S” şekli yoktur. Artıklara karşılık yanıtlar grafiğinde veriler normal bir şekilde dağılmaktadır. Deneysel çalışmalara ait artıkların verildiği grafikte bir kümelenme görülmemektedir. Box-Cox grafiğinde lambda 0,47 çıkmaktadır. Fakat elde edilen giderim verimlerinde sıfır olması nedeniyle istenen karekök dönüşümü yapılmamıştır.



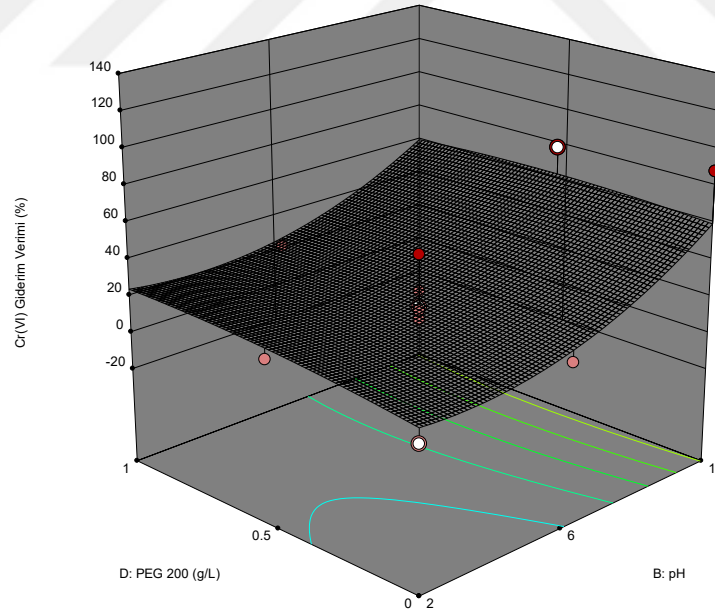
Şekil 29: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)Artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)Artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

Model grafikleri

Dört bağımsız değişkenin bulunduğu bu aşamada, sadece model üzerinde etkisi en yüksek faktörlerin etkileşimini gösteren yanıt yüzey grafikleri verilmiştir. Şekil 30'da pH'a karşılık membran yanıt yüzeyi grafiği ve kontur çizgileri görülmektedir. Modelde oluşturulan matematiksel formüle göre Cr(VI) giderimini en çok etkileyen parametreler pH ve membran tipidir. Görüldüğü üzere yüksek pH ve daha küçük membran gözenek boyutu Cr(VI) giderimini arttırmaktadır. Tüm membran tiplerinde pH'ın 10'a yakın olduğu değerlerde daha iyi giderim gözlenmektedir. Fakat NF membranında bu fark daha yüksektir.



Şekil 30: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde (A) membran tipine karşılık (B) pH ilişkisinin giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (D) PEG 200 kons.: 0,5 g/L

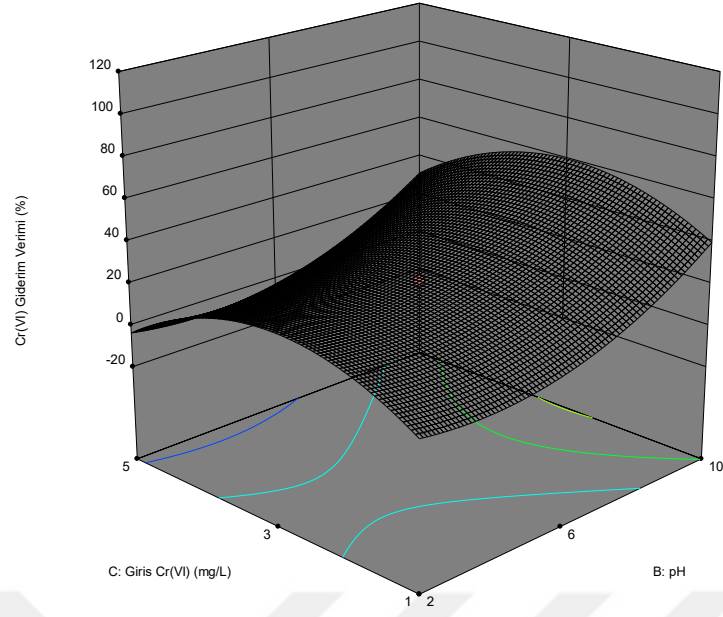


Şekil 31: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (D) PEG 200 konsantrasyonu (mg/L) ilişkisinin giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (A) Membran tipi: UF

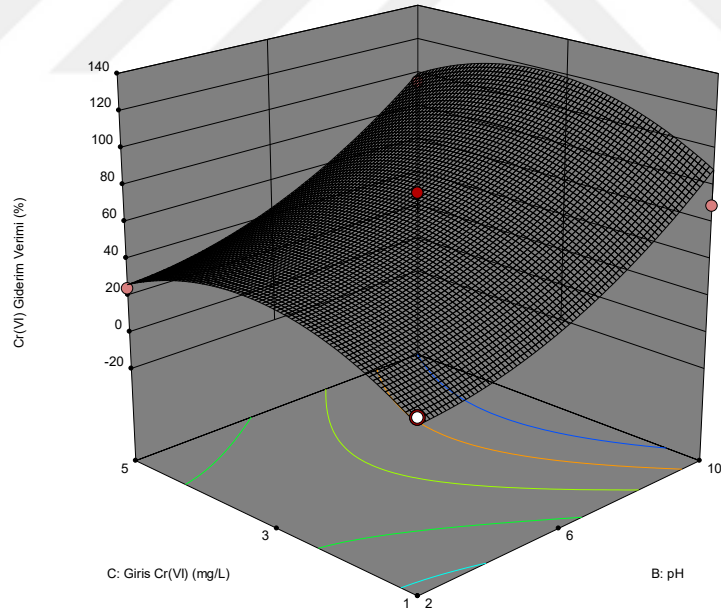
Şekil 31’de PEG 200 giriş konsantrasyonuna karşılık pH grafiği verilmiştir. Grafik plato tipindedir. Burada belirtilen değişkenlerin değerlerindeki değişimin sisteme etkisinin çok sınırlı olduğu görülmektedir. Modelin matematiksel denkleminde ortaya konulduğu gibi PEG 200 konsantrasyonunun Cr(VI) giderim verimine önemli bir etkisi yoktur. Yüksek pH’larda PEG 200’ün Cr(VI) ile etkileşiminde değişiklik görülmemektedir.

Baharuddin vd. (2015) numune pH’ının PEUF prosesinde önemi büyük olduğunu şu şekilde açıklamaktadır: “Metal iyonları ile polimerik bağlanma yoluyla metal-polimer komplekslerinin oluşumunda protonlar, hidroksil anyon grupları ve polimere bağlanacak metal iyonları arasında polimere bağlanma konusunda bir rekabet söz konusu olmaktadır. Metal, polimer, membran ve metal-polimer kompleksi arasındaki yük etkileşimi, metalin tutulma verimini etkileyebilir. Polimer yapısının pH’a göre değişmesi de metal giderim verimini olumsuz etkileyebilir. pH’a bağlı olarak bu kompleksler membran yüzeyinde bir jel tabakası oluşturmaktadır ve polimer molekülü ile membran arasında zayıf etkileşimler göstererek verimi düşürmektedir” demektedir. Bunlara dayanarak Şekil 30 yani pH’a ve membran tipine göre yanıt yüzey grafiğine yorumlandığında, MF ve UF membranlarında Cr(VI)-PEG komplekslerinin pH’tan etkilenmediği ama NF membranında bu etkinin yüksek olduğu görülmektedir. pH’ın artması ile oluşan muhtemel yapılar, MF membranı ile tutulamamaktadır; UF membranı ile ise sınırlı miktarda tutulabilmektedir. UF membranı için Şekil 31’de pH ile PEG 200 konsantrasyonunun bir etkileşim içerisinde olmadığı görülmektedir. Bu durum oluşturulan modelin matematiksel eşitliğinde de doğrulanmaktadır.

Şekil 32 ve Şekil 33’te giriş Cr(VI) konsantrasyonuna karşılık pH’ın yanıt yüzey grafikleri verilmiştir. Şekil 32’de UF membranı için, Şekil 33’te NF membranı için yanıt yüzeyleri görülmektedir. Cr(VI)’nın yüksek pH’larda tutulmasının hem UF hem de NF için giderim verimini arttırdığı görülmektedir. Bilindiği üzere PEG, Cr(VI)’yı düşük pH’larda daha iyi indirgemektedir (J. Liu vd., 2016; S. Wang vd., 2022; Wu vd., 2020). Cr(VI)’nın tamamen indirgenip indirgenmediği bilinmemekle beraber NF membranında tamamen tutulurken, UF membranında %60 civarında tutulmuştur. Bu da Cr(VI)’nın tamamen indirgenmediğini ve UF’de tamamen tutulamadığını göstermektedir. İndirgemenin iki aşamada önce pH’ın indirilerek, ardından yükseltilerek yapılması giderim verimini arttırabilir.



Şekil 32: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: UF, (D) PEG 200 kons.: 1 g/L



Şekil 33: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde (B) pH'a karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: NF, (D) PEG 200 kons.: 0 g/L

7.1.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model

Akı miktarının yüksek olması membranların işletilmesinde istenen bir sonuçtur. Daha yüksek akı demek, atıksuyun membrandan geçirilmesi için gereken basıncın azalması, işletme maliyetinin düşmesi anlamına gelir. Ayrıca membranların kirlenme kontrolünde takip edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada hazırlanan sentetik atıksuyun membrandan geçişini takip etmek, eklenen polimer ve sürfaktanların oluşturduğu polimer topakları ve misellerin kontrolünü de sağlamaktadır. Tablo 15, akı miktarı için toplanan verilerin kuadratik ve lineer şekilde formüle edilebileceğini göstermektedir. Her ikisinde de p -değeri 0,0001'in altındadır. Kuadratik model için uyum eksikliği p -değeri >0,1'e yakındır. Ayarlanmış ve öngörülen R^2 değerleri 0,9977 ve 0,9953'tür. Model yazılımın önerdiği şekilde kuadratik olarak uygulanmıştır.

Tablo 15: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Linear</i>	< 0,0001	0,0003	0,25	0,9759	0,9727	0,9675	
<i>2FI</i>	0,9803	0,0002	0,27	0,9769	0,9673	0,9364	
<i><u>Kuadratik</u></i>	<u>< 0,0001</u>	<u>0,0905</u>	<u>0,071</u>	<u>0,9986</u>	<u>0,9977</u>	<u>0,9953</u>	<u>Önerilen</u>
<i>Küçük</i>	0,0528	0,3115	0,047	0,9998	0,9990		

Burada değinilmesi yararlı olacak bir konu ise modelin dönüştürülmesi ve güç yasasına (power law) göre doğal logaritmasının alınmasıdır. Ham hali ile model oluşturulduğunda uyum eksikliği f -değeri 126,94 ve p -değeri <0,0001 olarak çıkmıştır (veriler verilmemiştir). Uyum eksikliği, *anlamlı* olarak görülecektir. Bu da modelin, yanıtların davranışına uymadığı ve yanıtları tahmin edemediği anlamına gelmektedir. Değerin anlamlı olması, muhtemelen bağımlı ve bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkiyi istatistiksel olarak daha iyi açıklayabilecek bir güç yasası olabileceğini gösterir. Model indirgeme ile yanıtla etkisiz terimlerin çıkarılmış, fakat p -değeri çok az değişmiştir. Bu nedenle, tanılama aşmasında verilen Box-Cox grafiğinde önerildiği üzere modeli oluşturacak verilerin doğal logaritması alınmıştır. Elde edilen verilerin dağılımında oluşan problemler böylelikle normalleştirilmiştir. Ardından modele etkisi kısıtlı olan faktörler (p -değeri 0,1'in üzerinde olanlar) modelden çıkartılarak model indirgemesi yapılmıştır. Bu paragraftan sonraki veriler, bu düzeltmelerin

yapılmasından sonra elde edilen verilerdir. Çalışmanın tamamında daha fazla açıklama yapmadan bu düzeltmeler yapılacak ve düzeltilmiş veriler verilecektir.

Akı miktarı için ANOVA sonuçları Tablo 16’de verilmiştir. Modelin F-değeri 2047,43’tür. Sadece %0,01 ihtimalle *gürültü* nedeniyle F-değeri bu büyüklükte olabilir. Modelin *p*-değeri değeri <0,0001’dir ve bağımsız değişkenler ile akı arasındaki ilişki açıklanabilir. B, D, AD, CD değerleri anlamlı; A ve A² değerleri çok anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği F-değeri 3,32 ve *p*-değeri 0,0930’dur. Model uyum eksikliği “anlamdı değil” olarak belirtilse de *p*-değerinin 0,1’e yakın olması dikkate alınmalıdır. Modelin korelasyon katsayısı R² 0,9981 olarak belirlenmiştir. Düzeltilmiş ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,9976 ve 0,9968’dir. Deneysel verilerdeki varyasyonun çok büyük bir bölümünün model ile açıklanabildiği ve düzeltilmiş ile öngörülen R² değerleri arasında uyumluluk olduğu görülmektedir. Yeterli hassasiyet değeri 118,327’dir. Model dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir.

Tablo 16: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	75,33	7	10,76	2047,43	< 0,0001	Anlamlı
<i>A- Membran</i>	73,63	1	73,63	14009,34	< 0,0001	
<i>B- pH</i>	0,084	1	0,084	16,01	0,0004	
<i>C- Giriş Cr(VI) kons,</i>	8,862E-003	1	8,862E-003	1,69	0,2051	
<i>D- PEG 200 kons,</i>	0,070	1	0,070	13,23	0,0011	
<i>AD</i>	0,026	1	0,026	4,91	0,0353	
<i>CD</i>	0,041	1	0,041	7,79	0,0095	
<i>A²</i>	1,62	1	1,62	308,46	< 0,0001	
<i>Artıklar</i>	0,14	27	5,256E-003			
<i>Uyum eksikliği</i>	0,13	22	6,038E-003	3,32	0,0930	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	9,085E-003	5	1,817E-003			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	75,47	34				
<i>R²</i>	0,9981					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,9976					
<i>Öngörülen R²</i>	0,9968					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	118,327					

Tablo 17: PEG 200 ile Cr(VI) gideriminde Akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

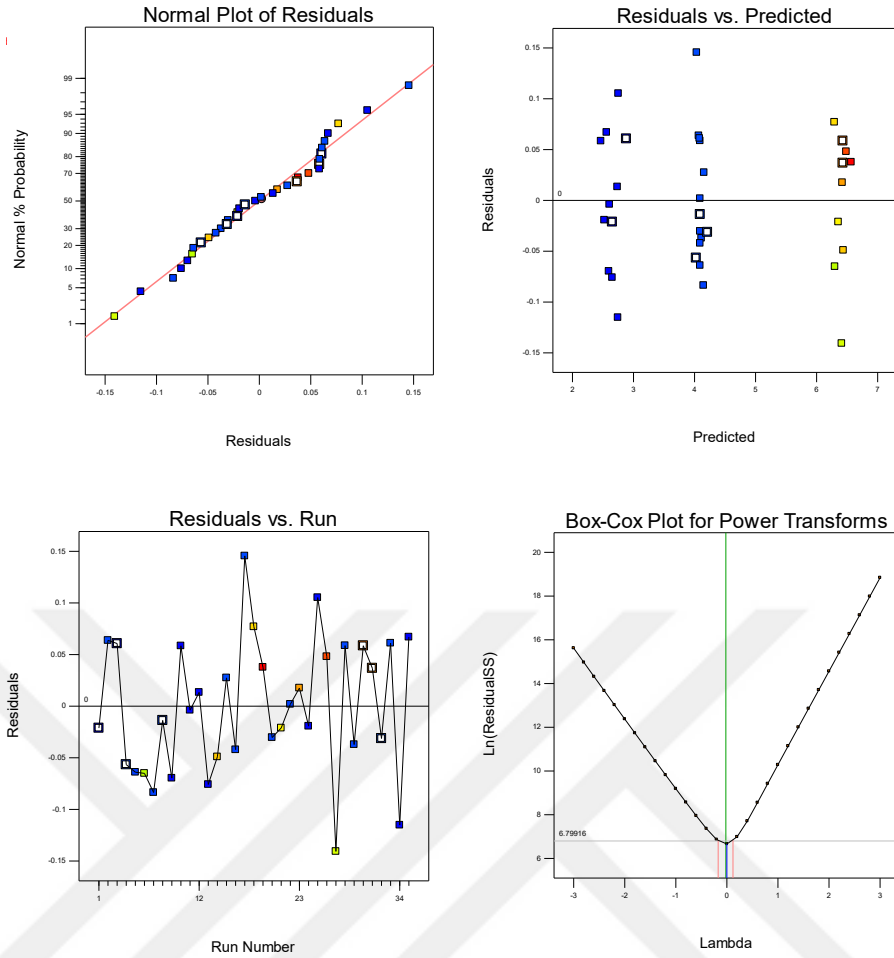
ln(Akı miktarı)	=
+4,09	
-1,88	* A
-0,065	* B
-0,022	* C
-0,056	* D
-0,037	* AD
+0,051	* CD
+0,44	* A ²

$$\ln(\text{Akı miktarı}) = +4,09 - 1,88 A - 0,065 B - 0,022 C - 0,056 D - 0,037 AD + 0,051 CD + 0,44 A^2 \quad [7.2]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerden A, B, C, D, AD'nin etkilerinin negatif olduğu görülmektedir. Yani membran gözenekleri daraldıkça, pH arttıkça, giriş Cr(VI) konsantrasyonu arttıkça ve PEG 200 konsantrasyonu arttıkça akı miktarı düşmektedir. Formülde görüldüğü üzere en büyük etki membran tipinden kaynaklanmaktadır.

Tanımlama diyagramları

Şekil 34'te studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde bir noktaya gruplanmış veriler gözlemlenmemiştir. Box-Cox grafiğinde (d) lambda değeri 0 olarak belirlenmiştir. Doğal logaritma alınması uygundur anlamına gelmektedir. Bu bölümde daha önce belirtildiği üzere verilerin doğal logaritması alınarak model çıkarılmıştır. Box-Cox grafiğinden uygulanması önerilen dönüşümün gerçekleştirildikten sonra da önerilmesi durumunda yeni bir değişiklik yapılmadan modele devam edilmelidir.

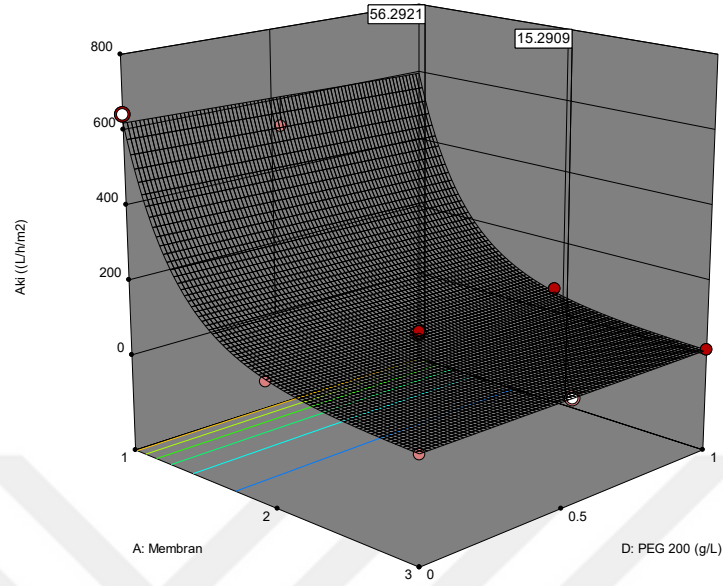


Şekil 34: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde giderim Akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)Artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)Artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

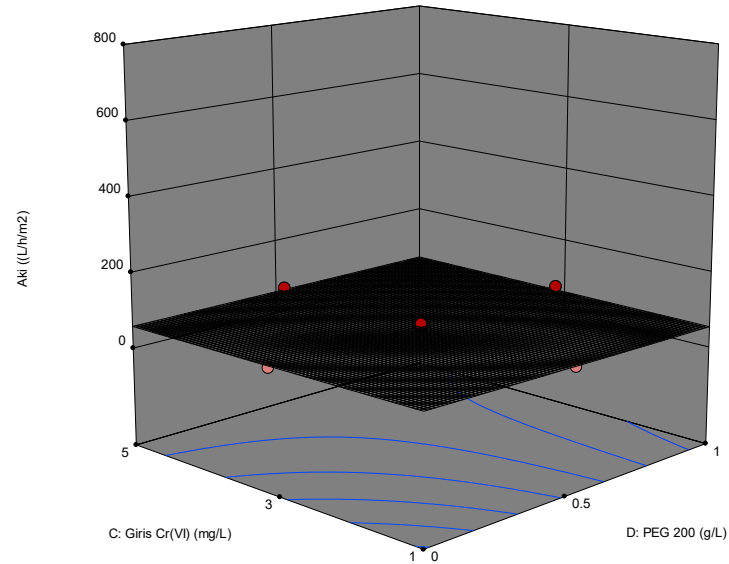
Model Grafikleri

AD (membran tipine karşılık PEG 200 konsantrasyonu) ve CD (giriş Cr(VI) konsantrasyonuna karşılık PEG 200 konsantrasyonu) kodlu faktörleri arasındaki ilişkilerin verildiği yanıt yüzeyleri Şekil 35 ve Şekil 36’da verilmiştir. PEG 200’ün akı miktarı üzerinde etkisi çok azdır. Membran tipi MF de iken akı çok yüksek, NF’de ise beklendiği gibi azdır. Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun da akı üzerine etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Bu da göstermektedir ki çalışma aralığındaki giriş Cr(VI) ve PEG 200 konsantrasyonlarının akı üzerine ve dolayısı ile membranların tıkanma özelliklerine etkisi gözlemlenmemiştir. Ayrıca yanıt yüzeye eklenen bayraklardan 0,5

g/L PEG 200 konsantrasyonunda UF ve NF için akı miktarlarının sırasıyla 56,29 ve 15,29 L/h/m² olduğu görülmektedir.



Şekil 35: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde (D) PEG 200 konsantrasyonuna (g/L) karşılık (A) Membran tipinin ilişkisinin Akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (C) Giriş Cr(VI) kons.: 3 mg/L, (B) pH 6



Şekil 36: PEG 200 ile membran sisteminde Cr(VI) gideriminde (D) PEG 200 konsantrasyonuna (g/L) karşılık (C) Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun ilişkisinin Akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri; (A) Membran tipi: UF, (B) pH 6

7.1.3. Doğrulama ve sonuç

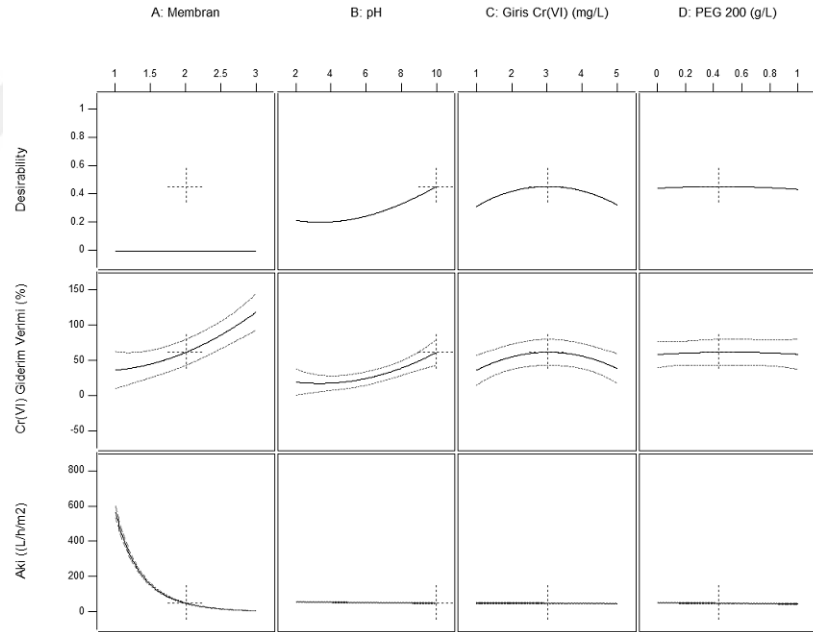
Yazılımın optimizasyon modülü kullanılarak istenebilirlik (desirability) katsayısı gözetilerek UF ve NF membranları için ayrı ayrı optimum şartlar belirlenmiştir. Kriter olarak B, C ve D bağımsız değişkenleri dizayn aralığı içerisinde olacak şekilde seçilmiştir. Yanıt değişkenleri olan Cr(VI) giderim verimi ve akı miktarı maksimum olacak şekilde seçilmiştir. Cr(VI) giderim verimi temel amaç olduğundan ağırlığı +5, akı miktarının ağırlığı +1 seçilmiştir. Önerilen çözümlerden en yüksek istenebilirlik katsayısına sahip olanlar arasında uygun çözümler Tablo 18 ve Tablo 20’de verilmiştir. Tablolarda görüldüğü üzere istenebilirlik katsayıları yüksek değildir. Bu durum membranların tutma kapasitesinin artması ile geçirgenliklerinin azalması anlamına gelmesi nedeniyle gerçekleşmektedir. Modeli oluşturan veriler arasında MF membranından elde edilen çok yüksek akı değerleri bulunmaktadır. Bu değerler, NF ve UF membranından elde edilen akıların optimumdan uzak olduğu şeklinde yorumlanmakta ve istenebilirlik katsayısını düşürmektedir. Bu noktada MF membranı ile ilgili bir çözümün ortaya konulmayacağını da belirtmek gerekmektedir. Oluşturulan modele göre MF membranı ile pH’a bağlı olarak %5-30 giderim elde edilmektedir. Aynı zamanda PEG 200 ilavesi ile giderim verimi az miktarda artış göstermektedir. Akı miktarı beklendiği gibi çok yüksektir ($\sim 740 \text{ L/h/m}^2$).

Genel olarak Cr(VI) giderim verimi arttıkça akı azalmaktadır. Ağırlıkça Cr(VI) giderimi önem taşıdığından yazılım mümkün olan en yüksek Cr(VI) giderim oranlarına göre çözümler üretmiştir.

Öncelikle ultrafiltrasyon membranının hedef olarak alındığı durumda ortaya çıkan çözüm incelenmiştir. UF membranındaki çözüm önerileri Tablo 18’de verilmiştir. pH 10’da giriş Cr(VI) konsantrasyonu 3 mg/L civarında ve PEG 200 konsantrasyonu orta noktaların biraz altında giderim verimi %63 seviyelerine çıkmaktadır. PEG 200 konsantrasyonunun azalması ile giderim veriminde bir miktar azalmaya karşılık akı miktarı artmaktadır. Maksimum PEG konsantrasyonunda pH 8,2 ve pH 2’de giderim verimi sırasıyla %41 ve %24’tür. UF membranı için seçilen çözüm pH 10’da $3,022 \text{ mg/L}$ giriş Cr(VI) ve $0,435 \text{ mg/L}$ PEG 200 konsantrasyonudur. Bu değerlerde %63,55 giderim verimi ve $56,66 \text{ L/h/m}^2$ akı miktarı beklenmektedir. Seçilen çözüm için faktörler arasındaki etkileşim Şekil 37’de özetlenmiştir.

Tablo 18: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A: Membran	Hedef: 2 (UF)	1	3	3			
B: pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
C: Giriş Cr(VI) kons.	Aralık içerisinde	1	5	3			
D: PEG 200	Aralık içerisinde	0	1	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	-7	95,2	5			
Akı	maksimize	12,24	739,76	1			
Çözümler							
No	pH	Giriş Cr(VI) kons., mg/L	PEG 200 kons., g/L	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı, L/h/m ²	İstenebilirlik	
1	10,000	3,022	0,435	63,546	56,655	0,461	Seçilen
6	10,000	3,003	0,443	63,555	56,618	0,461	
7	10,000	2,988	0,454	63,566	56,562	0,461	
16	10,000	3,037	0,392	63,442	56,910	0,461	
38	10,000	3,111	0,254	62,831	57,672	0,459	
61	8,171	2,754	1,000	41,414	54,636	0,334	
62	2,000	2,891	0,945	24,690	60,895	0,240	



Şekil 37: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması

Tablo 19’da çözüm için doğrulama verilmiştir. Seçilen çözüm olan pH 10, Giriş Cr(VI) konsantrasyonu 3,02 mg/L ve PEG 200 konsantrasyonu 0,44 g/L iken %61,33 Cr(VI) giderimi ve 49,05 L/h/m² olarak elde edilmiştir.

Tablo 19: PEG 200 ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması

Faktör	İsmi	Değer	Alt değer	Üst değer	Std. sapma.	Kodlanma	
<i>A</i>	Membran	2,00	1,00	3,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	pH	10,00	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	Giriş						
	Cr(VI)	3,02	1,00	5,00	0,000	Gerçek	
<i>D</i>	kons, mg/L						
	PEG 200						
	kons, g/L	0,44	0,000	1,00	0,000	Gerçek	
Yanıt	Öngörülen ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	63,5467	63,5467	15,15	1	26,98	61,33	100,12
<i>Akı</i>	56,6512	56,5027	4,10173	1	48,2676	49,06	66,1429

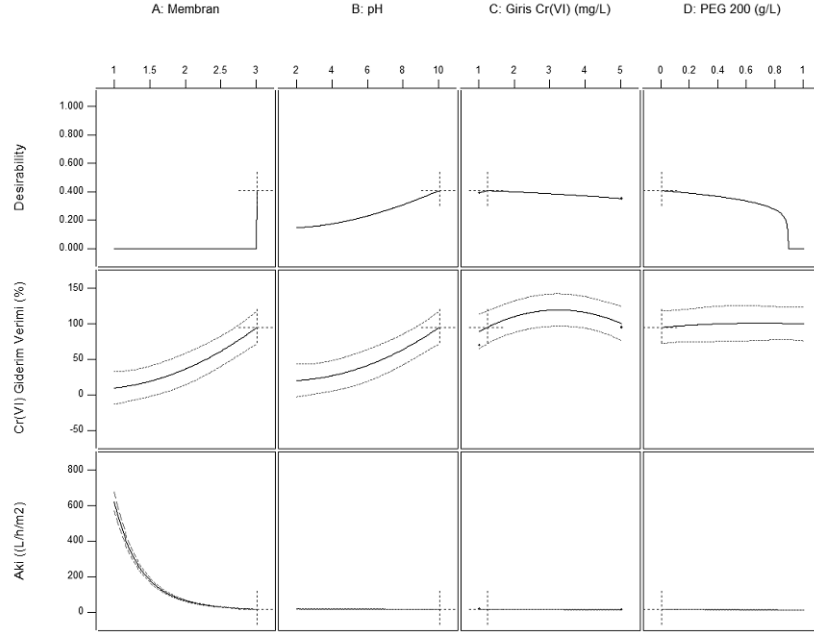
*Prediction Interval, tahmin aralığı

Ultrafiltrasyon membranında elde edilen sonuçlardan PEG polimerinin giderim verimini ciddi şekilde iyileştiremediği görülmektedir. Giderim verimi PEG konsantrasyonundan bağımsızdır. Muhtemel membran yüzeyini kaplayan PEG moleküllerinin oluşturduğu jel tabakası veya PEG'in Cr(VI) bileşiklerini indirgemesi nedeniyle bir miktar Cr(VI) giderimi gerçekleşmiştir.

Tablo 20: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri

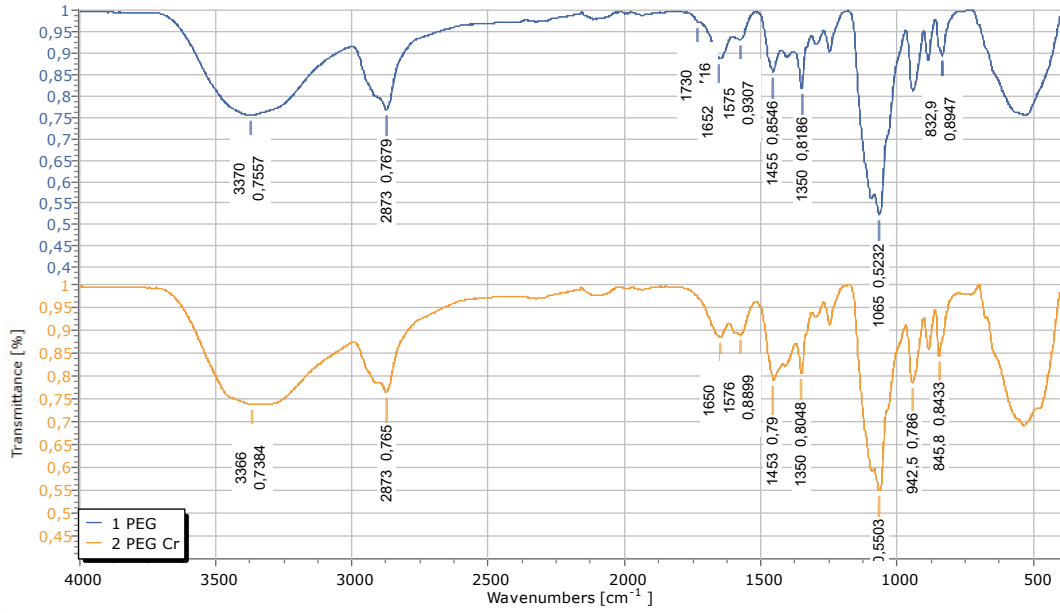
	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A: Membran	Hedef: 3 (NF)	1	3	3			
B: pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
C: Giriş Cr(VI) k.	Aralık içerisinde	1	5	3			
D: PEG 200	Aralık içerisinde	0	1	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	-7	95,2	5			
Akı	maksimize	12,24	739,76	1			
Çözümler							
No	pH	Giriş Cr(VI) kons, mg/L	PEG 200 kons,, g/L	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı, L/h/m ²	İstenebilirli k	
1	10,000	1,225	0,000	95,200	15,611	0,408	Seçilen
3	9,954	1,257	0,000	95,202	15,604	0,408	
5	9,896	1,299	0,000	95,200	15,595	0,408	
10	9,721	1,429	0,000	95,201	15,565	0,407	
24	8,756	2,359	0,000	95,201	15,285	0,401	
26	8,479	2,907	0,000	95,200	15,050	0,396	
28	8,435	3,214	0,000	95,201	14,894	0,392	

Nanofiltrasyon membranında ise durum farklıdır. Tablo 20 ve Şekil 38’de çözüm önerileri ve seçilen çözüme ait tüm faktörlerin etkileşimleri verilmiştir. NF membranında yüksek pH’ta ve neredeyse önerilen çözümlerin hepsinde, PEG 200 ilave edilmeksizin giderim verimi %95 seviyesindedir. Fakat buna karşılık akı miktarı 15 L/h/m² gibi düşük bir değer elde edilmiştir.



Şekil 38: PEG 200 ile NF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması

NF membranı ile çalışılmasının amacı bu membrandan kimyasal kullanmaksızın ne kadar verim alındığı ve akı miktarının hangi seviyede olduğunun belirlenmesi olduğu için NF membranı için elde edilen çözümler için doğrulama yapılmamıştır. Beklendiği gibi çalışılan NF membranında herhangi bir kimyasal eklenmeksizin yüksek Cr(VI) giderim verimi almak mümkündür fakat akı miktarı çok düşük olmaktadır. UF membranında ise akı miktarı 4 katına çıkmasına rağmen giderim miktarı NF membranları kadar yüksek değildir. Bu model için özellikle pH seviyesine bağlı olarak %15-63 arasında değişiklik göstermektedir. UF membranı için PEG 200’ün Cr(VI) giderimini arttırdığı belirlenmiştir fakat etkisi sınırlıdır. PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG içeren solüsyonun FT-IR spektrumları Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 39: PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG'in FT-IR spektrumu

PEG için 3370 cm⁻¹'de geniş bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. Hidroksil grubuna karşılık gelir. 2873 cm⁻¹, 1652 cm⁻¹, 1065 cm⁻¹'deki keskin pikler C-H (metilen grubu), C=O ve C-O gerilme vibrasyonlarına atfedilmektedir. 1455 cm⁻¹ C-H₂ ve 1350 cm⁻¹ ve 1248 cm⁻¹ C-O gerilme vibrasyonudur. 1065 cm⁻¹'deki pik C-O-C (eter grubu) gerilmesidir. 1730 cm⁻¹ bandındaki (C=O) kayma aldehit ile ilişkilendirilir ve bunu doğrulayabilir. 832 cm⁻¹'de bulunan Cr-O gerilmesine ait bandın şiddetinin artarak 845 cm⁻¹'e kayması olası ise Cr(VI) için olası bir adsorpsiyonu göstermektedir. (Askari vd., 2019; Charmi vd., 2019; Chieng vd., 2013; Johnston & Chrysochoou, 2012; Khairuddin vd., 2016; Liu vd., 2016; Reddy Polu & Kumar, 2011).

Şekil 99(EK)'da PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG'in SEM görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiştir. PEG için C ve O pikleri gözlenmekle beraber Na varlığının pH ayarı ve Si ise kullanılan cam malzemeler nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Çözelti içerisinde artık bir kalsiyum safsızlığı görülmektedir. Cr(VI) yüklenmiş PEG'de ise C, O ve Cr pikleri görülmektedir.

PEG molekül zincirindeki oksietilen alt biriminin (-CH₂CH₂O) C-O-C segmentinin Cr(VI)'nın Cr(III)'e aşağıdaki reaksiyon şeklinde indirgenmesinde rol oynayabileceği bildirilmiştir.



Bilindiği üzere PEG, Cr(VI)'yı düşük pH'larda daha iyi indirgemektedir (J. Liu vd., 2016; S. Wang vd., 2022; Wu vd., 2020). Kullanılan membranlarda giderim verimi pH'ın artması ile artış göstermektedir. Bu durum pH koşullarına bağlı olarak Cr(VI) türlerinin yük durumu ve boyutları ile açıklanabilir. Örneğin asidik koşullarda (<6,46) Cr(VI) ağırlıklı olarak tek değerlikli HCrO_4^- olarak bulunur ve çözelti bazik hale geldiğinde iki değerlikli bir anyona (CrO_4^{2-}) dönüşür. pH'ın artması, membranların yüzey yükünün negatif hale gelmesine neden olur. Bu durumda membran ile daha negatif yüklü olan CrO_4^{2-} arasında artış gösteren bir elektrostatik itme (Donnan dışlaması) söz konusu olabilir. Ayrıca CrO_4^{2-} 'nin HCrO_4^- 'e göre daha büyük hidratlı yarıçapa sahip olması nedeniyle yüksek pH'larda Cr(VI) giderim mekanizmasının daha verimli olmasına neden olabilir (Jo vd., 2022). Son olarak Cr(VI)'nın tamamen indirgenip indirgenmediği bilinmemekle beraber NF membranında tamamen tutulurken, UF membranında %60 civarında tutulmuştur. Bu da Cr(VI)'nın tamamen indirgenmediğini ve UF'de tamamen tutulamadığını göstermektedir. İndirgemenin iki aşamada önce pH'ın indirilerek, ardından yükseltilerek yapılması giderim verimini arttırabilir.

7.2. Kitosan Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi

Çalışmanın Kitosan ile gerçekleştirilen bu kısmında 0,1 M asetik asit içerisinde 1 g kitosan çözülerek hazırlanan kitosan çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti 60°C’de 24 saat karıştırılmış ve 4°C’de saklanmıştır. Deneysel tasarımda pH (A), giriş Cr(VI) konsantrasyonu (B) ve kitosan konsantrasyonu (C) olarak kodlanmıştır. Yanılar Cr(VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akışı, L/h/m² (R2)’dir. Kodlu ve gerçek değerler Tablo 21’de verilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde pH aralığı 2-10 arasında alınmıştır. Giriş Cr(VI) konsantrasyonu 0-5 mg/L arasındadır. Çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonu 0-535 mg/L olacak şekilde çalışılmıştır. Model daha önceki bölümde olduğu gibi yüzey merkezli CCD olarak tasarlanmıştır. Yıldız noktalar dizayn küpünün kenarlarının ortalarında. Cr(VI) içeren sentetik atıksu manyetik karıştırıcıda karışmakta iken içerisine deney matrisinde belirtildiği miktarlarda polimer eklenmiştir. pH ayarlanmış ve 60 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışım UF membranına verilmiştir. 4 bar basınç altında, karıştırıcı açık iken filtrasyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 21: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminin modellenmesinde kullanılan bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>
<i>A</i>	pH		2	10	-1,000=2 1,000=10
<i>B</i>	Giriş Cr(VI)	mg/L	1	5	-1,000=1 1,000=5
<i>C</i>	Kitosan	mg/L	0	535	-1,000=0 1,000=535

RSM yazılımının yüzey merkezli CCD modeli için önerdiği deney programı ve elde edilen veriler Tablo 22’te verilmiştir. Deneyler yazılımın gösterdiği sıra ile yapılmıştır. Oluşturulan matristeki kaldırma noktaları arasından 1’e yakın olanlar gerekli görüldüğünde tekrar edilmiştir.

Tablo 22: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Giriş Cr(VI) kons., mg/L), C (kitosan kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
14	1	6	3	535	87,67	33,82
4	2	10	5	0	18,6	70,72
15	3	6	3	267,5	100	31,8
19	4	6	3	267,5	100	32,8
6	5	10	1	535	30	36,5
12	6	6	5	267,5	99,4	20,01
1	7	2	1	0	19	40,13
20	8	6	3	267,5	96	26,19
8	9	10	5	535	18,4	23,99
5	10	2	1	535	30	39,97
9	11	2	3	267,5	29,33	47,19
11	12	6	1	267,5	97	35,13
7	13	2	5	535	44	33,75
13	14	6	3	0	30,67	56,95
18	15	6	3	267,5	98	36,83
17	16	6	3	267,5	51	25,14
10	17	10	3	267,5	40	31,65
2	18	10	1	0	19	55,6
3	19	2	5	0	18,4	60,29
16	20	6	3	267,5	98,33	39,58

7.2.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Model özeti Tablo 23’de verilmiştir. Görüldüğü gibi Kuadratik model p-değeri <0,0001’in altındadır. Model kuadratik olarak oluşturulduğunda modelin uyum eksikliği p-değeri 0,2915 olarak belirlenmiştir ki >0,1 olduğundan modelin dizayn bölgesine hâkim olduğu anlaşılmaktadır. Düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerinin birbirine yakın olması istenir. Kuadratik model için düzeltilmiş R² değeri 0,8815 olarak hesaplanmıştır. Model tarafından açıklanabilen datanın varyasyonu yeterince büyüktür. Modelde öngörülen R² değeri 0,4211 olarak özetlenmiştir. Yanıta etki etmeyen parametrelerin çıkarılması ile değerin yükselmesi beklenmektedir. Bu haliyle yazılımın önerdiği kuadratik model kullanılmıştır.

Tablo 23: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	0,5572	0,0030	0,055	0,1182	-0,0471	-0,5692	
<i>2FI</i>	0,9225	0,0017	0,060	0,1493	-0,2433	-4,9134	
<i>Kuadratik</i>	< 0,0001	0,2915	0,019	0,9376	0,8815	0,4211	Önerilen
<i>Küçük</i>	0,1578	0,7618	0,015	0,9762	0,9248	0,3836	

Kitosan destekli UF ile Cr(VI) giderim verimi için ANOVA sonuçları Tablo 24’de verilmiştir. Modelin 35,68 olan F-değeri ve *p*-değeri değerinin <0,0001 olması kurulan modelin çok anlamlı olduğunu göstermektedir ve bağımsız değişkenler ile Cr(VI) gideriminin açıklanabilmektedir. Bu model için öncelikle Box-Cox grafiğine bakılmış ve lambda -0,5 olduğu görülmüştür. Yazılım modelin ters karekök güç yasasına göre düzenlenmesini önermiştir ve dönüşüm yapılmıştır. Ardından modele etkisi kısıtlı olan faktörler, *p*-değeri 0,1’in üzerinde olan faktörler, modelden çıkarılmıştır. A^2 , C, C^2 anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği F-değeri 1,54’tür, bu da modelin çıkarım yaptığı ilişki anlamlıdır anlamına gelir. *p*-değeri 0,3304’tir ki değişkenler arasında ilişki vardır ve rastgele oluşmamıştır anlamına gelir. Modelin korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 ’leri sırasıyla 0,9049, 0,8795 ve 0,8076’dır. Deneysel verilerdeki varyasyonun büyük bölümünün model ile açıklanabildiği ve düzeltilmiş ile öngörülen R^2 ’ler arasında uyumluluk olduğu görülmektedir. Yeterli hassasiyet 14,286’dır ve model dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir.

Tablo 24: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	0,050	4	0,012	35,68	< 0,0001	Anlamlı
<i>A-pH</i>	2,979E-004	1	2,979E-004	0,85	0,3711	
<i>C-Kitosan</i>	6,178E-003	1	6,178E-003	17,64	0,0008	
A^2	0,014	1	0,014	39,24	< 0,0001	
C^2	4,583E-003	1	4,583E-003	13,08	0,0025	
<i>Artıklar</i>	5,255E-003	15	3,503E-004			
<i>Uyum eksikliği</i>	3,969E-003	10	3,969E-004	1,54	0,3304	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	1,286E-003	5	2,573E-004			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	0,055	19				
R^2	0,9049					
<i>Düzeltilmiş R^2</i>	0,8795					
<i>Öngörülen R^2</i>	0,8076					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	14,286					

Tablo 25: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

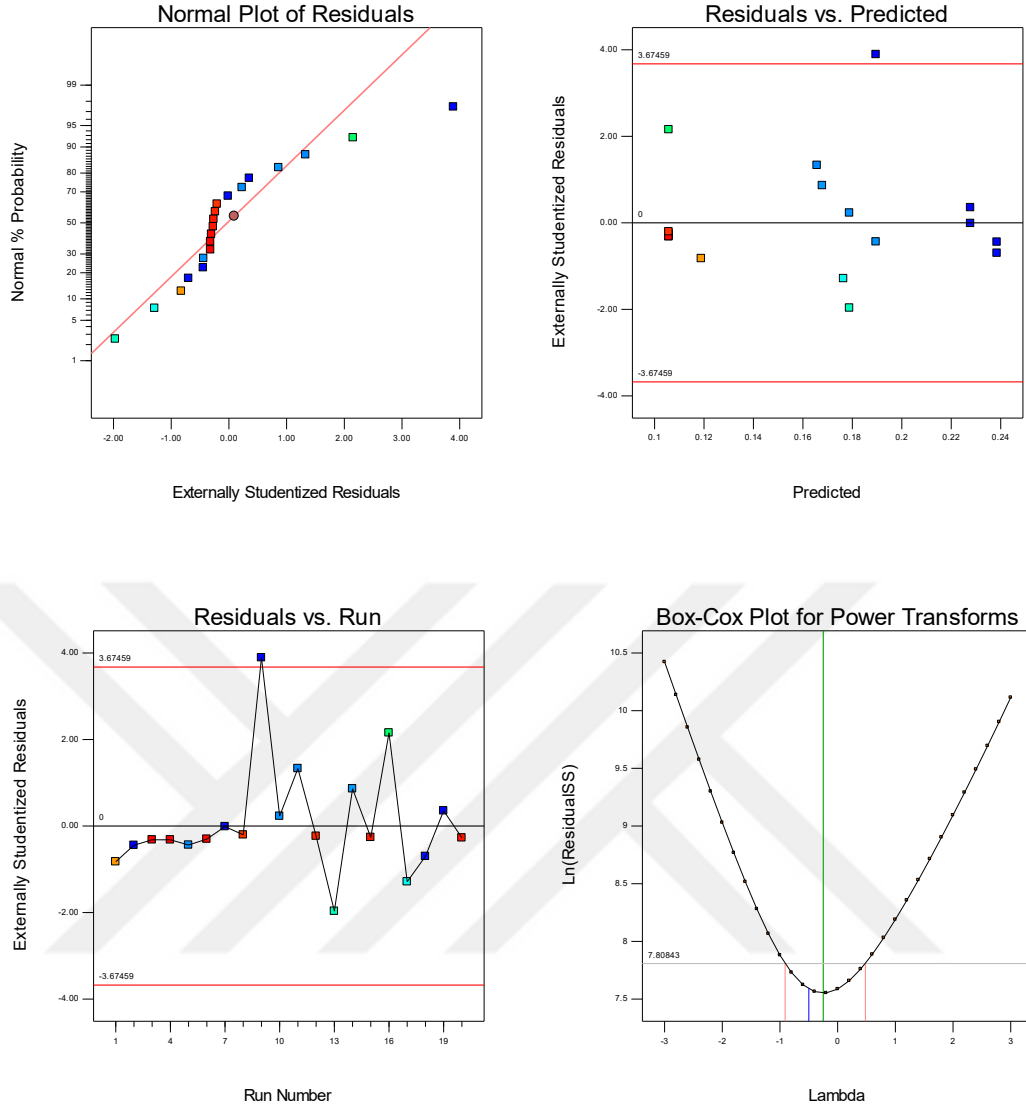
1/Sqrt(Cr(VI) Giderimi)	=
+0,11	
+5,458E-003	* A
-0,025	* C
+0,066	* A ²
+0,038	* C ²

$$1/\text{Sqrt}(\text{Cr(VI) giderimi } \%) = + 0,11 + 5,458\text{E-}003 \text{ A} - 0,025 \text{ C} + 0,066 \text{ A}^2 + 0,038 \text{ C}^2 \quad [7.4]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde A² ve C² kodlu faktörlerinin etkisinin sinerjik olduğu görülmektedir. Bu da pH ve kitosan değerindeki artışın Cr(VI) giderimini ikinci dereceden bir fonksiyon şeklinde değiştirdiği ve deney alanı içerisinde bir yerel maksimum veya yerel minimum elde edildiği anlamına gelmektedir. A kodlu değer olan pH'ın giderim verimine etkisi çok azdır. Bu faktör A²'nin varlığında hiyerarşik olarak model içerisinde. Cr(VI) giriş konsantrasyonunun ise etkisi neredeyse yoktur.

Tanımlama diyagramları

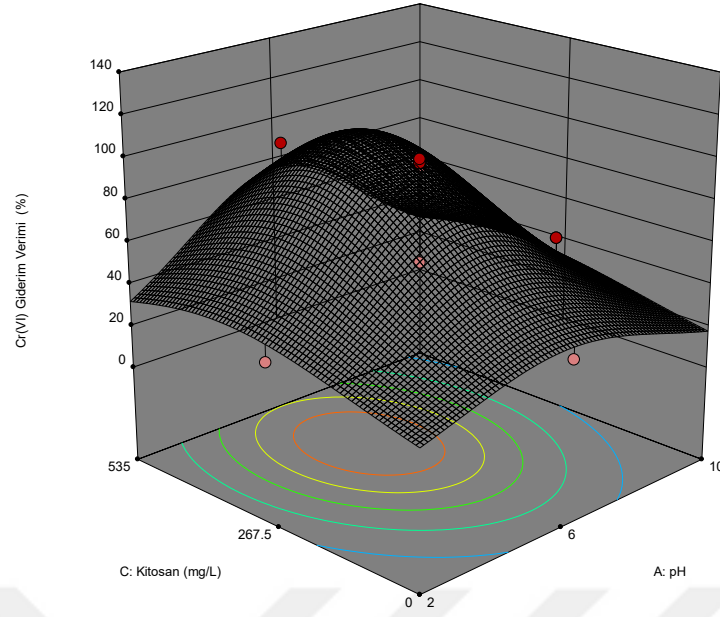
Şekil 40'da studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar *Run 9* haricinde homojen dağılmıştır. *Run 9* kitosan konsantrasyonu en yüksek değerlerdeyken pH 10'da yapılan çalışmadır. Model, yüksek pH'ta yüksek giderim olması gerektiğini iddia etmektedir. Gözlemsel yanıtların tahmin edilen yanıtlardan çıkarılması ile elde edildiğinden bu artık eğriden uzaktadır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde ilk 8 çalışmanın olduğu bölüm gruplanmış olduğu görülmektedir. Literatürde bu durumun dışarıdan kaynaklanan bir etki nedeni ile olabileceğini söylemektedir (Fahmy vd., 2020; STAT 501, t.y.). Box-Cox grafiği (d)'nde lambda değeri -0,5 olarak belirlenmiştir ve ters karekök güç yasasına dönüştürülmüştür. Bölümün öncesinde verilen datalar, Box-Cox dönüşümü yapılmış datalardır.



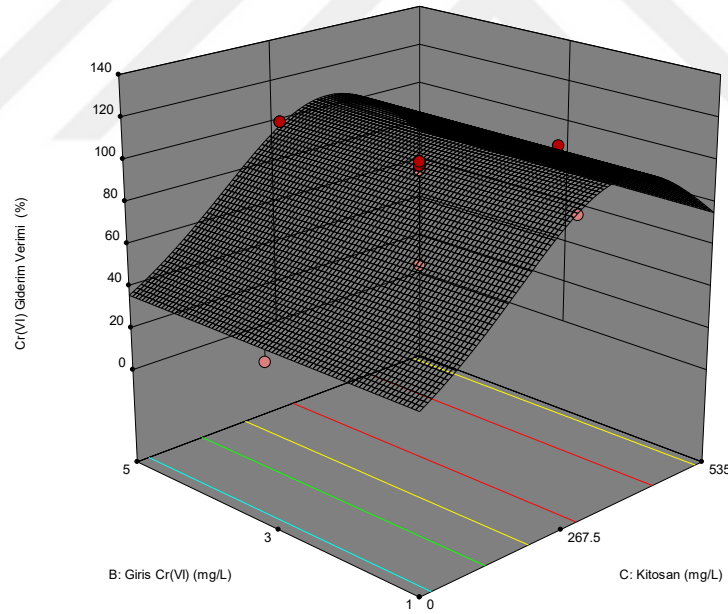
Şekil 40: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

Model Grafikleri

Kitosanın kullanıldığı PEUF ile Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 41’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonu, Şekil 42’de kitosan konsantrasyonuna karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu ve Şekil 43’te pH’a karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu olarak verilmiştir.

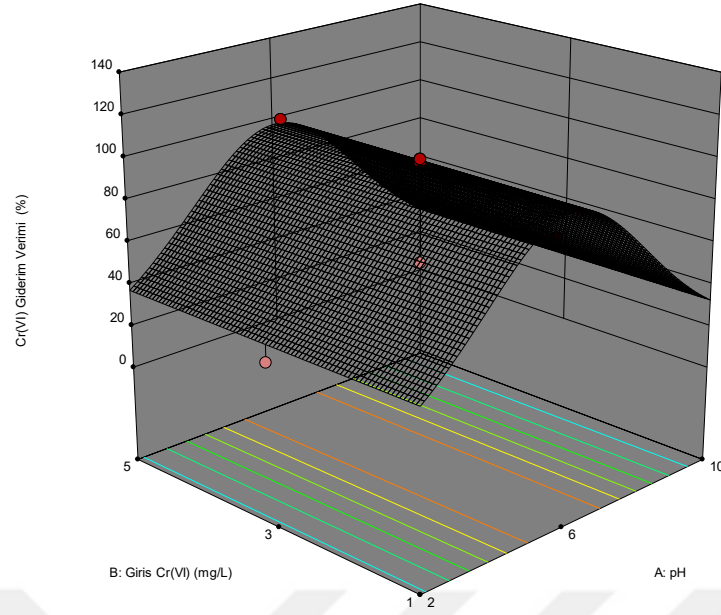


Şekil 41: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu= 3 mg/L



Şekil 42: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH= 6

Şekil 41'de bir maksimum grafiği elde edilmiştir. Görüldüğü üzere pH 4,6 ile 7 arasında ve yaklaşık 270-450 mg/L kitosan konsantrasyonunda %95'in üzerinde giderim verimi elde edilebilmektedir.



Şekil 43: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) kitosan konsantrasyonu= 267,5 mg/L

ANOVA'dan elde edilen matematiksel denkleme göre giriş Cr(VI) konsantrasyonunun etkisinin neredeyse olmadığı belirlenmişti. Şekil 42'de pH 6'da 250-450 mg/L aralığında kitosan konsantrasyonunun %95 oranında Cr(VI) giderimi gerçekleştirebildiği fakat giriş Cr(VI) konsantrasyonunun bu giderim verimi üzerine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu noktada oluşan polimer yapıları çalışma aralığındaki tüm Cr(VI)'yı kendine bağlayabildiği düşünülmektedir. Şekil 43'te de benzer bir durum ortaya çıkmıştır. Sabit bir kitosan konsantrasyonunda (267,5 mg/L) giderim verimi (%), giriş Cr(VI) konsantrasyonundan bağımsızdır. pH 4,8-6,8 aralığında giderim verimi %95'in üzerindedir. Kitosanın K_{pa} değeri 6,5 olduğundan pH 6,9'da bile amin gruplarının bir kısmı protonlanmış haldedir (Sudhakar vd., 2018; Verbych vd., 2006). Kitosanın sudaki çözünürlüğünün de etkisi olabilir. pH'ın düşmesi ile protonasyona uğrayan kitosanın sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Molekül ağırlığının düşmesi ile Cr(VI) anyonlarını bağlıyor olsa bile membranın gözeneklerinden geçiyor olabilir. Bu durumda membran gözeneklerinden geçmeyecek kadar büyük molekül ağırlıklı ve anyonik Cr(VI) bileşiklerini amin gruplarına bağlayacak kadar protonasyona uğradığı pH 4,6-7 aralığında yüksek Cr(VI) gideriminin olması söz konusu olabilir.

7.2.2. Akı miktarı (R²) yanıtı için model

Kitosan ile gerçekleştirilen PEUF çalışmasında akı miktarının optimizasyonu için oluşturulacak model özeti Tablo 26’de verilmiştir. Kuadratik model p -değeri 0,0014’tür. Model kuadratik olarak oluşturulduğunda modelin uyum eksikliği p -değeri 0,5368 olarak belirlenmiştir. Bu da modelin dizayn bölgesine hakim olacağını göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerinin birbirine yakın olması istenir. Kuadratik model için düzeltilmiş R^2 değeri 0,8204 olarak hesaplanmıştır. Model tarafından açıklanabilen datanın varyasyonu yeterince büyüktür. Modelde öngörülen R^2 değeri 0,5720 olarak özetlenmiştir. Yanıta etki etmeyen parametrelerin çıkarılması ile değerin yükselmesi beklenmektedir. Bu haliyle yazılımın önerdiği kuadratik model kullanılacaktır.

Tablo 26: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p- değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R^2</i>	<i>Düzeltilmiş R^2</i>	<i>Öngörülen R^2</i>	
<i>Lineer</i>	0,0217	0,0507	10,69	0,4440	0,3397	-0,0066	
<i>2FI</i>	0,2825	0,0528	10,30	0,5810	0,3876	-1,1909	
<i>Kuadratik</i>	0,0014	0,5368	5,58	0,9055	0,8204	0,5720	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,3908	0,6254	5,34	0,9480	0,8354	-2,3367	

Kitosan destekli UF ile Cr(VI) gideriminde akının optimizasyonu için ANOVA analiz sonuçları Tablo 27’de verilmiştir. Modelin 18,73 olan F-değeri ve buna bağlı p -değeri <0,0001’dir. Modelin anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenler ile akı miktarının açıklanabilir olduğunu gösterir. Bu modele etkisi kısıtlı olan faktörler, p -değeri 0,1’in üzerinde olan faktörler, modelden çıkarılmıştır. C ve C² çok anlamlı; AC ve BC anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği F-değeri 0,69’dur, bu da modelin çıkarım yaptığı ilişki mantıklıdır anlamına gelir. Uyum eksikliği p -değeri 0,6957’dir ki modelin deneysel bölgeyi temsil edebildiği anlamına gelir. Modelin korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 ’leri sırasıyla 0,8963, 0,8485 ve 0,7804’tür. Deneysel verilerdeki varyasyonun büyük bölümünün model ile açıklanabildiği ve düzeltilmiş ile öngörülen R^2 arasında uyumluluk olduğu görülmektedir. Yeterli hassasiyet 14,820’dir ve model dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir.

Tablo 27: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	2949,34	6	491,56	18,73	< 0,0001	Anlamlı
<i>A-pH</i>	3,76	1	3,76	0,14	0,7113	
<i>B-Giriş Cr(VI) kons,</i>	1,27	1	1,27	0,049	0,8290	
<i>C-Kitosan</i>	1455,88	1	1455,88	55,47	< 0,0001	
<i>AC</i>	145,61	1	145,61	5,55	0,0349	
<i>BC</i>	300,25	1	300,25	11,44	0,0049	
<i>C²</i>	1042,57	1	1042,57	39,72	< 0,0001	
<i>Artıklar</i>	341,20	13	26,25			
<i>Uyum eksikliği</i>	178,94	8	22,37	0,69	0,6957	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	162,26	5	32,45			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	3290,54	19				
<i>R²</i>	0,8963					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,8485					
<i>Öngörülen R²</i>	0,7804					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	14,820					

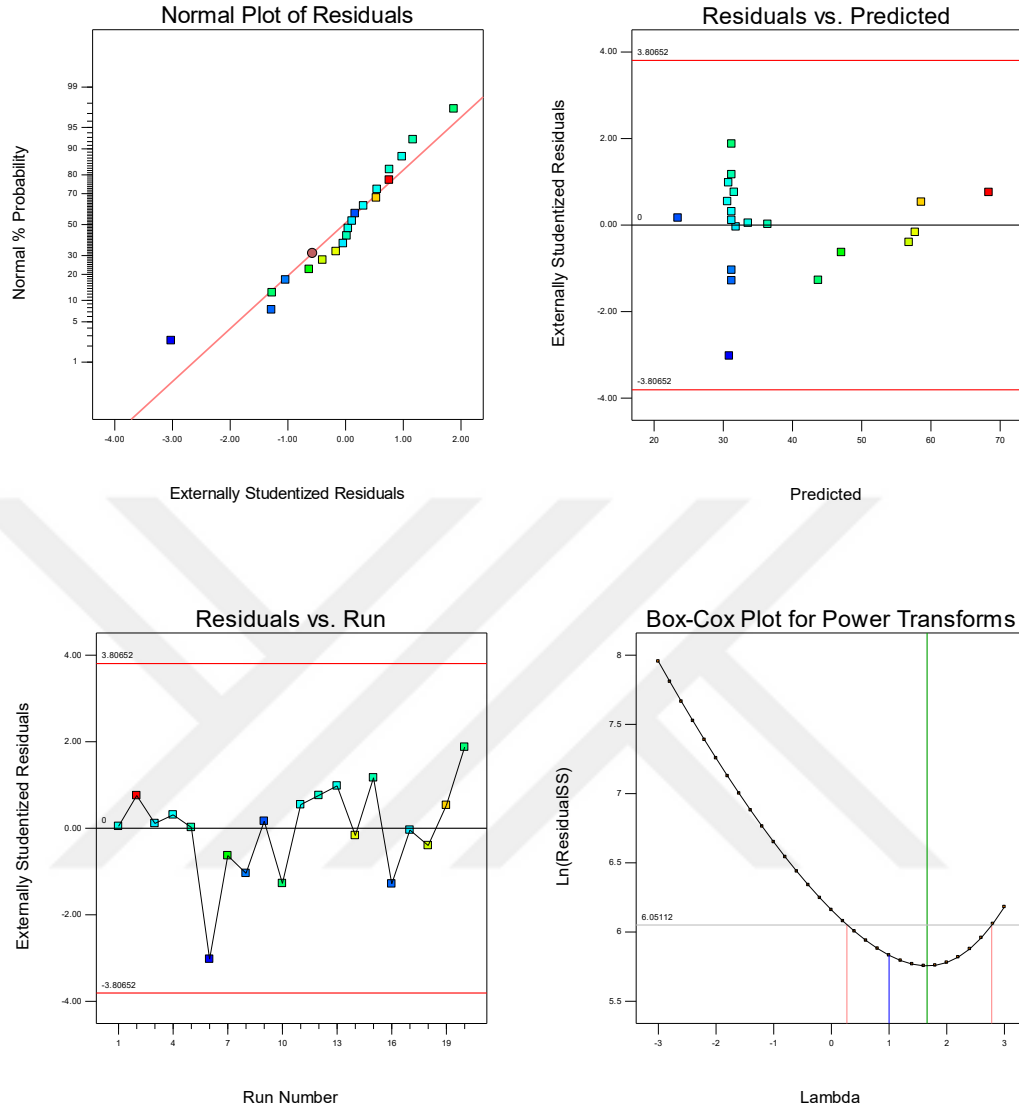
Tablo 28: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

Akı	=
+31,23	
+0,61	* A
-0,36	* B
-12,07	* C
-4,27	* AC
-6,13	* BC
+14,44	* C ²

$$Ak_1 = +31,23 + 0,61 A - 0,36 B - 12,07 C - 4,27 AC - 6,13 BC + 14,44 C^2 \quad [7.5]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde A ve C² kodlu faktörün etkisinin sinerjik olduğu görülmektedir. B, C, AC ve BC'nin etkisi test yönli'dür. Matematiksel formülden görülmektedir ki kitosan konsantrasyonunun akı miktarına etkisi yüksektir. C²'nin yüksek olması kitosan konsantrasyonunun ele alındığı yanıt yüzey grafiklerinde ikinci dereceden bir polinomun oluşacağını göstermektedir. pH ve giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı üzerine etkisi sınırlıdır. Fakat pH ile kitosan konsantrasyonunun ve giriş Cr(VI) konsantrasyonu ile kitosan konsantrasyonunun etkileşimleri akıyı etkilemektedir.

Tanılama diyagramları

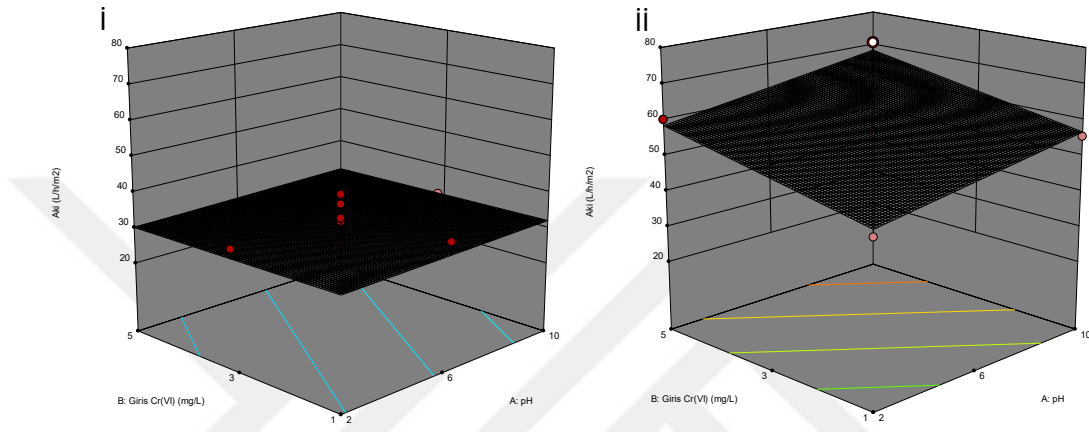


Şekil 44: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim Akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a) Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b) artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c) artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği

Şekil 44’de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanmış veriler gözlenmemiştir. Box-Cox grafiği (d)’nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir, herhangi bir dönüşüm yapılması gerekmemektedir.

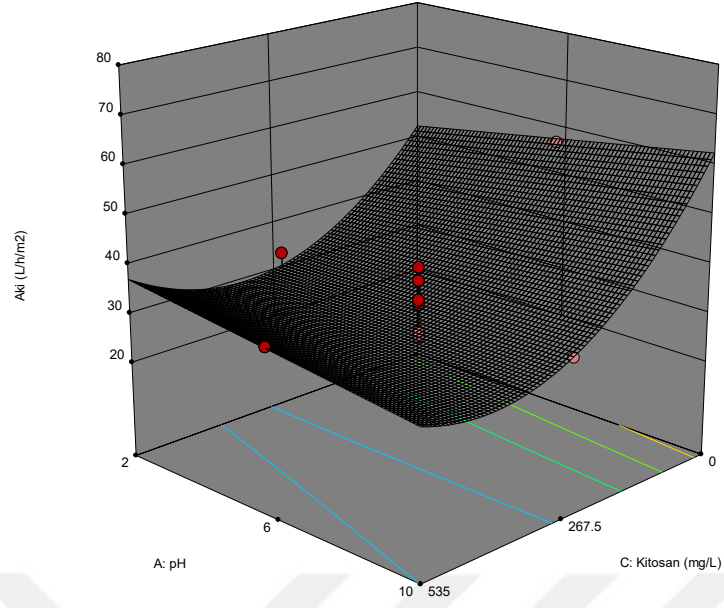
Model Grafikleri

Kitosan destekli UF ile Cr(VI) gideriminde akı miktarı üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 45'te pH'a karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu, Şekil 46'da kitosan konsantrasyonuna karşılık pH, Şekil 47'de kitosan konsantrasyonuna karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu olarak verilmiştir.

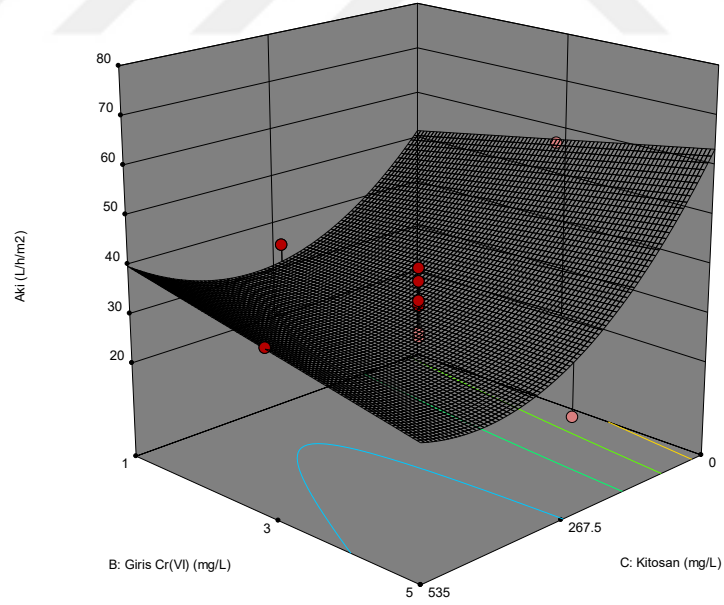


Şekil 45: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) Kitosan konsantrasyonu = 267,5 mg/L (İ) ve 0 mg/L (İİ)

Şekil 45'te orta seviyede kitosan varlığında (a) akının ciddi bir şekilde az olduğu görülmektedir. Kitosan konsantrasyonu 0 olduğunda ise (b) akı ciddi şekilde artmaktadır.



Şekil 46: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (A) pH'ın Akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L



Şekil 47: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6

Şekil 46’da Kitosan konsantrasyonunun artması ile akının düştüğü görülmektedir. pH 10’da pH 2’ye göre bu düşüş daha fazladır. Fakat kitosan konsantrasyonunun azalması ile akı yükselmektedir. pH 10 seviyelerinde kitosanın çözünürlüğünün düştüğünü ve büyük topaklaşmaların olduğu gözlemlenmiştir. Membran üzerinde bir tabaka oluşturması nedeniyle akının düştüğü düşünülmektedir. Kitosan konsantrasyonunun 0 olduğu ve pH’ın 10 olduğu noktada akı 60 L/h/m^2 ’in üzerine çıkmıştır. Şekil 47’de ise giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı miktarına etkisinin sınırlı olduğu görülmektedir.

7.2.3. Doğrulama ve sonuç

Yazılımın optimizasyon modülü kullanılarak istenebilirlik katsayısı ve kullanılacak kimyasal miktarını en aza indirecek şekilde optimum şartlar belirlenmiştir. Kriter olarak A, B, C bağımsız değişkeni dizayn aralığı içerisinde olacak şekilde seçilmiştir. Yanıt değişkenleri olan Cr(VI) giderim verimi ve akı miktarı maksimum olacak şekilde seçilmiştir. Cr(VI) giderim verimi temel amaç olduğundan ağırlığı +5, akı miktarının ağırlığı +1 seçilmiştir. Önerilen çözümlerden en yüksek istenebilirlik katsayısına sahip olanlar arasından uygun çözümler Tablo 29’te verilmiştir. Tabloda anlamsız bir şekilde tekrarlanan çok yakın çözümler silinmiştir. Görüldüğü üzere iki farklı temel çözüm grubu söz konusudur. Birinci çözüm grubunda kitosan konsantrasyonunun 410-430 mg/L ve pH’ın 5,4-5,9 arasındadır. Burada Cr(VI) %100 giderilmiştir ve membran akısı 33 L/h/m^2 civarındadır. Diğer bir çözüm grubunda ise kitosan konsantrasyonu 278 mg/L civarındadır ve pH 5,9’dur. Giderim %100’dür ve akı 31 L/h/m^2 ’dir. Daha az polimer harcamak tercih sebebidir. Bu nedenle Tablo 29’te verilen çözümler içerisinde 9 numaralı çözüm seçilmiştir. İstenebilirlik katsayısı 0.779’dur.

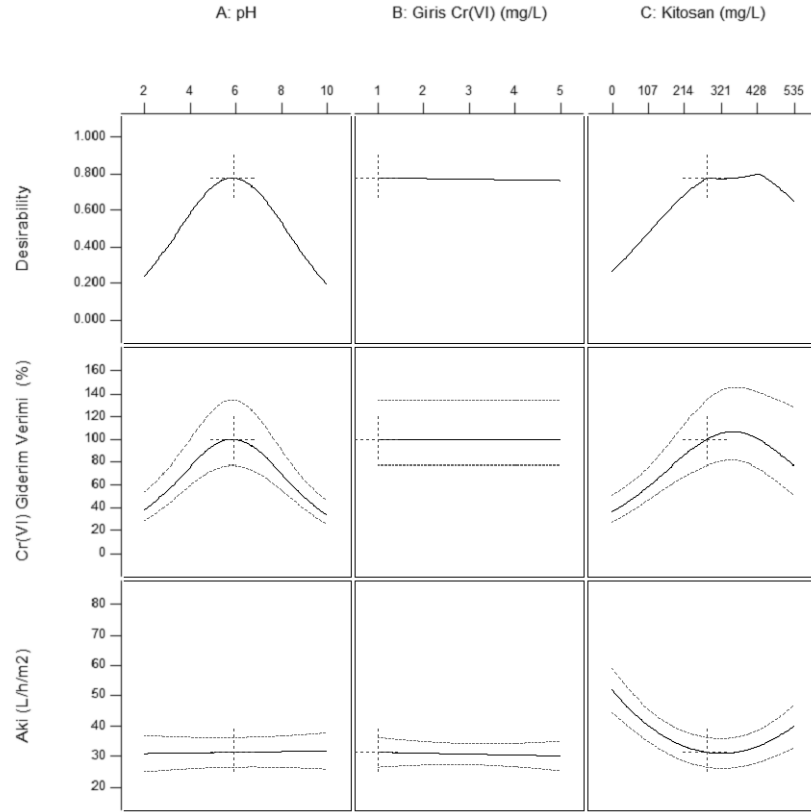
Ayrıca belirtmek gerekir ki 3 ve 5 mg/L giriş Cr(VI) konsantrasyonlarında da %100 Cr(VI) giderimi elde edilebilmektedir. Akı bir miktar daha düşük olduğu için yazılım bunları çözümler içerisinde göstermemektedir. Hedef değer olarak 3 ve 5 mg/L giriş Cr(VI) konsantrasyonu olarak seçildiğinde Tablo 29’te A ve B olarak numaralandırılarak verilmiş çözümler ortaya çıkmaktadır. İstenebilirlik değerleri A ve B için ayrı olarak hesaplanmaktadır. Bu nedenle 1-25 arası çözümlerle kıyaslanmamalıdır. 9 numaralı çözüm için tüm faktörlerin etkileşimi Şekil 48’de verilmiştir.

Tablo 29: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde oluşan çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A:pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
B:Giris Cr(VI) kons, mg/L	Aralık içerisinde	1	5	3			
C:Kitosan, mg/L	Aralık içerisinde	0	535	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	18,34	100	5			
Akı	maksimize	20,01	70,72	1			
Çözümler							
No	pH	Giriş Cr(VI) kons, mg/L	Kitosan, mg/L	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı, (L/h/m ²)	İstenebilirlik	
1	5,727	1,000	429,789	100,000	33,435	0,801	Seçilen
3	5,698	1,000	429,421	100,000	33,433	0,801	
5	5,946	1,000	430,563	99,870	33,361	0,800	
6	5,656	1,121	428,731	100,000	33,177	0,799	
7	5,328	1,000	415,686	100,014	33,024	0,797	
8	6,421	1,000	410,172	100,000	32,353	0,790	
9	<u>5,893</u>	<u>1,000</u>	<u>278,870</u>	<u>100,000</u>	<u>31,351</u>	<u>0,779</u>	
15	6,023	1,000	280,507	100,000	31,337	0,779	
13	5,832	1,000	278,698	100,000	31,347	0,779	
24	5,84	4,028	278,704	100,000	30,420	0,768	
25	5,81	4,833	278,724	100,000	30,168	0,765	
A	5,863	3,000	278,736	100,000	30,736	0,841	
B	5,853	5,000	278,715	100,000	30,122	0,836	

Seçilen

Daha önce verilen ve açıklanan bulguların haricinde Şekil 48’de akı ile kitosan konsantrasyonu arasında ilişki daha anlaşılır şekilde görülmektedir. Kitosan konsantrasyonunun sıfır olduğu durumda akı yüksek iken orta seviyede kitosan konsantrasyonlarında akı en düşük halini almıştır. Kitosan konsantrasyonunun artması ile akı yeniden artışa geçmektedir. Diğer taraftan kitosan konsantrasyonunun çalışılan en yüksek değerlere çıkarılması ile Cr(VI) giderim verimi de düşmektedir. pH ve giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 48: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması

Tablo 30: Kitosan ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması

Faktör	İsmi	Değer	Alt değer	Üst değer	Std. sapma	Kodlanma	
<i>A</i>	pH	5,89	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	Giriş Cr(VI) kons.	1,00	1,00	5,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	Kitosan	278,87	0,000	535,00	0,000	Gerçek	
<i>Yanıt</i>	Öngörülen ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	100	91,1788	35,0442	1	46,2737	100	256,443
<i>Akı</i>	31,3511	31,3511	5,1231	1	19,23	32,32	43,48

*Prediction Interval, tahmin aralığı

Tablo 30’da doğrulama testinin uygulandığı optimum noktanın değerleri ve sonuçlar görülmektedir. Doğrulama tek bir deneyle sınırlandırılmıştır. Burada dikkat çeken bir nokta Cr(VI) giderimi için %95’lik tahmin aralığının 46,27-256,44 arasında olmasıdır. Bu değer doğrulama için yapılacak her bir deney ile değişmektedir. Ör. Beklenen

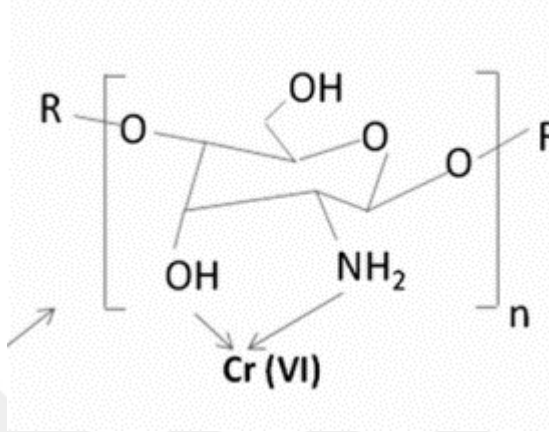
ortalamaya uygun daha fazla yeni analiz sonucunda, %95'lik tahmin aralığı daralacaktır. İmkân ve ihtiyaçlar gözetilerek 1 adet doğrulama testi yapılmıştır. Elde edilen sonuç %100 Cr(VI) giderimi ve 32,32 L/h/m² süzüntü akısıdır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kitosan ile PEUF çalışmasında Cr(VI) gideriminin pH 6 civarında en yüksek olduğu belirlenmiştir. pH'ın düşmesi ve yükselmesi ile giderim verimi azalmaktadır. Ayrıca Kitosan konsantrasyonu 270 mg/L üzerinde olduğu sürece, giriş Cr(VI) derişiminden bağımsız bir şekilde Cr(VI) tamamen giderilmektedir. Kitosan molekül zincirindeki Cr(VI) gruplarının tutulmasından sorumlu olduğu düşünülen amin gruplarının düşük pH'larda protonasyona uğrayarak daha yüksek kapasitede giderim sağlayacağı ile ilgili literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır. Jassal vd. (2010)'ın kitosan ve epiklorohidrin'in çapraz bağlanması ile ürettiği kitosan boncuklarını Cr(VI) için adsorbent olarak kullanıldığı çalışmasında pH 2 ve 30°C'de giderim veriminin arttığı, pH'ın artması ile verimin düştüğü bildirilmektedir. Hamza vd. (2022) ise şu şekilde açıklamaktadır: “Fonksiyonelize sorbentler asidik koşullarda çok yüksek Cr(VI) giderimi sağlayabilmektedirler. FTIR ve XPS karakterizasyonları ortaya koymaktadır ki kromatin giderimi O- ve N- içeren grupların varlığı ile ilişkilidir. Kromat anyonları protonlanmış amin gruplarına elektrostatik çekim ve iyon değişim mekanizmaları ile bağlanmaktadır. Ayrıca Cr(VI)'nın Cr(III)'e redüksiyonu da gerçekleşmektedir.” Bu olası Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi reaksiyonu, modifiye edilmiş pirinç sapına Cr(VI)'nin adsorpsiyonunu çalışan Lin vd. (2018)'de tarafından şu şekilde açıklanmıştır: Cr(VI) içeren asidik solüsyona eklenen kitosan üzerindeki fonksiyonel gruplara (-NH₃⁺) HCrO₄⁻ ve Cr₂O₇²⁻ elektrostatik olarak bağlanır. Bu noktada Cr(VI) formları ile amino grupları arasında redoks reaksiyonu gerçekleşir. Cr(VI)'nın bir kısmı Cr(III)'e indirgenir ve oluşan koordinasyon kompleksi nedeniyle immobilize olur. Aynı zamanda amino grupları da -NO₂'ye okside olur.

Pandey & Mishra (2011) asidik şartlar Cr(VI), Cr(III)'e dönüşebildiğini ve bu durumda amin grupları üzerinde Cr(III) türlerinin aşağıdaki reaksiyon şekilde şelatlaşmış olabileceğini söylemektedir:



Ayrıca Pandey & Mishra (2011), asidik şartlarda Cr(VI) gideriminin fazla olmasını, kitosanın yapısındaki amin gruplarının protonasyona uğrayarak büyük oranda -NH_3^+ gruplarına dönüşmesi ile açıklanabilir olduğunu söylemektedir. Kitosan üzerindeki amin grubuna Cr(VI) anyonlarının bağlanmasının Şekil 49'daki gibi olduğu bildirilmektedir.

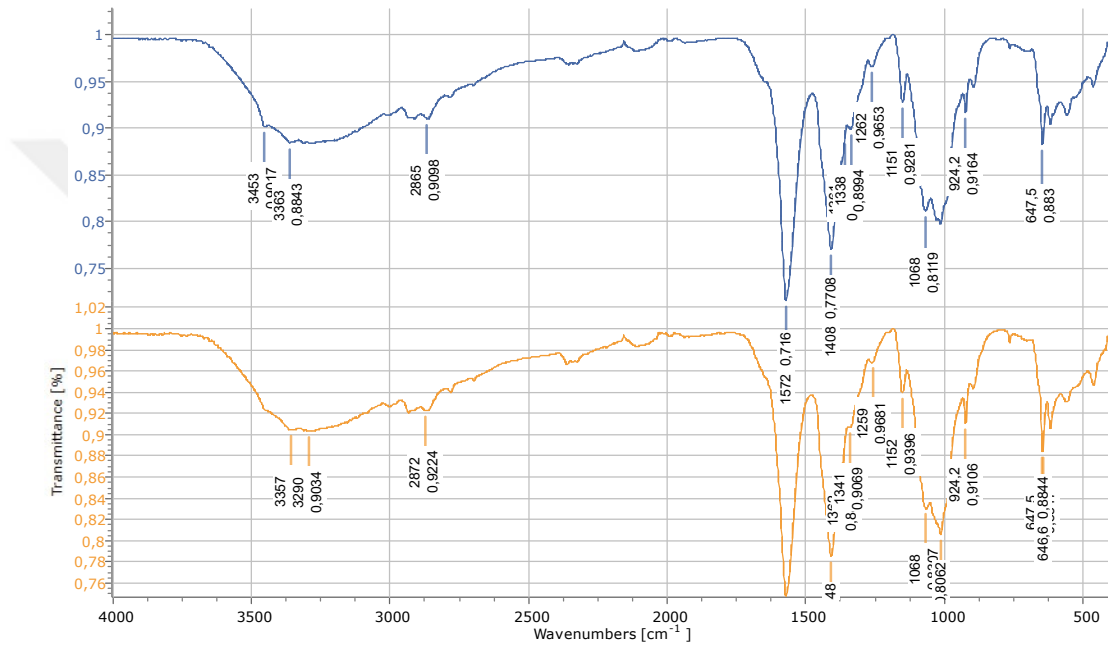


Şekil 49: Cr(VI) anyonlarının kitosan polimer zinciri üzerine olası bağı (Pandey & Mishra, 2011)

Li vd. (2016) kitosan içeren membran ürettiği çalışmasında Cr(VI) gideriminin en yüksek değerlere pH 3'te ulaştığını belirlemiştir. pH 2'de kitosan içeren membranın çözündüğünü bildirmektedir. pH 3 ve altında protonlar ile HCrO_4^- arasında rekabet vardır. pH arttıkça anyonik metal türlerinin protonasyonu azalacaktır. pH'ın iyice artıp yüksek değerlere çıkması durumunda ise ortamda bulunan -OH ile CrO_4^{2-} arasında bir rekabet olacaktır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda giderim veriminin pH 2 değil de pH 5-6 civarında belirlenmesi hakkında ise Zhang vd. (2020) şu şekilde bir açıklamada bulunmaktadır: “pH'ın düşmesi ve 2 seviyesine inmesi ile giderim verimi düşmüştür. Bunun nedeninin protonlar ile anyonik metal türleri (HCrO_4^-) arasında büyük bir rekabetin olmasıdır. Sonuç olarak HCrO_4^- 'nin adsorpsiyonu azalmaktadır. Buna ek olarak güçlü asidik şartlarda -NH_2 'nin artan protonasyonu nedeniyle kitosan üzerindeki şelatlama bölgelerinin azalması söz konusudur. Bu durumda Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ciddi şekilde düşmektedir. Bu durum $\text{pH} < 4$ olduğunda gözlemlenmektedir.”

Mishima vd. (2017) ise çalışmasında pH 4'te maksimum tutulma gerçekleştiğini ve pH 1-3 arasında da Cr(VI)'nin tutulmasının yüksek oluşunun devam ettiğini bildirmektedir. Bunun nedeninin kitosanın protonasyona uğraması olduğu ve pozitif yüklenen polimer yüzeyinin kromat anyonlarını kendine çektiğini söylemektedir. Yüksek pH'larda ise hidroksil iyonlarının kromat iyonları ile birleşip çökelediği düşünülmektedir. Solüsyon pH'ının ürettiği adsorbentin yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini, metal iyonlarının özelliklerini ve yüzeydeki metal iyonlarının bağlanma bölgelerini değiştirebildiğini anlatmıştır.



Şekil 50: Kitosan ve Cr(VI) yüklenmiş kitosanın FT-IR spektrumları

Kitosan için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 50'de verilmiştir. Yaklaşık olarak 3453-3310 cm⁻¹ civarına denk gelen bant N-H ve O-H gerilme titreşimi ile ilişkilendirilir. 3453 cm⁻¹'deki geniş bandın şiddetinin azalması O-H gruplarının serbest olmadığını göstermektedir. Kitosandaki hidroksil gruplarının Cr(VI) ile bağ oluşturan fonksiyonel gruplardan biri olduğunu gösterir. 2864 cm⁻¹'deki zayıf bant C-H gerilmesine atfedilir. 1572 cm⁻¹'de karakteristik güçlü banttaki serbest amin (-NH₂) gruplarındaki N-H eğilme titreşiminin Cr(VI)'lu solüsyonda şiddetinin düştüğü görülmektedir. Bu da polimer zincirindeki -NH₃⁺ grubuna Cr(VI)'un bağlandığını göstermektedir. 1408 cm⁻¹'deki bant C-O-N deformasyonunu, 1070 cm⁻¹'deki bant C-

O gerilme titreşimine atfedilmektedir. 1070-1014 cm⁻¹ arasındaki bant kitosanın polisakkarit yapısının özelliği olan β (1–4) glikozit bağının özel absorpsiyon piklerine atanır. Cr(VI) solüsyonunun spektrumunda 900-670 cm⁻¹ dalga sayısı arasındaki bant polimer ile Cr(VI) anyonları arasında paylaşılan elektron bulutu paylaşımına bağlı güçlü moleküller arası etkileşimi göstermektedir (Ashenhurst, 2016; Ghosh vd., 2019; Ismael vd., 2020; Liu, 2021; Mayerhöfer, 2021; Palacio vd., 2021; Silverstein vd., 2015; Xuan Du & Xuan Vuong, 2019; Yenici, 2012).

Kitosanın deasetilasyon derecesi FT-IR spektroskopisi kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde farklı absorpsiyon bantları oranlarından hesaplanmış birçok metot bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan kitosan en muhtemel sonuç aşağıdaki bağıntıdan elde edilmiştir:

$$\%DD=100-(A_{1644}/A_{3453})\times100/1,33 \quad [7.7]$$

1644 cm⁻¹ bandı amin, 3453 cm⁻¹ bandı ise hidroksil fonksiyonel gruplarının dalga numaralarıdır. İşlem yapıldığında % deasetilasyon derecesi %96,45 olarak belirlenmiştir.

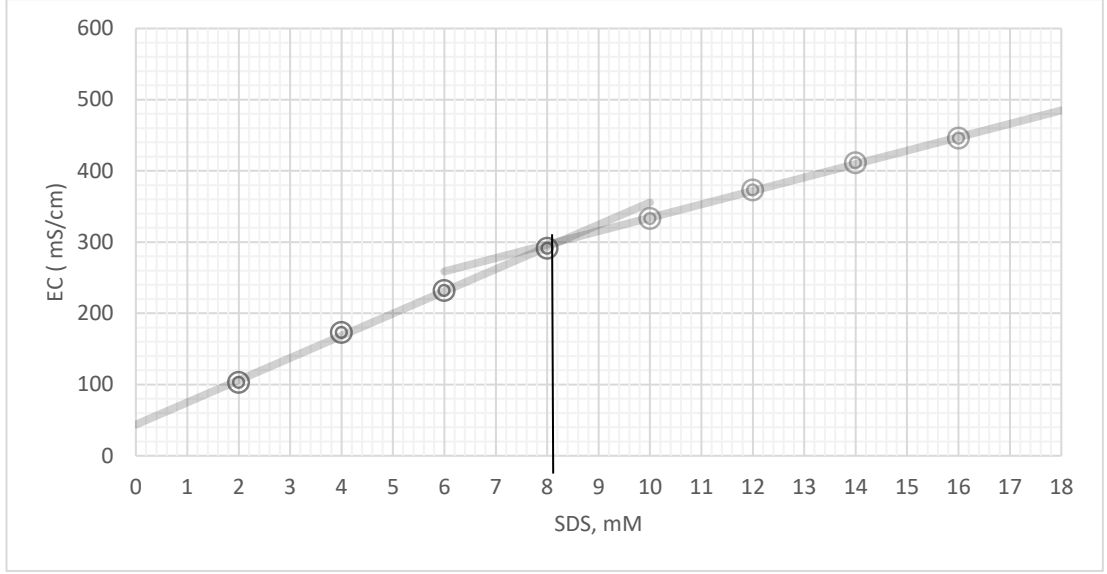
Şekil 100(EK)'de kitosan ve Cr(VI) yüklenmiş kitosanın SEM-EDX görüntü ve spektrumlarında kitosanın morfolojisi ve elemental kompozisyonu verilmiştir. Cr(VI)'nın kitosan üzerine adsorbe olması EDX spektrumu ile doğrulanmaktadır. Kitosan için C, N, O için zirveler gözlenmekle beraber Na varlığının pH ayarı ve Si ise kullanılan cam malzemeler nedeniyle geldiği düşünülmektedir. Cr(VI) yüklenmiş kitosanda ise C, N, O ve Cr pikleri görülmektedir.

7.3. SDS Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi

Bu bölümde UF ile Cr(VI) gideriminde yardımcı olarak bir anyonik sürfaktan olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Cr(VI), su içerisinde pH'a bağlı olarak negatif yüklü kromat (CrO_4^-), hidrojen kromat (HCrO_4^-) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunur. Dolayısı ile anyonik sürfaktanın yapacağı misel topaklarının negatif yüklü Cr(VI) iyonları yüksek verimle tutulması beklenmemektedir. Fakat çalışmanın bir sonraki aşamasında polimer-sürfaktan yapılarının UF ile Cr(VI) giderimine etkisi araştırılacağından, sadece SDS'nin MEUF sistemi ile Cr(VI) giderimi de araştırılmıştır.

Her ne kadar üstteki paragrafta anyonik sürfaktanın Cr(VI) türlerini tutamayacağı yorumunu yapmış olsam da literatürde misel yüzeyindeki stern tabakasına Cr(VI) türlerinin bağlanabilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir (Chen vd., 2020). Ayrıca asidik solüsyonlarda (sürfaktan yok iken), dominant Cr(VI) türleri HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'dir. HCrO_4^- 'ün elektrostatik itme nedeniyle anyonik misel yüzeylerine bağlanamazken; HCrO_4^- 'nin protonasyonu ($K_a \approx 0,2$) ile H_2CrO_4 oluşabilmektedir. Nötral yüklü H_2CrO_4 formundaki Cr(VI), iyon-dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları ile misel yüzeyine bağlanabilir (Das, 2004).

Çalışmada kullanılacak SDS miktarı, sürfaktanın kritik misel konsantrasyonuna (CMC) göre seçilmiştir. SDS'nin kritik misel konsantrasyonunu belirlemek için iletkenlik ölçümü yöntemi kullanılmıştır (Dominguez vd., 1997; Mitsionis & Vaimakis, 2012). Bu metotta belirli hacimde sürfaktan distile suyun içerisinde çözülür. Sürfaktan konsantrasyonu kademeli olarak artırılır. EC ölçülerek konsantrasyona karşılık EC grafiği çizilir. İletkenlik artış trendindeki değişim kritik misel konsantrasyonudur ve bu noktadan sonra misellerin oluşmaya başladığı kabul edilir. Elde edilen grafik Şekil 51'de verilmiştir. 2-16 mM aralığında EC ölçümleri yapılmıştır. SDS'nin belirlenen CMC değeri 8,1 mM olarak bulunmuştur.



Şekil 51: SDS'nin kritik misel konsantrasyonu

Sümfaktan çözeltisi 0,5 M SDS içerecek şekilde hazırlanmıştır. Deneysel tasarımda pH (A), giriş Cr(VI) konsantrasyonu, mg/L (B) ve SDS konsantrasyonu, mM (C) olarak kodlanmıştır. Yanılar Cr(VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akısı, L/h/m² (R2)'dir. Kodlu ve gerçek değerler Tablo 31'de verilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde pH aralığı 2-10 arasında alınmıştır. Giriş Cr(VI) konsantrasyonu 0-5 mg/L arasındadır. Kullanılan SDS aralığı, saf olmayan solüsyon içerisinde misellerin oluşma konsantrasyonu değişebileceğinden, CMC değerinin biraz altında ve biraz üzerinde kalacak şekilde (0-5-10 mM) belirlenmiştir. Model daha önceki bölümlerde olduğu gibi yüzey merkezli CCD olarak tasarlanmıştır. Cr(VI) içeren sentetik atıksu manyetik karıştırıcıda karışmakta iken içerisinde deney matrisinde belirtildiği miktarlarda sümfaktan eklenmiştir. pH ayarlanmış ve 60 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışım UF membranına verilmiştir. 4 bar basınç altında, karıştırıcı açık iken filtrasyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 31: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>	
<i>A</i>	pH		2	10	-1,000=2	1,000=10
<i>B</i>	Giriş Cr(VI)	mg/L	1	5	-1,000=1	1,000=5
<i>C</i>	SDS	mM	0	10	-1,000=0	1,000=10

RSM yazılımının yüzey merkezli CCD modeli için önerdiği deney programı ve elde edilen veriler Tablo 32’de verilmiştir. Deneyler yazılımın gösterdiği sıra ile yapılmıştır. Oluşturulan matrise girilen verilerin analizinde 1’e yakın çıkmış kaldıraç noktalarında tekrarlar yapılmıştır.

Tablo 32: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Giriş Cr(VI) konsantrasyonu, mg/L), C (SDS konsantrasyonu, mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
12	1	6	5	5	41,8	37,33
10	2	10	1	10	54	40,64
2	3	2	3	5	24,8	34,62
9	4	6	3	5	39	46,37
3	5	6	3	5	32,33	46,63
8	6	10	3	5	47	42,75
15	7	2	1	10	36	46,29
19	8	10	1	0	21	62,78
20	9	6	3	5	33,33	44,76
6	10	6	3	5	31	39,35
4	11	2	1	0	19	59,85
13	12	10	5	0	24	67,29
11	13	10	5	10	48,4	34,41
14	14	6	3	10	62,67	52,46
18	15	6	1	5	45	45,78
7	16	6	3	5	34	38,99
5	17	6	3	5	27	42,83
1	18	6	3	0	18,67	69,17
16	19	2	5	10	33	43,91
17	20	2	5	0	19,6	75,99
21	21	6	3	10	72,67	48,73

7.3.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Model özeti Tablo 33’te verilmiştir. Modelin lineer tanımlandığını görülmektedir. *p*-değeri <0,0001’in altındadır. Uyum eksikliği *p*-değeri 0,065’tir. Modelin dizayn bölgesine tam olarak hâkim olmadığını göstermektedir. R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,801, 0,766 ve 0,676’dır. Düzeltilmiş R² değeri model tarafından açıklanabilen varyasyonların miktarını temsil eder. Öngörülen R² ise modelin yeni deneysel dataları ne kadar iyi öngörebildiğini gösterir. En yüksek öngörülen R² değeri lineer modelde elde edilmiştir. Fakat modele etki eden tüm faktörlerin etkisinden yararlanılarak bu özet verilmektedir. Model özetinde kuadratik olarak model yapılandırıldığında R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerlerinin

sırasıyla 0,874, 0,771 ve 0,309 olarak belirlenmiştir. Model, lineer olarak oluşturulması ve sonrasında model indirgeme ile etkisi az olan B faktörünün çıkarılması sonucunda F-değeri 22,96 ve öngörülen R^2 0,6797 elde edilmiştir (data verilmedi). Fakat modelin kuadratik olarak oluşturulması ve etkisi düşük olan faktör ve bunların etkileşimlerinin modelden çıkarılması sonrasında model F-değeri 31,87, öngörülen R^2 değeri 0,7749'a yükselmiştir. Modelin öngörü kabiliyeti, modelin sıfır hipotezini reddedebilme oranından daha önemli görüldüğünden ve indirgeme ile yeterince yükseltebildiğinden model önerildiği şekliyle değil, kuadratik olarak oluşturulmuştur.

Tablo 33: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	R^2	<i>Düzeltilmiş R^2</i>	<i>Öngörülen R^2</i>
<i>Lineer</i>	< 0,0001	0,0650	0,016	0,8008	0,7656	0,6757
<i>2FI</i>	0,8496	0,0392	0,018	0,8115	0,7307	0,1787
<i>Kuadratik</i>	0,2028	0,0463	0,016	0,8739	0,7707	0,3091
<i>Kübik</i>	0,1459	0,0487	0,013	0,9470	0,8485	-29,8147

SDS'nin kullanıldığı MEUF sistemi ile Cr(VI) giderim verimi için kuadratik modelin ANOVA analiz sonuçları Tablo 34'de verilmiştir. Modelin Box-Cox grafiğine bakılmış ve lambda'nın -0,5 olduğu görülmüştür. *Ters karekök* güç yasasına göre düzenlenmiştir. Modelin 31,87'lik F-değeri göstermektedir ki model anlamlıdır ve bununla ilişkili olan *p*-değerinin <0,0001 olması ise modeldeki bağımsız değişkenlerin Cr(VI) giderimini açıklayabilir olduğunu göstermektedir. A, C ve A^2 anlamlı model terimleridir. Verimi etkileyen en önemli faktör SDS konsantrasyonudur. Uyum eksikliği F-değeri 2,58 ve *p*-değeri 0,1278'dir. Uyum eksikliği yoktur. Yeterli hassasiyet 16,911'dir. R^2 , düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerleri sırasıyla 0,8491, 0,8227, 0,7749 olarak belirlenmiştir.

Tablo 34: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	0,019	3	6,474E-003	31,87	< 0,0001	Anlamlı
<i>A-pH</i>	2,215E-003	1	2,215E-003	10,90	0,0042	
<i>C-SDS</i>	0,016	1	0,016	76,38	< 0,0001	
<i>A²</i>	1,105E-003	1	1,105E-003	5,44	0,0322	
<i>Artıklar</i>	3,453E-003	17	2,031E-004			
<i>Uyum eksikliği</i>	2,850E-003	11	2,591E-004	2,58	0,1278	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	6,024E-004	6	1,004E-004			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	0,023	20				
<i>R²</i>	0,8491					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,8224					
<i>Öngörülen R²</i>	0,7749					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	16,911					

Tablo 35: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

1/Sqrt(Cr(VI) giderimi)	=
+0,17	
-0,015	* A
-0,038	* C
+0,015	* A ²

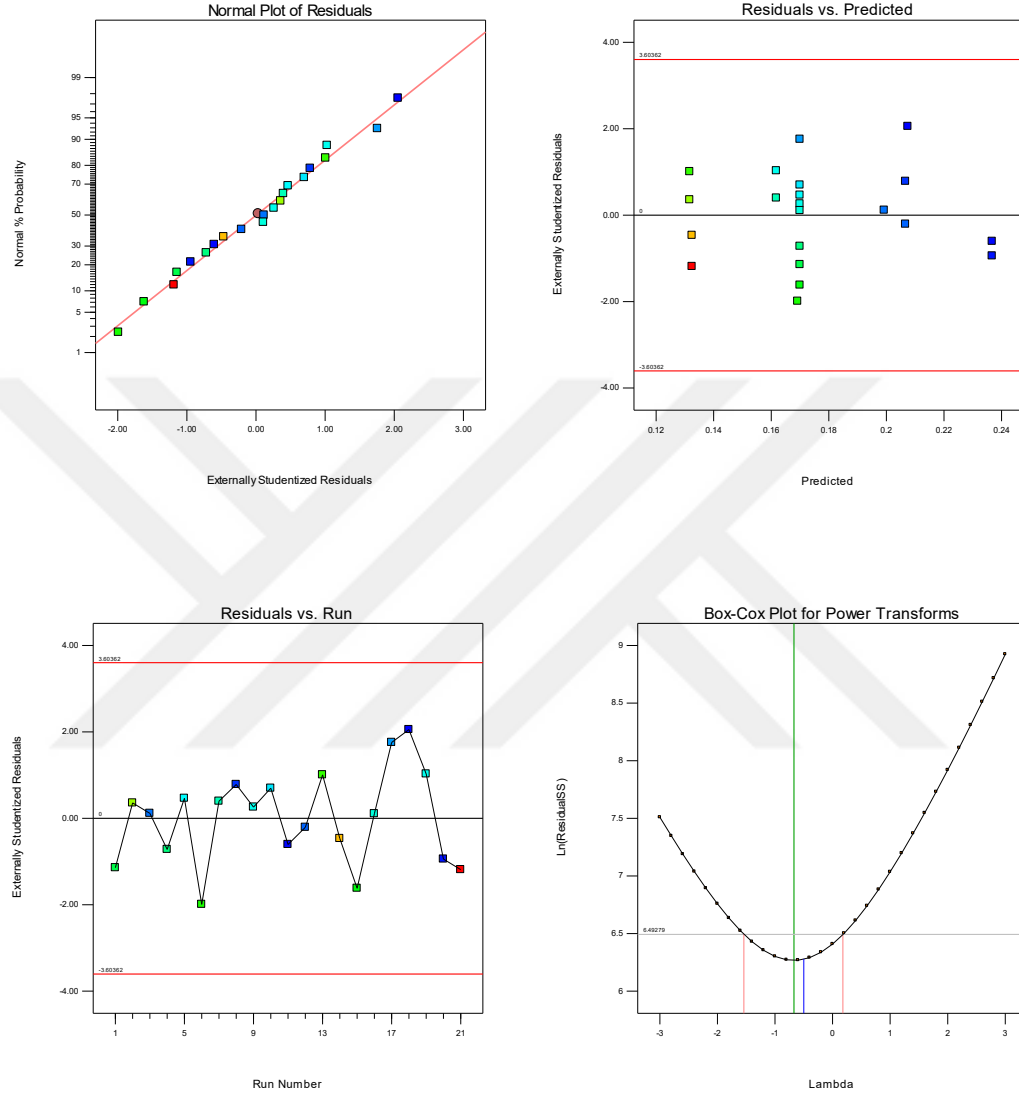
$$1/\text{Sqrt}(\text{Cr(VI) giderim verimi, \%}) = + 0,17 - 0,015 A - 0,038 C + 0,015 A^2 \quad [7.8]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde A ve C kodlu faktörlerinin matematiksel olarak ters etkili olduğu görülmektedir. Bu da pH ve SDS değerindeki artışın Cr(VI) giderimini arttırdığı anlamına gelmektedir.

Tanımlama diyagramları

Şekil 52’de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele ve simetrik dağılmıştır. Megafon efekti

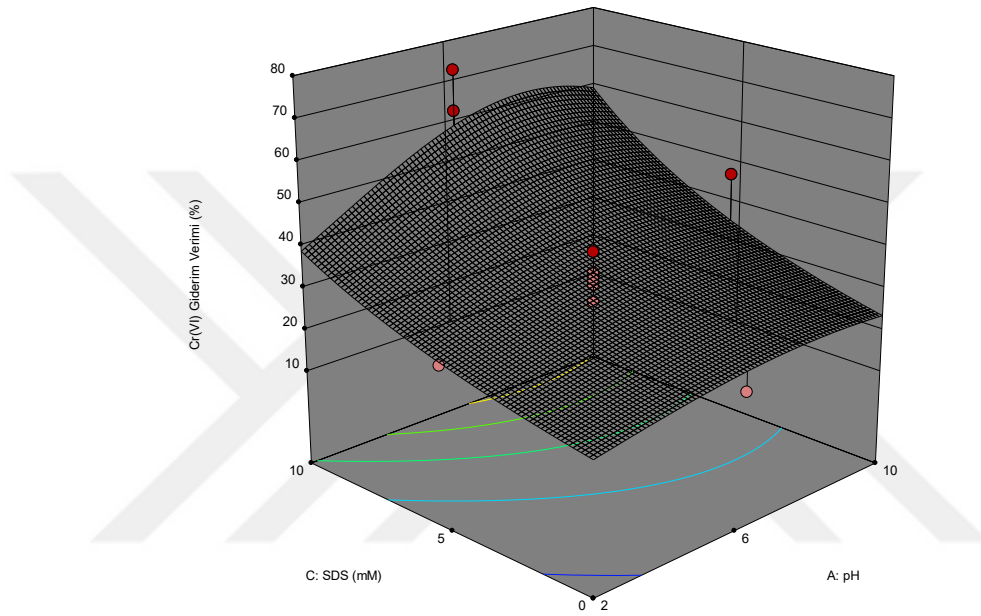
yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)'nde lambda değeri -0,5 olarak belirlenmiştir ve daha önce belirtildiği gibi ters karekök güç yasasına dönüştürülmüştür.



Şekil 52: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

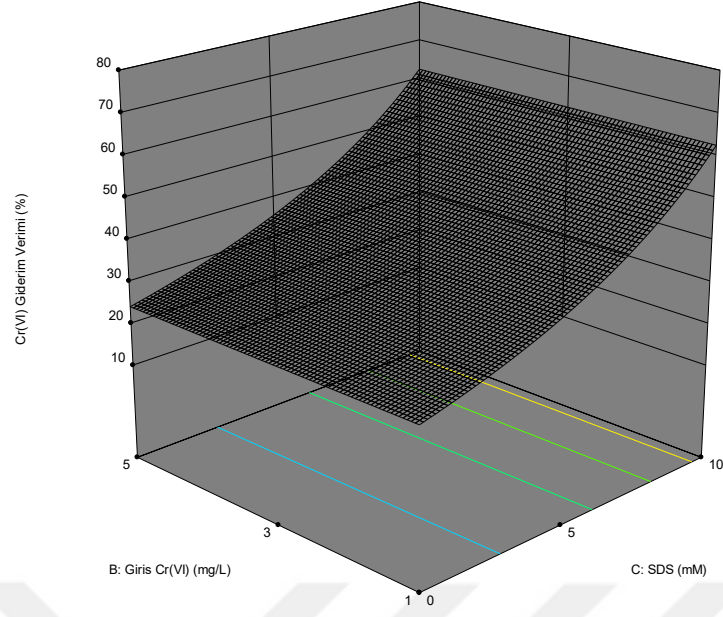
Model Grafikleri

SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 53'te pH'a karşılık SDS konsantrasyonu, Şekil 54'de SDS konsantrasyonuna karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu ve Şekil 55'te pH'a karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu olarak verilmiştir.

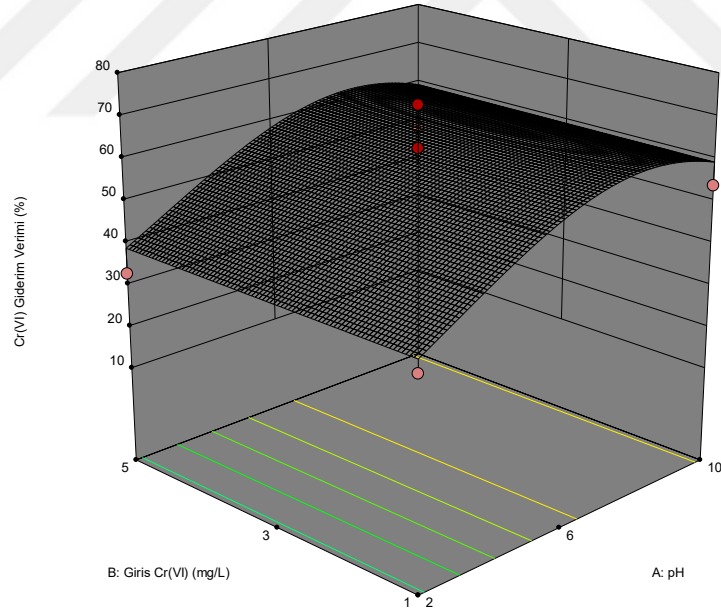


Şekil 53: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L

Şekil 53'te görüldüğü üzere eyer-plato karışımı bir grafik oluşmuştur. pH 8 civarında ve SDS konsantrasyonu en yüksek değer olan 10 mM iken bir yerel maksimum oluşmuştur. Giderim en yüksek oran olan %60 seviyesine ulaşmaktadır. Tüm pH aralığında, düşük SDS konsantrasyonlarında giderim verimi %20'nin altına inmektedir. Fakat pH 8'de deneysel alanın dışında olan daha yüksek SDS konsantrasyonu daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi mümkün görünmektedir.



Şekil 54: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonuna (mM) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 8,3



Şekil 55: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu= 10 mM

Şekil 54'te SDS konsantrasyonu yükseldikçe giderim veriminin arttığı görülmektedir. Oluşturulan model için giriş Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi yoktur. Şekil 55'te ise pH 6,3-9,9 arasında %60'ın üzerinde giderim verimi elde edildiği görülmektedir.

7.3.2. Akı miktarı (R₂) yanıtı için model

SDS ile gerçekleştirilen MEUF çalışmasında akı miktarı yanıtı için oluşturulacak model özeti Tablo 36'da verilmiştir. Kuadratik modelin ardışık *p*-değeri 0,0001'dir. Değer, bu modelde terimlerin yanıtlardaki değişim trendlerini açıklayabildiğini göstermektedir. Uyum eksikliği *p*-değeri 0,1149'dur. R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,9212, 0,8567 ve 0,5165'tir. Model tarafından açıklanabilen datanın varyasyonu büyüktür fakat yeni eklenecek dataları mevcut haliyle açıklama konusunda çok iyi olmadığı görülmektedir. Model indirgeme ile önemsiz terimlerin çıkartılması gerekecektir. Kübik şekilde de uygun bir model oluşturulabilir. Fakat yazılım her zaman daha düşük seviyede modelin kullanılmasını önermektedir. Model derecesi ne kadar büyür ise *overfitting* oluşma ihtimali artacaktır.

Tablo 36: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	0,0128	0,0031	9,34	0,4618	0,3668	0,1576	
<i>2FI</i>	0,6773	0,0020	9,77	0,5155	0,3078	-0,6314	
<i>Kuadratik</i>	0,0001	0,1149	4,45	0,9212	0,8567	0,5165	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,0478	0,9869	3,02	0,9768	0,9338	0,9633	

SDS ile gerçekleştirilen MEUF çalışmalarında akı miktarının modellenmesinde ANOVA analizi sonuçları Tablo 37'de verilmiştir. Model indirgeme yapılmış ve anlamsız terimler modelden çıkartılmıştır. Model indirgindikten sonraki F-değeri 21,60 ve *p*-değeri <0,0001'dir. Model anlamlıdır ve mevcut değişkenler ve etkileşimlerinin akı miktarındaki değişimi açıklayabildiğini göstermektedir. C ve C² terimleri çok anlamlıdır. BC ve A² anlamlıdır. Uyum eksikliği F-değeri 2,41'dir ve *p*-değeri 0,1504'tür. Model indirgindikten sonraki R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,9025, 0,8607, 0,7413 olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerdeki varyasyonun büyük bölümü model ile açıklanabilir ve düzeltilmiş R² ile öngörülen R² birbirlerine yeterince yakındır. Yeterli hassasiyet 13,984'tür.

Tablo 37: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	2487,94	6	414,66	21,60	< 0,0001	Anlamlı
<i>A-pH</i>	16,36	1	16,36	0,85	0,3716	
<i>B-Giriş Cr(VI) kons,</i>	1,29	1	1,29	0,067	0,7993	
<i>C-SDS</i>	1469,27	1	1469,27	76,54	< 0,0001	
<i>BC</i>	107,02	1	107,02	5,57	0,0332	
<i>A²</i>	118,61	1	118,61	6,18	0,0262	
<i>C²</i>	1050,74	1	1050,74	54,74	< 0,0001	
<i>Artıklar</i>	268,75	14	19,20			
<i>Uyum eksikliği</i>	204,87	8	25,61	2,41	0,1504	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	63,88	6	10,65			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	2756,68	20				
<i>R²</i>	0,9025					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,8607					
<i>Öngörülen R²</i>	0,7413					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	13,984					

Tablo 38: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

Akı	=
+43,07	
-1,28	* A
+0,36	* B
-11,68	* C
-3,66	* BC
-5,64	* A ²
+16,78	* C ²

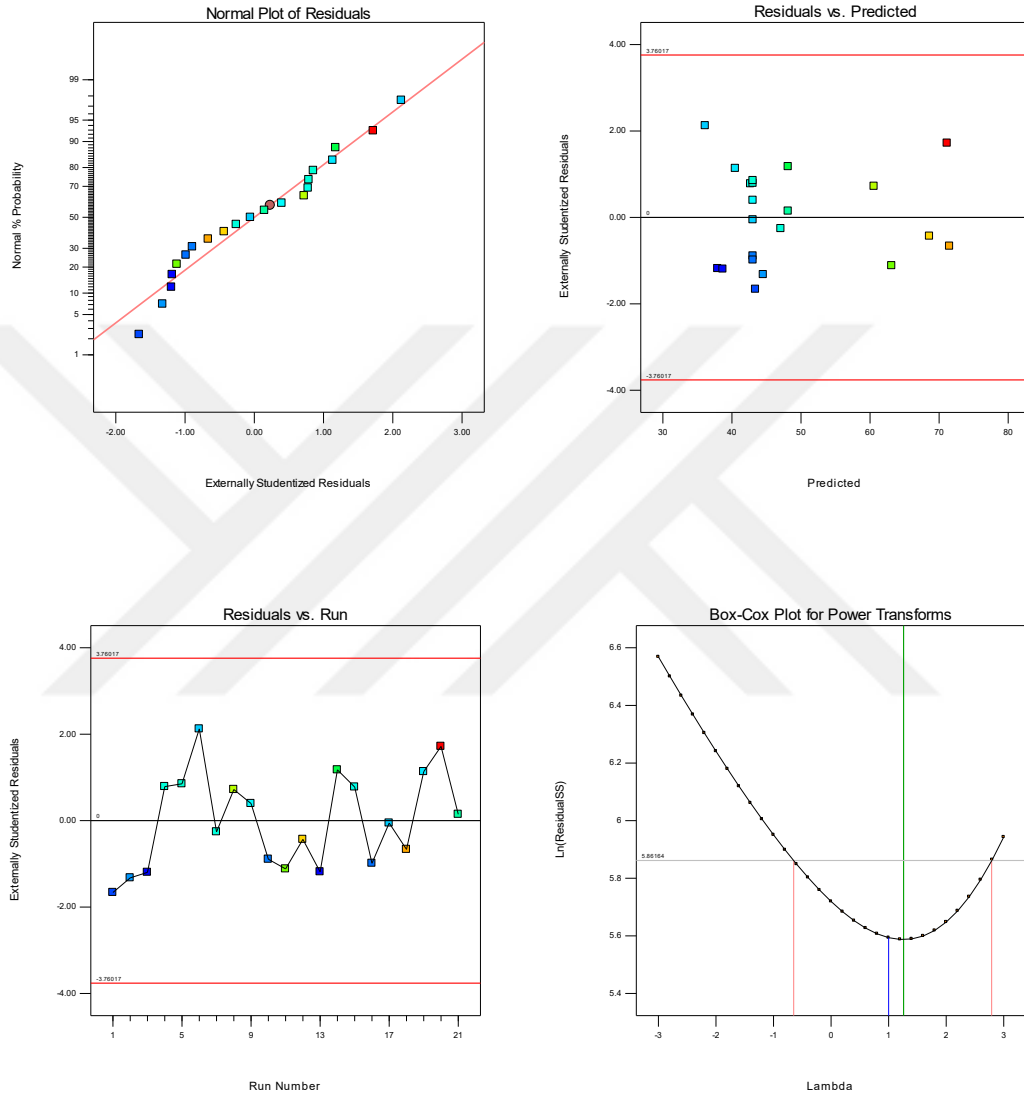
$$Ak_1 = +43,07 - 1,28 A + 0,36 B - 11,68 C - 3,66 BC - 5,64 A^2 + 16,78 C^2 \quad [7.9]$$

Tablo 38’de modelin matematiksel denklemi görülmektedir. Akı miktarına en büyük etkinin SDS konsantrasyonunun neden olduğu ve SDS’nin artması ile akının düştüğü görülmektedir.

Tanımlama diyagramları

Şekil 56’da studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur.

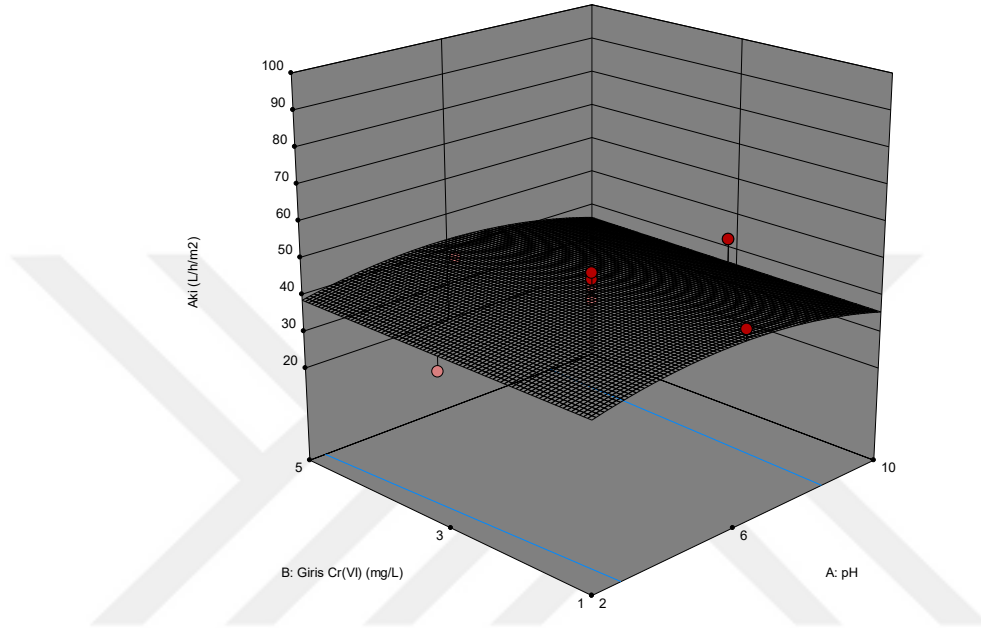
Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde birkaç yerde üçerli çalışmalar halinde gruplaşmalar görülmektedir. Çalışma aralarında membran üzerinin yeterince temizlenmemesi nedeniyle gerçekleşmiş olabilir. Box-Cox grafiğinde (d) lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir, herhangi bir dönüşüm yapılması gerekmemektedir.



Şekil 56: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m^2) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a) Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b) artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c) artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği

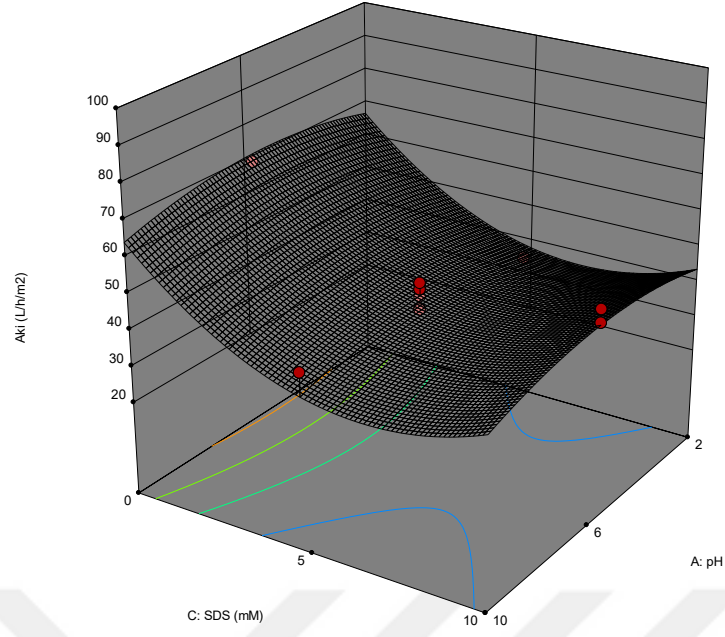
Model Grafikleri

SDS'nin kullanıldığı MEUF sistemi ile Cr(VI) giderimi çalışmalarında elde edilen akı miktarı üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 57'de pH'a karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu, Şekil 58'de SDS konsantrasyonuna karşılık pH, Şekil 59'da SDS konsantrasyonuna karşılık giriş Cr(VI) konsantrasyonu olarak verilmiştir.

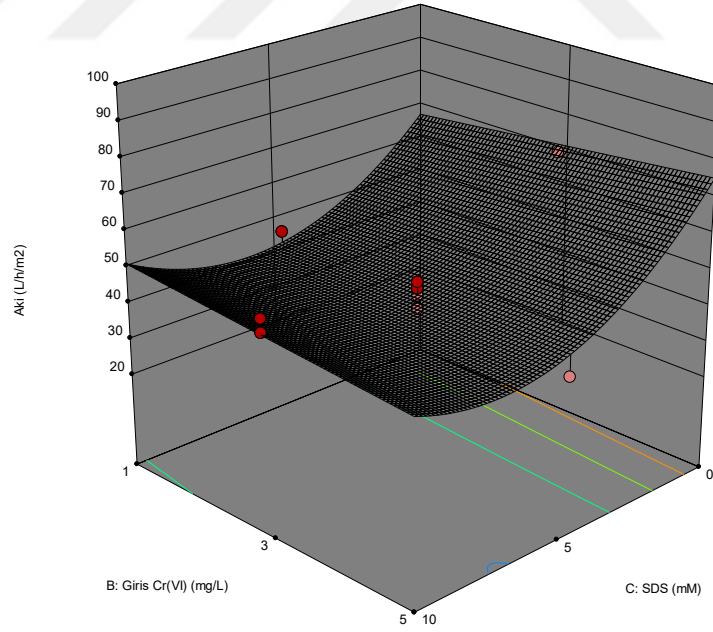


Şekil 57: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı ($L/h/m^2$) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 5 mM

Şekil 57'de pH ve giriş Cr(VI) konsantrasyonlarının akı miktarı üzerine etkisinin çok sınırlı olduğu görülmektedir. pH 5-6 civarında ve düşük giriş Cr(VI) konsantrasyonunda bir miktar daha yüksektir.



Şekil 58: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonu (mM) karşılık (A) pH'ın akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonu = 3 mg/L



Şekil 59: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (C) SDS konsantrasyonuna (mM) karşılık (B) giriş Cr(VI) konsantrasyonunun akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6

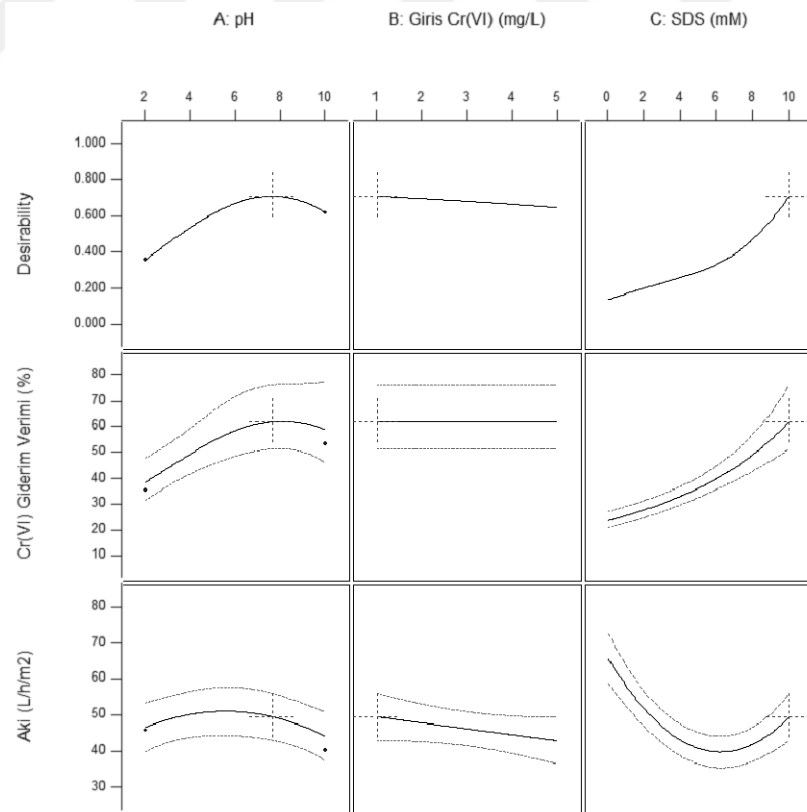
Şekil 58’de eyer tipi bir yüzey oluşmuştur. 7 mM SDS konsantrasyonunda minimum akı miktarı gözlemlenmektedir. Bu konsantrasyondan pH 2 ve 10 olan köşe noktalarında akı en düşüktür. Saf solüsyonda misel yumaklarının oluşumunun başladığı değer olan 8,1 mM’ın daha altında akının en düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Bu şartlarda misel yumaklarının oluşum konsantrasyonunun azaldığı ve oluşan misellerin membran akısını düşürdüğü düşünülmektedir. Şekil 59’da pH 6’da oluşturulan yanıt yüzey grafiğinde SDS konsantrasyonunun CMC’nin altında, 7 mM seviyesinde ve Cr(VI) konsantrasyonunun en yüksek olduğu şartta akı değerinin en düşük olduğu görülmektedir. Giriş Cr(VI) konsantrasyonunun modele etkisi ise sınırlıdır.

7.3.3. Doğrulama ve sonuç

Yazılımın optimizasyon modülü kullanılarak istenebilirlik katsayısı ve kullanılacak kimyasal miktarını en aza indirecek şekilde optimum şartlar belirlenmiştir. Kriter olarak A, B, C bağımsız değişkeni dizayn aralığı içerisinde olacak şekilde seçilmiştir. Yanıt değişkenleri olan Cr(VI) giderim verimi ve akı miktarı maksimum olacak şekilde seçilmiştir. Cr(VI) giderim verimi temel amaç olduğundan ağırlığı +5, akı miktarının ağırlığı +1 seçilmiştir. Önerilen çözümlerden en yüksek istenebilirlik katsayısına sahip olanlar arasından seçilen çözümler Tablo 39’da verilmiştir. Tabloda anlamsız bir şekilde tekrarlanan çok yakın çözümler silinmiştir. Oluşturulan çözümlerden görüldüğü üzere ilk 18 çözümde 1 mg/L giriş Cr(VI) konsantrasyonu söz konusudur. Fakat giriş Cr(VI) konsantrasyonu artarak 5 mg/L’ye gelmesine rağmen giderim veriminde düşüş yaşanmamaktadır. Diğer taraftan akı miktarında bir miktar düşüş olacağı öngörülmektedir. Tüm çözümlerde en iyi giderimin SDS konsantrasyonu 10 mg/L olduğunda gerçekleşeceği öngörülmüştür. Optimum pH aralığının 7,4-8,1 olduğu görülmektedir. Seçilen çözüm 1 numaralı çözümdür. Bu çözümde pH 7,65, giriş Cr(VI) konsantrasyonu 1 mg/L ve SDS konsantrasyonu 10 mM’dur ve bu şartlarda Cr(VI) giderim verimi %62,55 ve akı miktarı 49,97 L/h/m² olacağı tahmin edilmektedir. 1 numaralı çözüm için tüm faktörlerin etkileşimi Şekil 60’da verilmiştir.

Tablo 39: SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A:pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
B:Giris Cr(VI)	Aralık içerisinde	1	5	3			
C:SDS	Aralık içerisinde	0	10	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	18,67	72,67	5			
Akı	maksimize	34,41	75,99	1			
Çözümler							
No	pH	Giriş Cr(VI) kons, mg/L	SDS, mM	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı, L/h/m ²	İstenebilirlik	
1	7,652	1,000	10,000	62,553	49,974	0,714	Seçilen
4	7,729	1,000	10,000	62,612	49,857	0,714	
5	7,781	1,000	10,000	62,645	49,776	0,714	
6	7,512	1,000	10,000	62,420	50,173	0,714	
8	7,837	1,000	10,000	62,676	49,687	0,714	
6	7,429	1,000	10,000	62,325	50,286	0,713	
7	7,907	1,000	10,000	62,706	49,572	0,713	
16	8,055	1,000	10,000	62,741	49,318	0,712	
17	8,136	1,000	10,000	62,744	49,173	0,710	
18	7,531	1,347	10,000	62,440	49,575	0,710	
34	7,395	2,187	10,000	62,282	48,374	0,698	
39	7,426	3,002	10,000	62,321	46,989	0,686	
64	7,186	5,000	10,000	61,977	43,991	0,651	

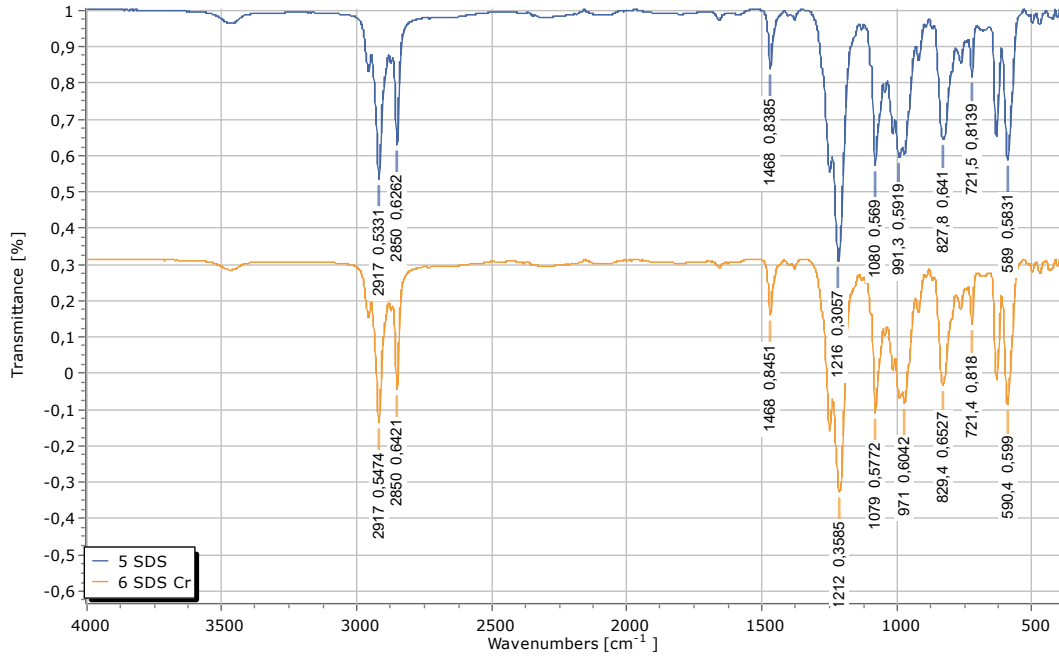
**Şekil 60:** SDS ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması

Grafikte daha önce elde edilen bulgular bir arada görülmektedir. Cr(VI) giderim verimi için pH 7,6 ve SDS konsantrasyonu 10 mM iken en yüksek verim elde edilirken giriş konsantrasyonunun etkisi çok azdır.

Tablo 40: SDS ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması

Faktör	İsmi	Değer	Alt değer	Üst değer	Std, sapma,	Kodlanma	
<i>A</i>	pH	7,65	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	Giriş Cr(VI)	1,00	1,00	5,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	SDS	10,00	0,000	10,00	0,000	Gerçek	
Yanıt	Öngörülen ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	62,5529	60,3484	13,6784	1	38,5713	59,8	107,526
<i>Akı</i>	49,9736	49,9736	4,38134	1	38,56	50,13	61,38

Tablo 40’da doğrulama testinin uygulandığı optimum noktanın değerleri ve sonuçlar görülmektedir. Doğrulama tek bir deneyle sınırlandırılmıştır. Elde edilen sonuç %59,8 Cr(VI) giderimi ve 50,13 L/h/m² süzüntü akısıdır.



Şekil 61: SDS ve Cr(VI) yüklenmiş SDS’nin FT-IR spektrumları

Misel-iyon yapılarının incelenmesinde FTIR spektrumlarında gerçekleşen keskin sinyaller hızlı bileşen transferlerini göstermektedir. Monomerlerin küresel misellerde serbest harekete sahip olduğunu belirtir. IR spektrumdaki 2917 ve 2850 cm^{-1} bandında C-H gerilmesi görülmektedir. 2917 ve 2850 cm^{-1} 'deki C-H gerilme titreşimlerinin değişmemesi, hidrokarbon kuyruk bölgesinde herhangi bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. 1488, 1080 cm^{-1} bantlarındaki pikler muhtemel bir C-O gerilmesine, 1216 cm^{-1} SDS molekülündeki SO_4 'ın S=O gerilmesine işaret eder. 1080 cm^{-1} SO_4^{2-} grubunun karakteristik bandıdır ve görülen kayma molekülün baş grubu ile karşı iyonlar arasındaki etkileşimin kaybı nedeniyle olabilir. 827 ve 589 cm^{-1} pikleri CH_2 gruplarının C-H asimetrik eğilme bandına atfedilmektedir. 764 cm^{-1} bantlarındaki değişim CrO_4^{2-} ile ilişkili olabilir. (Antony vd., 2010; Blkoo vd., 2022; *IR Spectrum Table*, URL.; Liu, 2021; Malik vd., 2016; Rahman vd., 2017; Samaele vd., 2010; Singh vd., 2011; Tyagi vd., 2021)

Şekil 101(EK)'de SDS ve Cr(VI) yüklenmiş SDS'in SEM görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiştir. SDS için C, Na ve S pikleri görülmektedir ve ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla %49,87, %32,79 ve %11,07 olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) yüklenmiş SDS'de ise C, Na, S ve Cr pikleri görülmektedir.

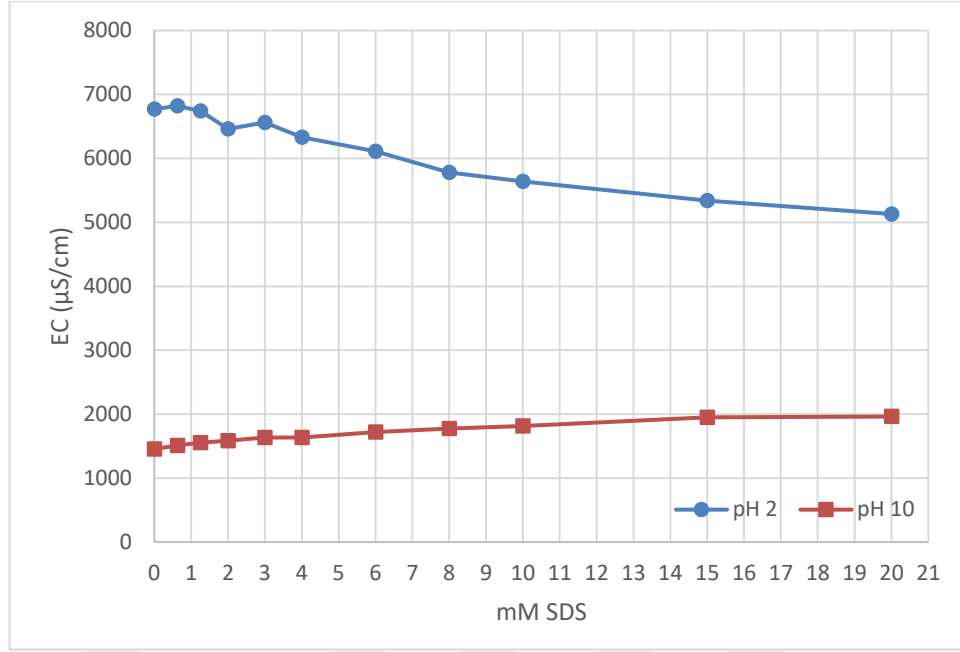
7.4. Kitosan – SDS Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi

Tablo 41: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

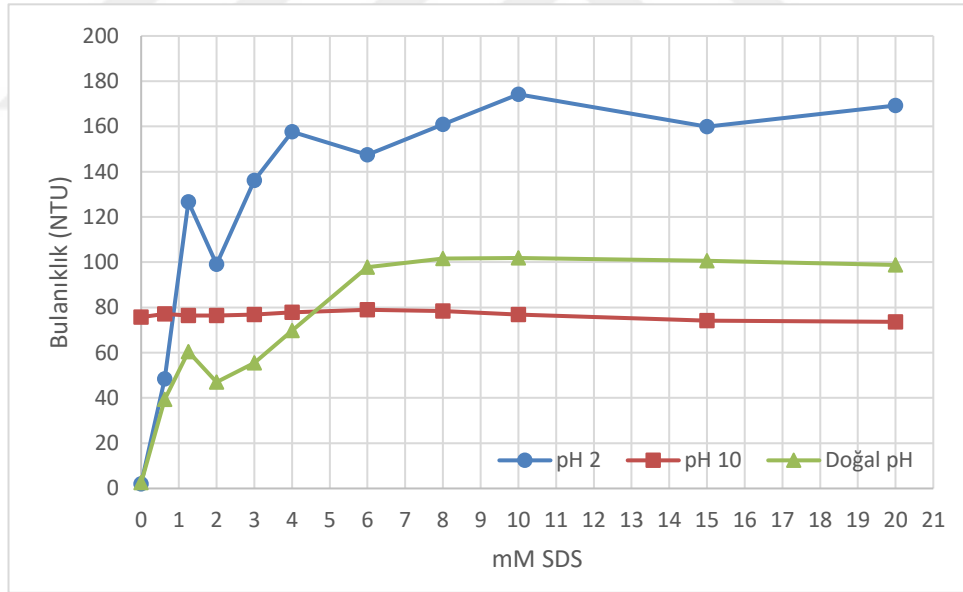
<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>	
<i>A</i>	pH		2	10	-1,000=2	1,000=10
<i>B</i>	Kitosan	mg/L	25	531	-1,000=25	1,000=531
<i>C</i>	SDS	mM	0,1	8	-1,000=0,1	1,000=8

Bu kısımda kitosan ile SDS'nin sıvı ortamda belirli oranlarda karıştırıldıklarında oluşturdukları komplekslerin Cr(VI) giderimi üzerine etkisinin olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Kitosan 0,1 M asetik asit içerisinde %1 w/v olacak şekilde çözülmüştür. Çözelti 60°C'de 24 saat karıştırılmış ve 4°C'de saklanmıştır. Sürfaktan çözeltisi 500 mM olacak şekilde hazırlanmıştır. Cr(VI) içeren sentetik atıksu manyetik karıştırıcıda karışmakta iken içerisine deney matrisinde belirtildiği miktarlarda polimer ve hemen ardından da sürfaktan eklenmiştir. pH ayarlanmış ve 60 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışım UF membranına verilmiştir. 4 bar basınç altında, karıştırıcı açık iken filtrasyon gerçekleştirilmiştir. Model daha önceki bölümlerde olduğu gibi yüzey merkezli CCD kullanılarak tasarlanmıştır. Daha önceki çalışmalarda giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin çok az olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında sabit bir giriş Cr(VI) konsantrasyonu (3 mg/L) kullanılmıştır. Deneysel tasarımda kullanılan faktörler pH (A), kitosan konsantrasyonu, mg/L (B) ve SDS konsantrasyonu, mM (C) olarak kodlanmıştır. Yanıtlar Cr(VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akısı, L/h/m² (R2) olarak verilmektedir. Kodlu ve gerçek değerler Tablo 41'te verilmiştir. İncelenen pH aralığı 2-10 arasındadır. Orta nokta pH 6'dır. Kitosan konsantrasyonu, sadece kitosanın çalışıldığı Bölüm 7.2'den elde edilen optimum değer olan 278 mg/L'ye göre belirlenmiştir. Bu değer orta nokta kabul edilmiştir. Önceki çalışmalardan farklı olarak polimer veya sürfaktan yokluğunda çalışma yapılmamıştır. Bunun yerine göreceli olarak çok düşük polimer veya sürfaktan konsantrasyonları ve bunlara karşılık gelecek maksimum değerler çalışılmıştır. Kitosan için minimum nokta 25 mg/L'dir. Maksimum nokta ise 531 mg/L'dir. SDS konsantrasyon aralığı belirlenirken maksimum nokta yaklaşık olarak kritik misel konsantrasyonu (CMC) noktasına gelecek şekilde ayarlanmıştır. Daha önceki aşamalarda Cr(VI) varlığında sürfaktanın CMC noktasının düştüğü ve polimer varlığında daha da düştüğü görülmüştür. 278

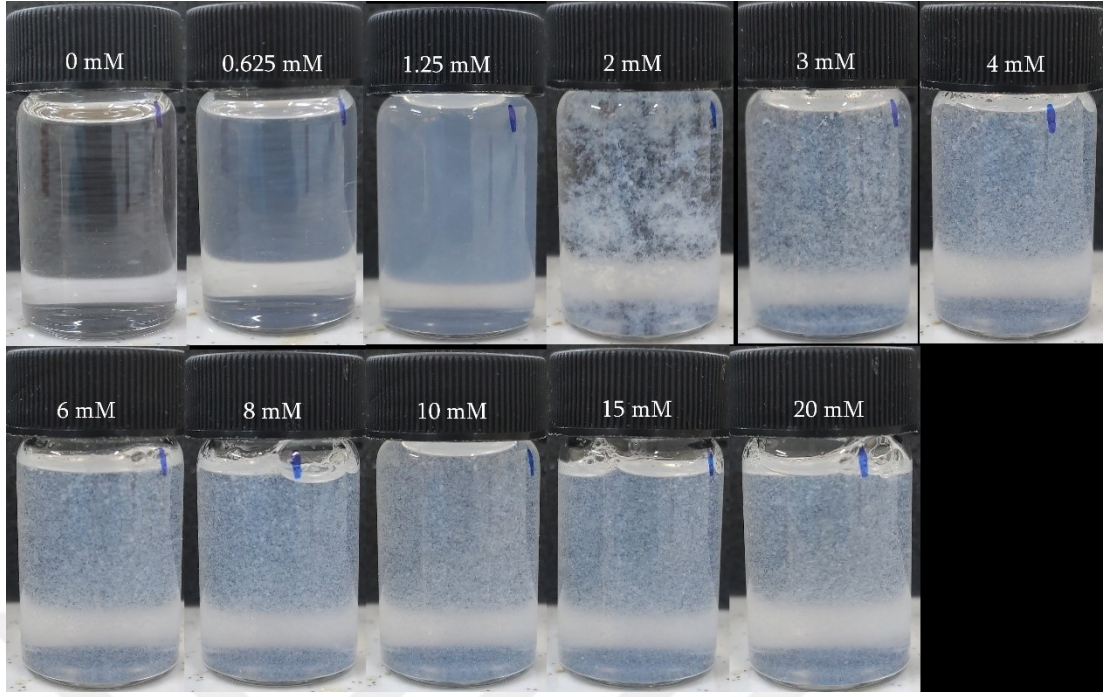
mg/L kitosan varlığında ve pH 10'da yaklaşık olarak 4 mM SDS konsantrasyonunda; pH 2'de yaklaşık olarak 2 mM SDS konsantrasyonunda elektriksel iletkenlik değişiminde anormal değişim söz konusudur. Bu nedenle 4,05 mM SDS konsantrasyonu orta nokta olarak seçilmiştir. Minimum nokta olarak polimerde olduğu gibi çok düşük sürfaktan varlığında giderimi görmek için 0,1 mM SDS konsantrasyonu belirlenmiştir. Ayrıca dizayn girişinde, deney matrisine 2 mM SDS konsantrasyonunu temsil edecek noktalar eklenmiştir. Fakat bu noktalarda elde edilen veriler modelin yapısını bozduğu düşünülmektedir. Bu nedenle matristen çıkarılmış ve bölümün devamında verilmemiştir. Polimer (278 mg/L kitosan) varlığında pH 2 ve 10'da, artan SDS konsantrasyonlarına (mM) göre elektriksel iletkenlikteki değişimleri grafiksel olarak Şekil 62'de verilmiştir. Polimer (278 mg/L kitosan) varlığında pH 2, 10 ve doğal pH'ta, artan SDS konsantrasyonlarına (mM) göre bulanıklıktaki değişim Şekil 63'te verilmiştir. Kitosan varlığında, artan SDS konsantrasyonlarında çözeltinin görünüşleri pH 2 için Şekil 64; pH 10 için Şekil 65'te görsel olarak verilmiştir. İlgili şekil ve görsellerde SDS'nin polimer üzerine bağlanarak yumaklar oluşturma başladığı kritik topaklaşma konsantrasyonu (CAC) olan 2 mM açıkça görülmektedir. Bu noktada hidrofobik bölgelerin varlığı nedeniyle kompleksin sudan kısmen ayrıldığı ve bulanıklığın artmaya başladığı gözlemlenmektedir. Gözlemlenen CAC değeri ve pH, Saha vd. (2017)'de aynı şekilde bildirilmiştir. pH 2'de eklenen SDS ile birlikte EC'nin düştüğü görülmektedir.



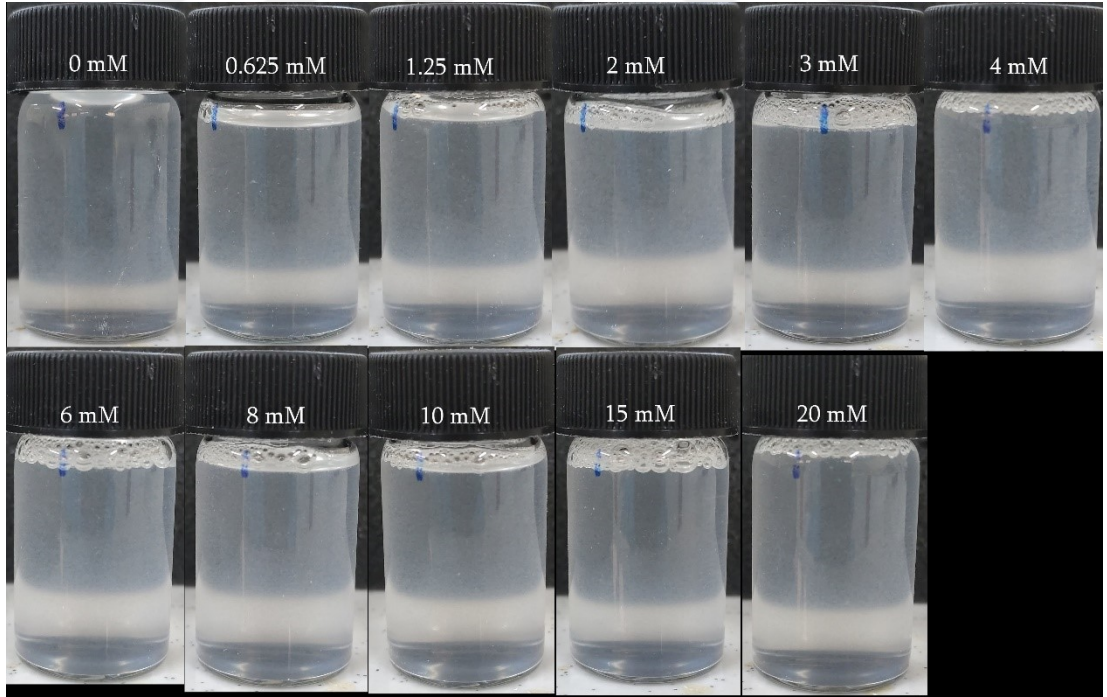
Şekil 62: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında EC değişimi



Şekil 63: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında bulanıklık değişimi



Şekil 64: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında oluşan yapıların görüntüsü, pH 2



Şekil 65: Sabit polimer konsantrasyonunda (278 mg/L Kitosan) belirli mM SDS konsantrasyonlarında oluşan yapıların görüntüsü, pH 10

Model yüzey merkezli CCD olarak tasarlanmıştır. Yıldız noktalar dizayn küpünün kenarlarının ortalarındadır. RSM yazılımının yüzey merkezli CCD modeli için önerdiği deney programı ve elde edilen veriler Tablo 42’te verilmiştir. Deneyler yazılımın gösterdiği sıra ile yapılmıştır. Deney 21 olarak isimlendirilen deney, Deney 7’nin farklı zamanlarda tekrarlanmasıdır. Giderim oranlarındaki trendin çok dışında görünen bu noktanın deneysel bir hata olmadığını ve bu büyüklükte bir giderimin sağlandığının teyidi için farklı zamanlarda ve yeni bir membranda tekrarlanmıştır. Deney 21’in sonucu Deney 7’ye çok yakın çıkmıştır. Deneysel modellemede bu deney “doğrulama” olarak işaretlenerek veri girişi yapılmıştır.

Tablo 42: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Kitosan kons., mg/L), C (SDS kons., mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
17	1	6	278	4,05	19,67	51,36
5	2	2	25	8	23,67	31,53
7	3	2	531	8	23,67	33,94
9	4	2	278	4,05	17,67	45,7
6	5	10	25	8	38,33	31,13
15	6	6	278	4,05	21,33	48,3
4	7	10	531	0,1	98,33	55,98
3	8	2	531	0,1	35,67	30,52
13	9	6	278	0,1	68,67	37,17
11	10	6	25	4,05	27	44,39
10	11	10	278	4,05	40,67	42,08
1	12	2	25	0,1	23,67	42,24
2	13	10	25	0,1	37,33	58,33
8	14	10	531	8	36	32,25
14	15	6	278	8	30,33	30,67
18	16	6	278	4,05	17,33	46,05
12	17	6	531	4,05	16,33	53,6
16	18	6	278	4,05	20,33	50,32
19	19	6	278	4,05	15,67	44,93
20	20	6	278	4,05	21	46,78
21	[21]*	10	531	0,1	98,67	54,25

*Doğrulama deneyi

7.4.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Tablo 43’de ters kare alınmış değerler için özet verilmiştir. Yazılım kuadratik modeli önermektedir. Ardışık p-değeri yeterince düşük değildir, uyum eksikliği yeterince büyük değildir. Öngörülen R² değeri düşüktür. Fakat elde edilen verilerle en uygun olan kuadratik modeldir.

Tablo 43: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p- değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Linear</i>	0,1023	0,0111	0,037	0,3137	0,1850	-0,0706	
<i>2FI</i>	0,8114	0,0069	0,040	0,3607	0,0657	-1,5519	
<i><u>Kuadratik</u></i>	<u>0,0056</u>	<u>0,0487</u>	<u>0,025</u>	<u>0,8086</u>	<u>0,6364</u>	<u>-0,1523</u>	<i>Önerilen</i>
<i>Kübik</i>	0,2173	0,0352	0,021	0,9174	0,7385	-62,0837	

Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi için ANOVA analiz sonuçları Tablo 44’da verilmiştir. Ters kareye çevrilmiş ve kuadratik modelin F-değeri 10,40’tır ve F-değeri ile ilişkilendirilmiş *p*-değeri 0,0003’tür. Bağımsız değişkenler bağımlı değişkenleri güvenilir bir şekilde tahmin etmektedir. Modele etkisi kısıtlı olan yani *p*-değeri 0,1’in üzerinde olan bazı faktörler model indirgeme ile modelden çıkarılmıştır. A, C, C² anlamlı model terimleridir. Kitosanın modele etkisi görülmek istendiğinden B terimi ve kitosan – SDS etkileşimini gösteren BC terimi *p*-değerleri 0,1’in üzerinde olmasına rağmen modelde tutulmuştur. Uyum eksikliği F-değeri 3,21 ve *p*-değeri 0,1058’dir. Modelin mevcut hali içerisindeki değişkenler ve yanıt arasında istatistiksel olarak açıklanabilir ilişki vardır. Model determinasyon katsayısı R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,7879, 0,7121 ve 0,5888’dir. Modelin dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir olup olmadığını gösteren yeterli hassasiyet 11,589’dur.

Tablo 44: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	0,026	5	5,142E-003	10,40	0,0003	Anlamlı
<i>A-pH</i>	7,423E-003	1	7,423E-003	15,01	0,0017	
<i>B-Kitosan</i>	1,663E-004	1	1,663E-004	0,34	0,5712	
<i>C-SDS</i>	2,647E-003	1	2,647E-003	5,35	0,0364	
<i>BC</i>	1,407E-003	1	1,407E-003	2,84	0,1138	
<i>C²</i>	0,014	1	0,014	28,45	0,0001	
<i>Artıklar</i>	6,922E-003	14	4,944E-004			
<i>Uyum eksikliği</i>	5,902E-003	9	6,557E-004	3,21	0,1058	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	1,020E-003	5	2,040E-004			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	0,033	19				
<i>R²</i>	0,7879					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7121					
<i>Öngörülen R²</i>	0,5888					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	11,589					

Tablo 45: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

1/Sqrt(Cr(VI) giderimi) =		
	+0,22	
	-0,027	* A
	-4,078E-003	* B
	+0,016	* C
	+0,013	* BC
	-0,053	* C ²

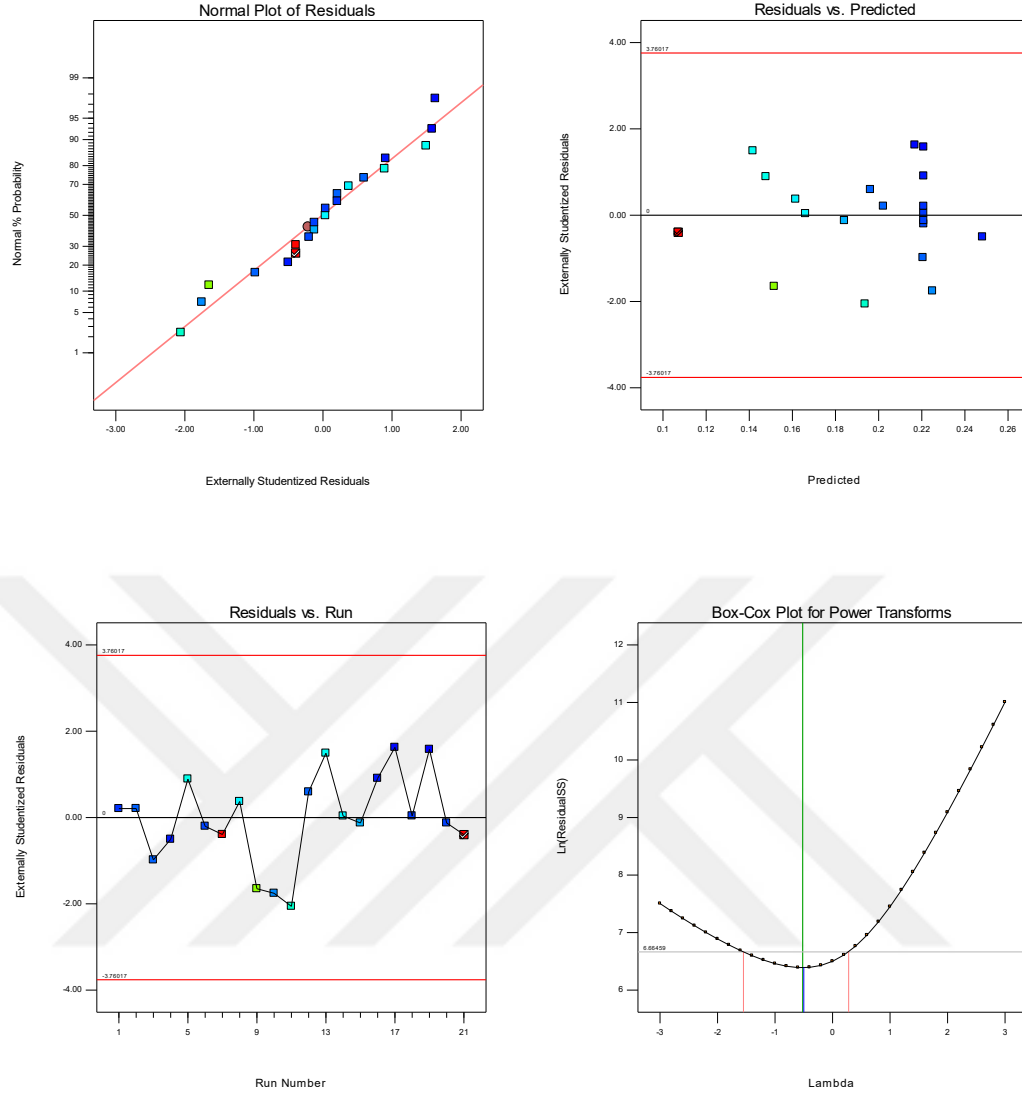
$$1/\text{Sqrt}(\text{Cr(VI) giderimi}) = +0,22 - 0,027 A - 4,078E-003 B + 0,016 C + 0,013 BC$$

$$- 0,053 C^2 \quad [7.10]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde SDS'nin ikinci dereceden etkisinin yüksek olduğu görülmektedir.

Tanımlama diyagramları

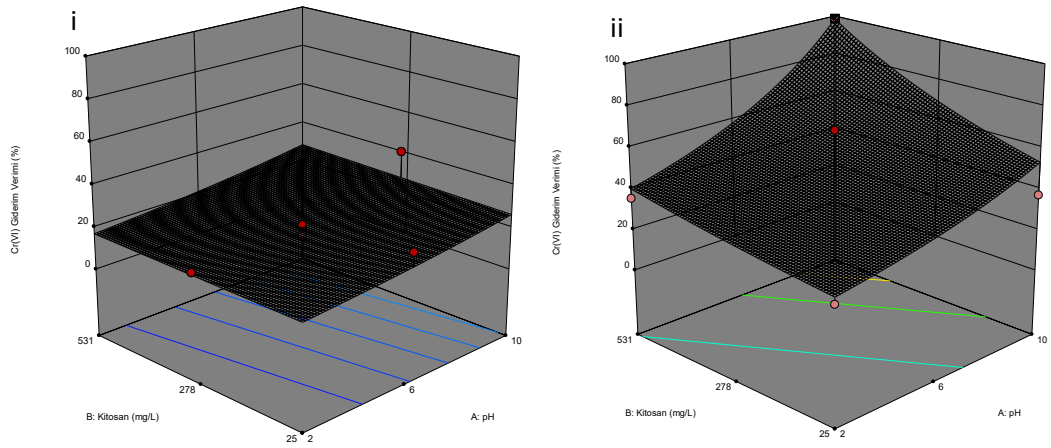
Şekil 66'da studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)'nde lambda değeri -0,5 olarak belirlenmiştir ve ters karekök güç yasasına dönüştürülmüştür. Grafiklerde içerisinde "tik" olan kare, 21. deney olan doğrulama deneyidir.



Şekil 66: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a) Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b) artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c) artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği

Model Grafikleri

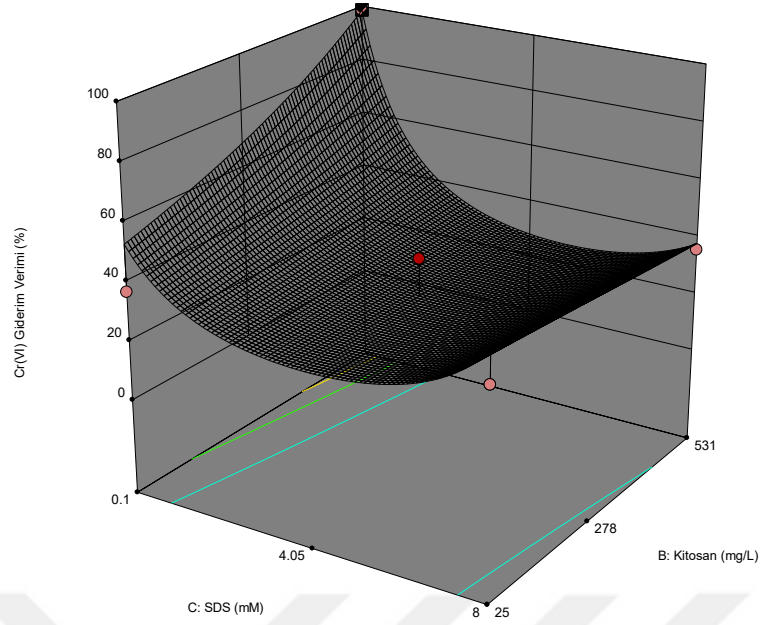
Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 67’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonu, Şekil 68’de kitosan konsantrasyonuna karşılık SDS konsantrasyonu ve Şekil 69’da pH’a karşılık SDS konsantrasyonu olarak verilmiştir.



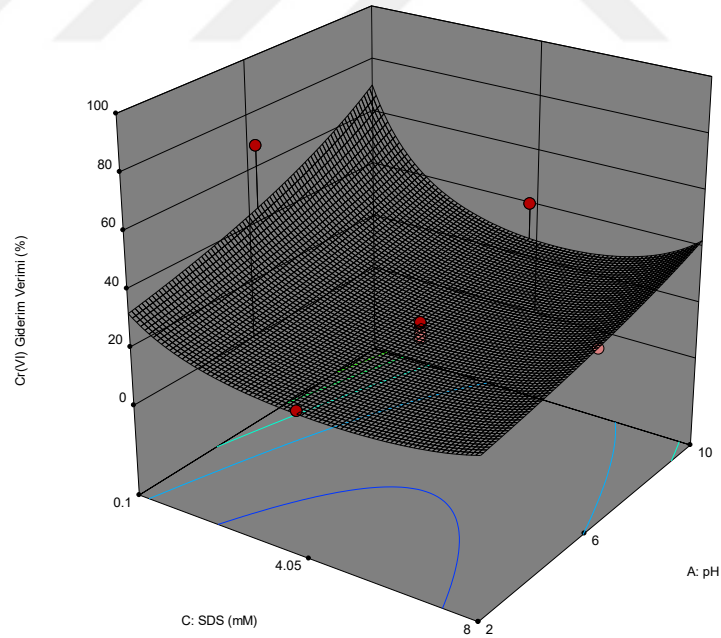
Şekil 67: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = (i) 4,05 mM ve (ii) 0,1 mM

Şekil 67(i)'de SDS konsantrasyonu orta noktadayken (4,05 mM) ortaya çıkan yanıt yüzey grafiği görülmektedir. 4,05 mM SDS konsantrasyonunda pH ve kitosan konsantrasyonu giderimi çok az etkilemektedir. SDS konsantrasyonunun deneysel aralığın en alt değeri olan 0,1 mM'a indirilmesi ve pH'ın 10'a yaklaştırılması ile (Şekil 67(ii)) giderim verimi ciddi şekilde artmakta ve en yüksek değer olan %98'e ulaşmaktadır.

Şekil 68'de, SDS konsantrasyonunun 0,1 ve 10 mM olduğu uçlarda yerel maksimumlar gözlemlenmektedir. 10 mM konsantrasyonda olduğu koşullarda misellerin aktif bir şekilde Cr(VI) gideriminden sorumlu olduğu düşünülmektedir. Şekil 69'da ise orta seviyede kitosan konsantrasyonunda (278 mg/L) giderim verimi görülmektedir. Asidik pH'larda giderim verimi çok düşüktür ve SDS konsantrasyonunun giderim verimine etkisi kısıtlıdır. SDS monomerlerinin kitosan zincirleri üzerinde oluşmaya başlaması ve kitosanın fonksiyonel uçlarının tamamını doldurması bu durumun muhtemel nedenidir. Bazik şartlarda ise SDS konsantrasyonunun artması ve CMC konsantrasyonuna (8 mM) çıkması ile giderim bir miktar artmıştır. Burada elde edilen değer, Bölüm 7.3'te yer alan sadece SDS ile gerçekleştirilen MEUF çalışmasında elde edilen giderim verimleri ile benzerlik taşımaktadır. 0,01 mM SDS konsantrasyonunda ise giderim ciddi şekilde artmıştır.



Şekil 68: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 10



Şekil 69: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 278 mg/L

7.4.2. Akı miktarı (R²) yanıtı için model

Kitosan-SDS kompleksinin UF membranı ile Cr(VI) gideriminde akının etkisini araştırırken elde edilen veriler, akı miktarının kuadratik ve kübik olarak açıklanabileceğini göstermektedir. Yazılım her zaman daha düşük dereceden modelin uygulanmasını önerdiği için model kuadratik olarak oluşturulmuştur. Tablo 46’da model özeti verilmiştir ve kuadratik model önerilmiştir. Fakat görüldüğü üzere kübik modelin R² ve düzeltilmiş R² değerleri daha yüksektir. Burada kübik modelin neden kullanılmaması gerektiği de şu şekilde açıklanabilir: Model kübik olarak yaratılıp, model indirgenmesi yapıldığında modelin R² değeri 0,9315 olmaktadır. Fakat modelin öngörüler R² değeri ise -0,4523 olmaktadır (veriler verilmemiştir). Yani model kübik yapıldığında modelin R²’si yüksektir fakat bu değer *gürültü* nedeniyle oluşturmaktadır ve öngörülen R² değerini düşürmektedir. Öngörülen R² değerinin düşmesi modelin tahmin yeteneğinin düşmesi demektir. Bu da modeli kurgulamanın temel amacına uygun değildir. Ayrıca CCD ile yapılan RSM genellikle kuadratik yüzey üzerindeki 3 noktalı etkileşim içindir. Model kübik olduğunda *overfitting* gerçekleşebilir. Model her noktayı tahmin etmeye çalışır. Fakat bunun yerine daha basit ve daha doğru bir şekilde ilişki kurup daha sonraki verileri tahmin edebilmesi gerekmektedir. Bu nedenlerle, yazılımın önerdiği şekilde kuadratik model kullanılmıştır.

Tablo 46: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p- değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Linear</i>	0,0609	0,0050	7,78	0,3609	0,2411	-0,1233	
<i>2FI</i>	0,1961	0,0059	7,26	0,5488	0,3405	-0,6536	
<i>Kuadratik</i>	<u>0,0104</u>	<u>0,0314</u>	<u>4,82</u>	<u>0,8466</u>	<u>0,7085</u>	<u>-0,1266</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,0652	0,0730	3,26	0,9580	0,8670	-25,1589	

Kuadratik olarak kurulan modelde, indirgeme ile modele etkisi kısıtlı olan faktörler modelden çıkartılmıştır. Model tanılama diyagramlarından bir dönüşümün yapılması gerekliliği olmadığı görülmüştür. ANOVA sonuçları Tablo 47’de verilmiştir. İndirgenmiş kuadratik modelin F-değeri 13,55’tir ve F-değeri ile ilişkilendirilmiş p-değeri <0,0001’dir. Bağımsız değişkenler bağımlı değişkenleri güvenilir bir şekilde tahmin etmektedir. A, C, AC ve C² anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği F-

değeri 4,72 ve p -değeri 0,0502'dir. P -değerinin $<0,05$ olması istenmeyen uyum eksikliğinin sınırında olduğunu göstermektedir. p -değerinin biraz daha düşmesi, modelin yanıt davranışına uymadığı ve yanıtları tahmin edemediği anlamına gelebilir. Model uyumsuzluğu sınırdadır. Model determinasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerleri sırasıyla 0,7833, 0,7255 ve 0,5781'dir. Modelin dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir olup olmadığını gösteren yeterli hassasiyet 10,191'dir. Modelin öngörülen R^2 değerinin göreceli olarak düşük olması, oluşturulan modelin gelecekteki yeni verileri öngörüsünün çok da iyi olmadığını göstermektedir. p -değeri istendiği gibi küçük olmasına rağmen R^2 'nin de düşük olması demek modelin anlamlı değişkenlere sahip olması ama değişkenliği göreceli olarak az açıklayabildiğini göstermektedir.

Tablo 47: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	1188,13	4	297,03	13,55	< 0,0001	Anlamlı
<i>A-pH</i>	128,45	1	128,45	5,86	0,0286	
<i>C-SDS</i>	418,87	1	418,87	19,11	0,0005	
<i>AC</i>	238,06	1	238,06	10,86	0,0049	
<i>C²</i>	402,75	1	402,75	18,38	0,0006	
<i>Artıklar</i>	328,74	15	21,92			
<i>Uyum eksikliği</i>	297,28	10	29,73	4,72	0,0502	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	31,47	5	6,29			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	1516,87	19				
<i>R²</i>	0,7833					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7255					
<i>Öngörülen R²</i>	0,5781					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	10,191					

Tablo 48: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde Akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

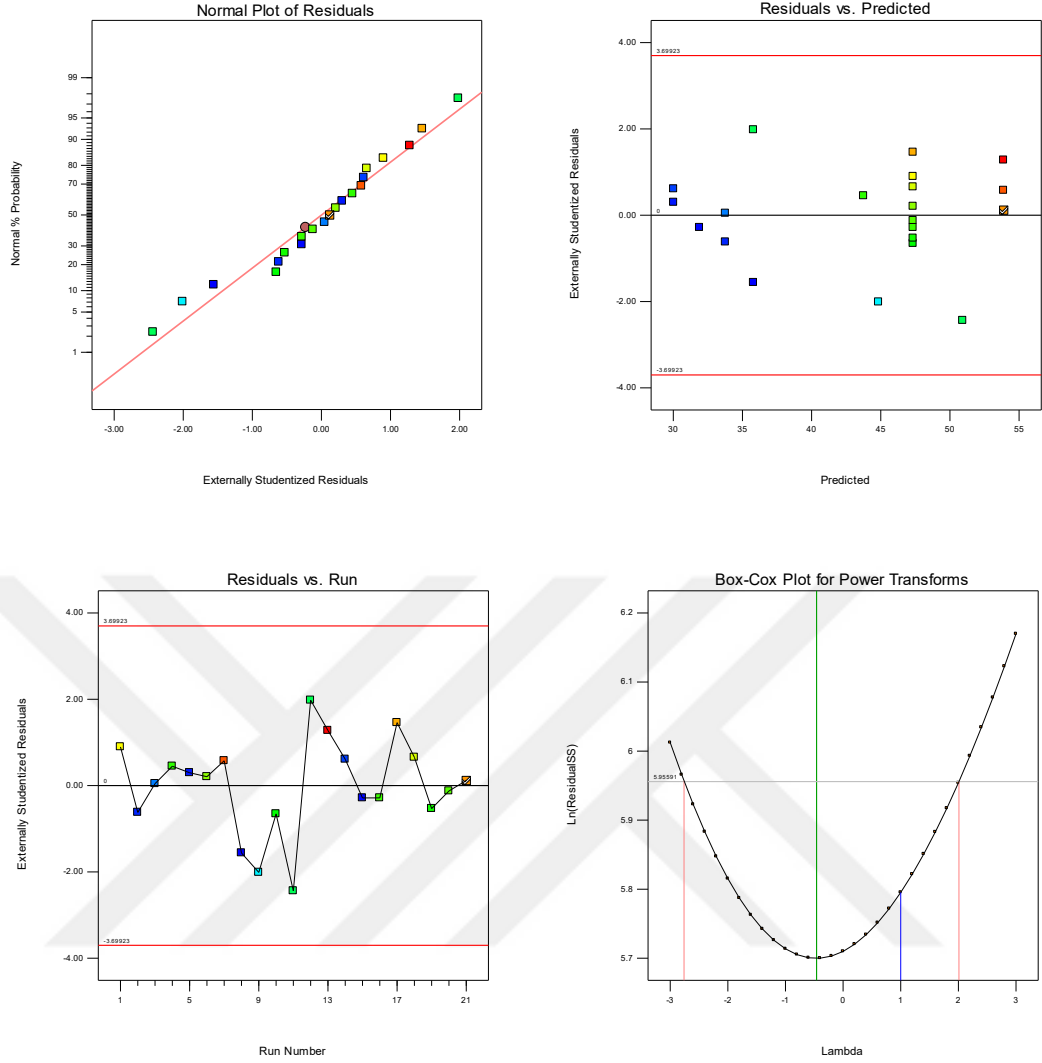
Akı	=
+47,35	
+3,58	* A
-6,47	* C
-5,45	* AC
-8,97	* C ²

$$Ak_1 = +47,35 + 3,58 A - 6,47 C - 5,45 AC - 8,97 C^2 \quad [7.11]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde pH'nın artması akının artması ve tersi olarak SDS konsantrasyonunun artması akının azalması olarak yorumlanabilir.

Tanımlama diyagramları

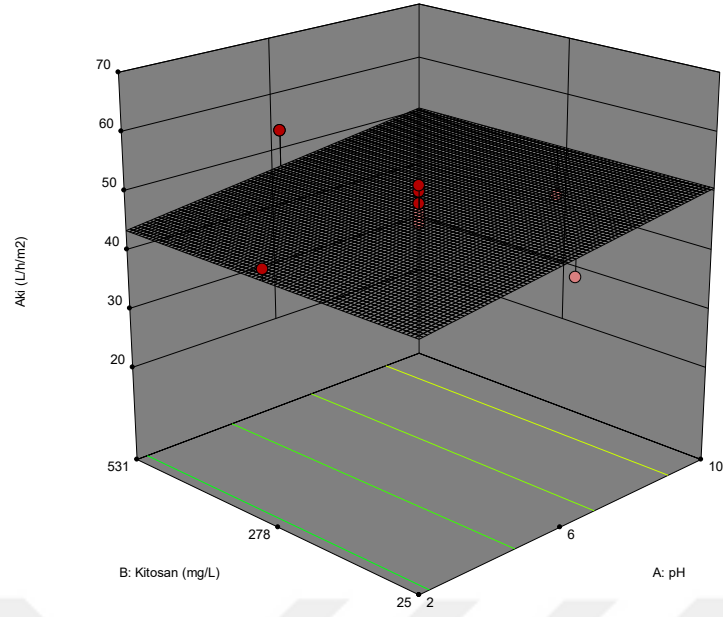
Şekil 70'de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde bazı sıralarda gruplanmalar görülse de gerçek veriler kontrol edildiğinde aynı çalışma süresi içerisinde olmadıkları görülmüştür. Box-Cox grafiği (d)'nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir, veri girişinin dönüşümüne gerek yoktur.



Şekil 70: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği

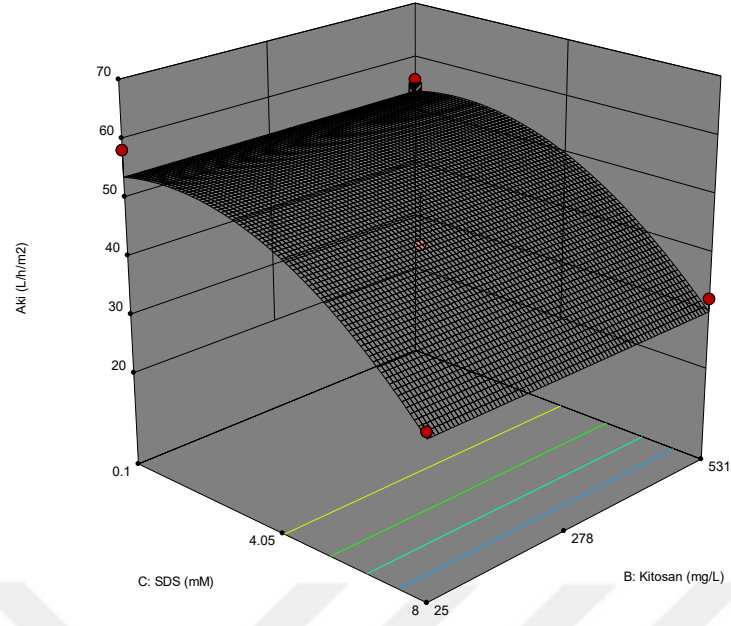
Model Grafikleri

Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 71’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonu, Şekil 72’de kitosan konsantrasyonuna karşılık SDS konsantrasyonu ve Şekil 73’te pH’a karşılık SDS konsantrasyonu olarak verilmiştir.

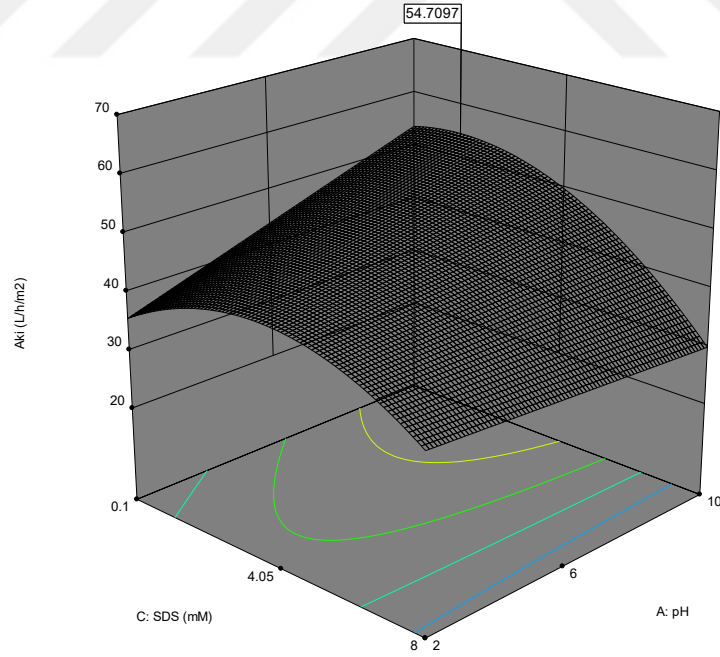


Şekil 71: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM

Şekil 71'de SDS konsantrasyonu orta noktadayken (4,05 mM) ortaya çıkan yanıt yüzey grafiği görülmektedir. Bu SDS konsantrasyonunda pH ve kitosan konsantrasyonundaki değişim akı miktarını çok az değiştirmektedir. Yüksek pH'ta akı az miktarda artmaktadır. Kitosan konsantrasyonundaki değişimin ise etkisi yoktur.



Şekil 72: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 10



Şekil 73: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 271,16 mg/L

SDS konsantrasyonunun azalması ile akı miktarında artış görülmektedir. Kitosan konsantrasyonunun etkisinin olmadığı Şekil 72'deki değişkene kapalı yanıt yüzeyde görülmektedir. Şekil 73'te pH ile SDS konsantrasyonunun etkileşimi daha açık şekilde görülmektedir. Genel olarak en yüksek akı değerleri yüksek pH ve düşük SDS konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

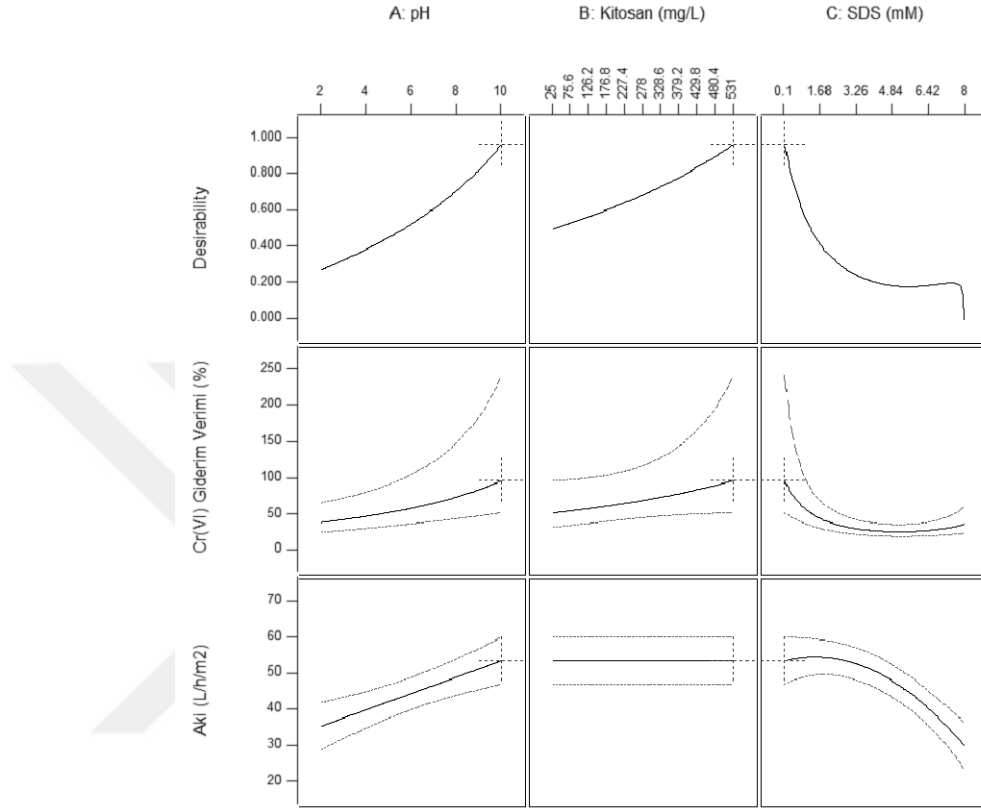
7.4.3. Doğrulama ve sonuç

Optimizasyon işleminde bağımsız değişkenler dizayn aralığı içerisinde; R1 yani Cr(VI) giderim verimi (%), ağırlıklı olarak maksimize edilecek şekilde ve R2 yani akı miktarı (L/h/m²), düşük öncelikli olarak maksimize edilecek şekilde ayarlanmıştır. Tablo 49'de yanıtların önem dereceleri ve sunulan çözümler verilmiştir. Birbirine anlamsız şekilde yakın olan çözümler silinmiştir. Yapılan deneylerden gözlemlenen sonuçlara uygun şekilde en yüksek verim pH 10, en yüksek kitosan konsantrasyonu ve en düşük SDS konsantrasyonunda gerçekleşmektedir. Bu noktada keskin bir artış söz konusudur. Metodun çözümleri de buna uygun şekilde şekillenmiştir. Genellikle pH 10 ve yakınında giderim ve akı en yüksektir. Kitosan konsantrasyonunun çalışma aralığındaki maksimum değerine yaklaştıkça arıtım artmaktadır. Ve daha önce bahsedildiği gibi SDS konsantrasyonunun en düşük seviyede tutulması giderimi ve akıyı arttırmaktadır. SDS konsantrasyonu arttıkça akı düşmekte ve giderim verimi azalmaktadır. Seçilen çözüm 1 numaralı çözümdür. Bu çözümde pH 10, kitosan konsantrasyonu 530,98 mg/L ve SDS konsantrasyonu 0,103 mM'dür. Bu çözümün istenebilirlik katsayısı 0,971'dir. Bu çözüm için faktörler arasındaki etkileşim Şekil 74'te verilmiştir.

Tablo 49: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde oluşan çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A:pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
B:Kitosan	Aralık içerisinde	25	531	3			
C:SDS	Aralık içerisinde	0.1	8	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	15,67	98,33	5			
Akı	maksimize	30,52	58,33	1			
Çözümler							
No	pH	Giriş Cr(VI) kons, mg/L	SDS, mM	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı L/h/m ²	İstenebilirlik	
1	10,000	530,983	0,103	98,331	53,892	0,971	Seçilen
3	9,930	531,000	0,100	97,579	53,728	0,963	
4	10,000	517,421	0,100	96,670	53,887	0,955	
9	9,637	530,992	0,100	93,668	53,066	0,920	

13	10,000	472,137	0,100	90,777	53,887	0,897
16	9,311	531,000	0,100	89,600	52,331	0,875
21	10,000	383,077	0,100	80,680	53,887	0,795
25	10,000	290,120	0,100	71,865	53,887	0,704



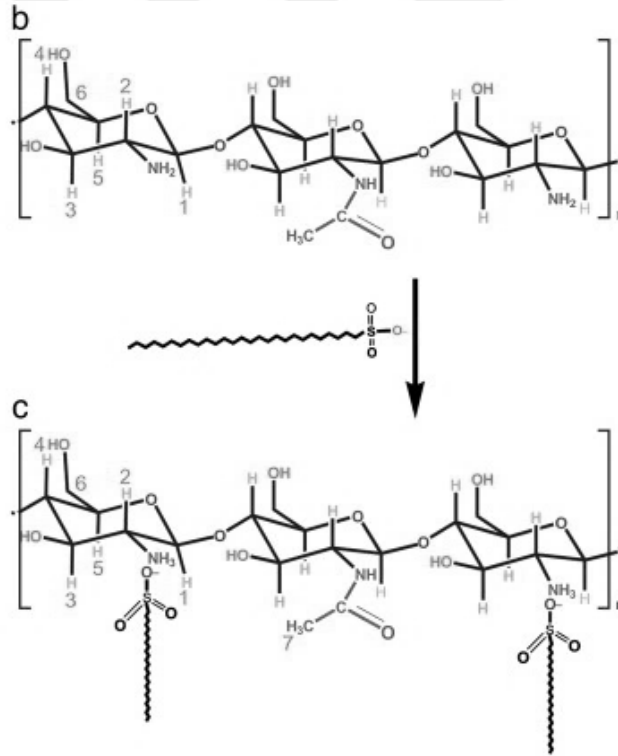
Şekil 74: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki şeması

Tablo 50: Kitosan-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen çözümün doğrulanması

<i>Faktör</i>	<i>İsmi</i>	<i>Değer</i>	<i>Alt değer</i>	<i>Üst değer</i>	<i>Std. sapma.</i>	<i>Kodlanma</i>	
<i>A</i>	pH	10,00	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	Kitosan	530,98	25,00	531,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	SDS	0,10	0,100	8,00	0,000	Gerçek	
Yanıt	Öngörülen ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	98,331	87,0831	39,4846	1	36,2726	99	428,989
<i>Akı</i>	53,8917	53,8917	4,68149	1	41,98	55,06	65,80

Tablo 50’de doğrulama testi hakkında bilgiler görülmektedir. Tahmin aralığının geniş olmasının nedeni, doğrulama kısmında tekrarlanan deneylerin sayısının 1 adetle sınırlandırılmış olması nedeniyledir. Belirlenen şartlarda yapılan doğrulama deneyinde %99 Cr(VI) giderimi ve 55,06 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir.

Kitosan-SDS kompleksi ile desteklenen UF’de sadece düşük SDS konsantrasyonuna karşılık yüksek kitosan konsantrasyonu ve pH 10’da yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. Deney bölgesinin diğer tüm noktalarında, kitosan üzerinde bulunan ve Cr(VI) bileşikleri ile bağ yapan amin gruplarının sürfaktan tarafından doldurulmuş olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle düşük Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Hassani Najafabadi vd. (2014)’nin kitosan modifiyesi sırasında C2’deki amin gruplarını korumak için SDS kullanılıp, -OH gruplarının modifiyesinin yapıldığı bir çalışması bulunmaktadır. Şekil 75’te SDS’nin amin gruplarına bağlanması görülmektedir.



Şekil 75: Muhtemel kitosan-SDS etkileşimi (Hassani Najafabadi vd., 2014)

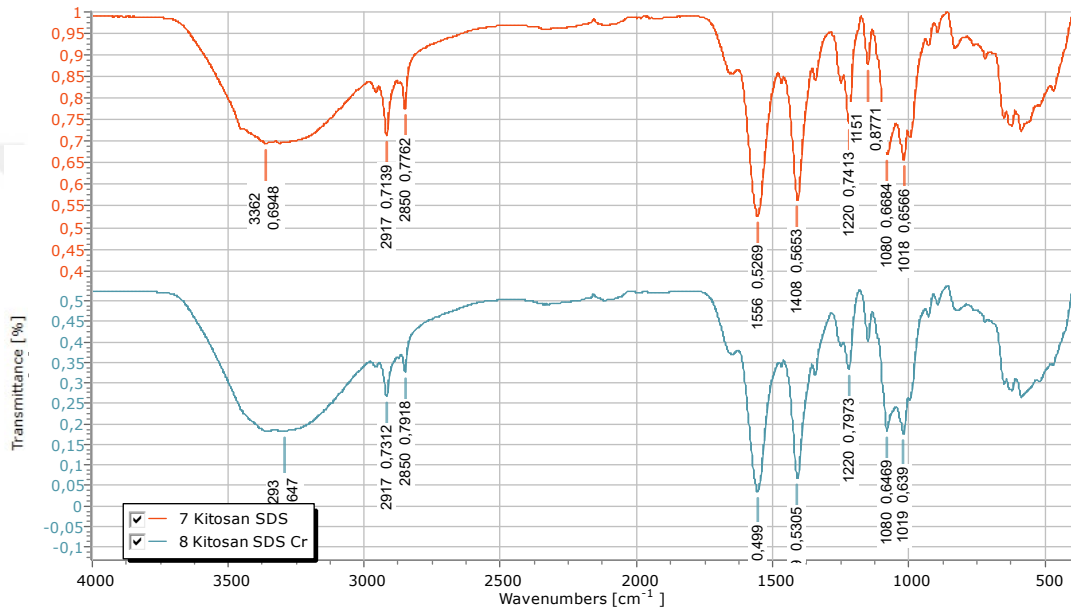
Rasmussen vd. (2022) SDS ve katyonik enzim kullandığı çalışmasında pH 4’te düşük SDS konsantrasyonlarında büyük ve yoğun topaklar oluştuğunu ve topakların merkez-

kabuk formasyonunda miseller halinde olduğunu bildirmiştir. Bu oluşum düşük SDS konsantrasyonlarında başlamaktadır ve enzim tamamen açılarak kompakt bir küme oluşturmaktadır. Ve artan konsantrasyonlarında miseller enzim zincirinin içerisinde oluşmaktadır. pH 6'da SDS, etkileşime girdiği enzim üzerinde yarı-misel formundadır. pH 8'de ise yarı-miseller merkez-kabuk yapısını tam olarak oluşturmaz. Düşük konsantrasyonlarında yarı-misel gibi bir oluşum olmamış, 4,6 mM'den sonra miseller proteinden ayrı olarak oluşmaya başlamıştır. Bu konsantrasyona kadar sürfaktanlar kendi başlarına enzim zincirlerine bağlanmaktadır.

Kitosan düşük pH'larda iken amin grupları protonlandığı için iyi çözünür. Doğal ve yüksek pH'larda ise düşük çözünürlüğe sahiptir. Kitosan topaklar oluşturur ve amfifil gibi davranır. SDS ise kitosana düşük pH'larda elektrostatik çekimler ile kuvvetli bağlar kurar. Bu çalışmada düşük pH'larda protonlanan amin gruplarına Cr(VI) bileşiklerinden önce SDS'nin bağlanması ile giderim olmadığı düşünülmektedir. Bölümün başında verilmiş olan pH 2 ve 10'daki karışım örnekleri de bunu desteklemektedir. SDS'nin kritik topaklaşma konsantrasyonu (CAC) 2 mM civarında gerçekleşmektedir. pH 2'de kitosan ile 2 mM SDS konsantrasyonunda oluşan yapı Cr(VI) bileşiklerini neredeyse hiç tutamamaktadır. SDS misellerinin oluşması için kitosan molekül zinciri bir taban olarak kullanılmaktadır. Bu sırada polimer zinciri negatif yüklenmektedir. Diğer taraftan yüksek pH'ta kitosan ile düşük konsantrasyonlarda SDS'nin güçlü elektrostatik bağlar oluşması Das, (2004)'da geçmektedir. SDS'nin negatif ucunun, kitosan omurgasına doğru dönük olduğu düşünülmektedir. Düşük konsantrasyondaki sürfaktan molekülleri, kitosan molekül zincirlerinin topaklanmamasını sağlamış da olabilir. Yüksek pH ve yüksek SDS konsantrasyonunda ise giderim dinamikleri sadece SDS'nin kullanıldığı MEUF çalışmasınıninki ile çok benzerdir.

Kitosan-SDS yapısının FTIR spektrumu Şekil 76'da verilmiştir. 3362 cm^{-1} 'deki geniş ve yoğun pik kitosan-SDS'nin hidroksil gruplarının O-H ve R-NH₂ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Görüldüğü üzere fonksiyonel grupların miktarında ciddi bir artış gözlenmektedir. Bandın 3362 cm^{-1} 'den 3293 cm^{-1} 'e doğru kaydığı görülmektedir ki bu da kitosanın hidrofilik karakterinin azaldığı anlamına gelir. 2917 cm^{-1} 'e karşılık gelen pik alifatik metilen grubu ile ilişkilendirilir. 1556 cm^{-1} 'deki pik N-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bu bandın şiddetinin artması fonksiyonel

grupların üzerindeki adsorbe olan IR radyasyonunun arttığını göstermektedir. 1220 cm^{-1} 'deki pik asimetrik C-O-S grubunun karakteristik titreşimidir ki bu da kitosan ile SDS arasında oluşan kompleksi göstermektedir. 950-800 cm^{-1} bandı arasında Cr-O gerilmesi ile ilişkilidir ve 831 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin azalması sülfat gruplarının bağlandığını gösterebilir. (Antony vd., 2010; Ashenhurst, 2016; Bat-Amgalan vd., 2021; Du vd., 2020; Hassani Najafabadi vd., 2014; Johnston & Chrysochoou, 2012; Rahman vd., 2017; Ren & Zhang, 2020; Silverstein vd., 2015; Sunintaboon vd., 2012; Tanjung vd., 2013).



Şekil 76: Kitosan-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-SDS kompleksinin FT-IR spektrumu

Şekil 102(EK)'de kitosan-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-SDS'nin SEM-EDX görüntü ve spektrumların morfoloji ve elemental kompozisyonu verilmiştir. C, N, Na, S ve Cr için zirveler görülmektedir.

7.5. Kitosan-PEG Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi

Bu kısımda kitosan ile PEG 200'ün sıvı ortamda belirli oranlarda karıştırılarak daha büyük molekül ağırlıklı ve fonksiyonel grupları olan bir polimer oluşturmaları ve bu polimerik yapının Cr(VI) bileşenlerini daha iyi adsorbe ederek ultrafiltrasyon membranında tutulması amaçlanmıştır. PEG'lerin ikinci bir polimer olarak kullanıldığında bileşenler arasında güçlü etkileşimlerin olmadığı fakat esnek bir polimer olmasından dolayı karışımın mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirdiği bilinmektedir. Hem çözelti halinde hem de katı halde karıştırılabilirler. Kitosan ile PEG arasındaki karışım dipol-dipol veya H-bağı gibi etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Kitosanın amin grubu ile PEG'in hidroksil ve eterik oksijeni arasındaki bir bağ oluşabilmektedir. Kitosan, daha önceki aşamalarda olduğu gibi, 0,1 M asetik asit içerisinde %1 w/v olacak şekilde çözölmüştür (60°C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 4°C'de saklanmıştır). Distile suyun içerisine 3 mg/L Cr(VI) eklenerek hazırlanmış sentetik suya Tablo 51'de göröldüğü gibi 25-531 mg/L kitosan konsantrasyonuna sahip olacak şekilde hacimsel olarak eklenmiştir. Değer aralığı daha önceki çalışma ile aynı tutulmuştur. Karıştırma halinde iken çözeltiye 25-531 mg/L konsantrasyonlarda olacak şekilde PEG 200 eklenmiştir. pH ayarlanması yapıldıktan sonra 60 dk boyunca karışmaya bırakılmıştır. Karıştırma sonrasında çözelti alınmış ve 4 bar basınç altında, karıştırıcı açıkken, ultrafiltrasyon aparatına verilmiştir.

Tablo 51: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>	
<i>A</i>	pH		2	10	-1,000=2	1,000=10
<i>B</i>	Kitosan	mg/L	25	531	-1,000=25	1,000=531
<i>C</i>	PEG 200	mg/L	25	531	-1,000=25	1,000=531

Deneysel tasarım daha önceki bölümlerde olduğu gibi yüzey merkezli CCD olarak kurulmuştur. Üç faktör ve iki yanıtın olduğu tasarım için deney alanının aralıkları Tablo 51'te ve planlanan deneysel düzenek Tablo 52'da verilmiştir. Deneyler yazılımın gösterdiği sıra ile yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda giriş Cr(VI) konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin az olması nedeniyle sabit bir giriş konsantrasyonu, 3 mg/L, belirlenmiştir. Deneysel tasarımda kullanılan faktörler pH

(A), kitosan konsantrasyonu, mg/L (B) ve PEG 200 konsantrasyonu, mg/L (C) olarak kodlanmıştır. Yanıtlar Cr (VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akısı, L/h/m² (R2) olarak verilmiştir.

Tablo 52: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (Kitosan kons., mg/L), C (PEG 200 kons., mg/L) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
1	1	2	25	25	29,67	55,06
19	2	6	278	278	66,33	31,79
5	3	2	25	531	20,67	43,93
11	4	6	25	278	22,67	52,52
9	5	2	278	278	30,33	37,36
20	6	6	278	278	63,33	39,01
10	7	10	278	278	47,67	57,68
18	8	6	278	278	51,33	40,29
13	9	6	278	25	69,67	28,58
17	10	6	278	278	55,67	43,37
12	11	6	531	278	59,67	38,08
15	12	6	278	278	58,67	49,61
14	13	6	278	531	61,33	28,07
2	14	10	25	25	30	45,92
7	15	2	531	531	34,67	21,43
3	16	2	531	25	33,33	32,7
8	17	10	531	531	33,33	57,88
16	18	6	278	278	66,33	52,46
6	19	10	25	531	23,67	54,61
4	20	10	531	25	31,67	55,04

7.5.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Model özeti Tablo 53’de verilmiştir. Yazılım kuadratik model için 0,0001 p-değeri ve 0,7631 düzeltilmiş R² değeri vermektedir. Bu şekilde model oluşturulmuştur.

Tablo 53: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	0,6559	0,0071	17,58	0,0934	-0,0766	-0,5149	
<i>2FI</i>	0,9878	0,0038	19,41	0,1022	-0,3122	-4,2093	
<i><u>Kuadratik</u></i>	<u>0,0001</u>	<u>0,1544</u>	<u>8,25</u>	<u>0,8753</u>	<u>0,7631</u>	<u>0,2574</u>	<i>Önerilen</i>
<i>Kübik</i>	0,0743	0,6463	5,71	0,9642	0,8866	-1,0421	

Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim veriminin modellenmesinde ANOVA analizi sonuçları Tablo 54’de verilmiştir. Modelde bir güç dönüşümü yapılmaya gerek olmamıştır. İlgisiz faktörlerden bazıları modelden çıkarılmıştır. Fakat öngörülen R^2 değerini çok düşürmemesi nedeniyle BC yani kitosan-PEG 200 etkileşimi ve bunlara ait temel faktörler modelde tutulmuştur. Bu haliyle modelin F-değeri 12,32 ve buna bağlı p-değeri 0,0001’dir. Model Bağımsız değişkenler bağımlı değişkeni yani giderim verimini açıklayabilmektedir. B, A^2 ve B^2 anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği p-değeri 0,2133’tür. Determinasyon katsayısı, R^2 0,8505’tir. Düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerleri sırasıyla 0,7815 ve 0,6095’tir. Düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 uyum içerisinde. Yeterli hassasiyet değeri 9,974’tür.

Tablo 54: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	4640,93	6	773,49	12,32	0,0001	<i>Anlamlı</i>
<i>A-pH</i>	31,22	1	31,22	0,50	0,4931	
<i>B-Kitosan</i>	435,47	1	435,47	6,94	0,0206	
<i>C-PEG 200</i>	42,72	1	42,72	0,68	0,4242	
<i>BC</i>	42,00	1	42,00	0,67	0,4281	
<i>A²</i>	931,68	1	931,68	14,84	0,0020	
<i>B²</i>	709,78	1	709,78	11,31	0,0051	
<i>Artıklar</i>	815,95	13	62,77			
<i>Uyum eksikliği</i>	629,49	8	78,69	2,11	0,2133	<i>Anlamlı değil</i>
<i>Saf Hata</i>	186,45	5	37,29			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	5456,88	19				
<i>R²</i>	0,8505					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7815					
<i>Öngörülen R²</i>	0,6095					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	9,974					

Tablo 55: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

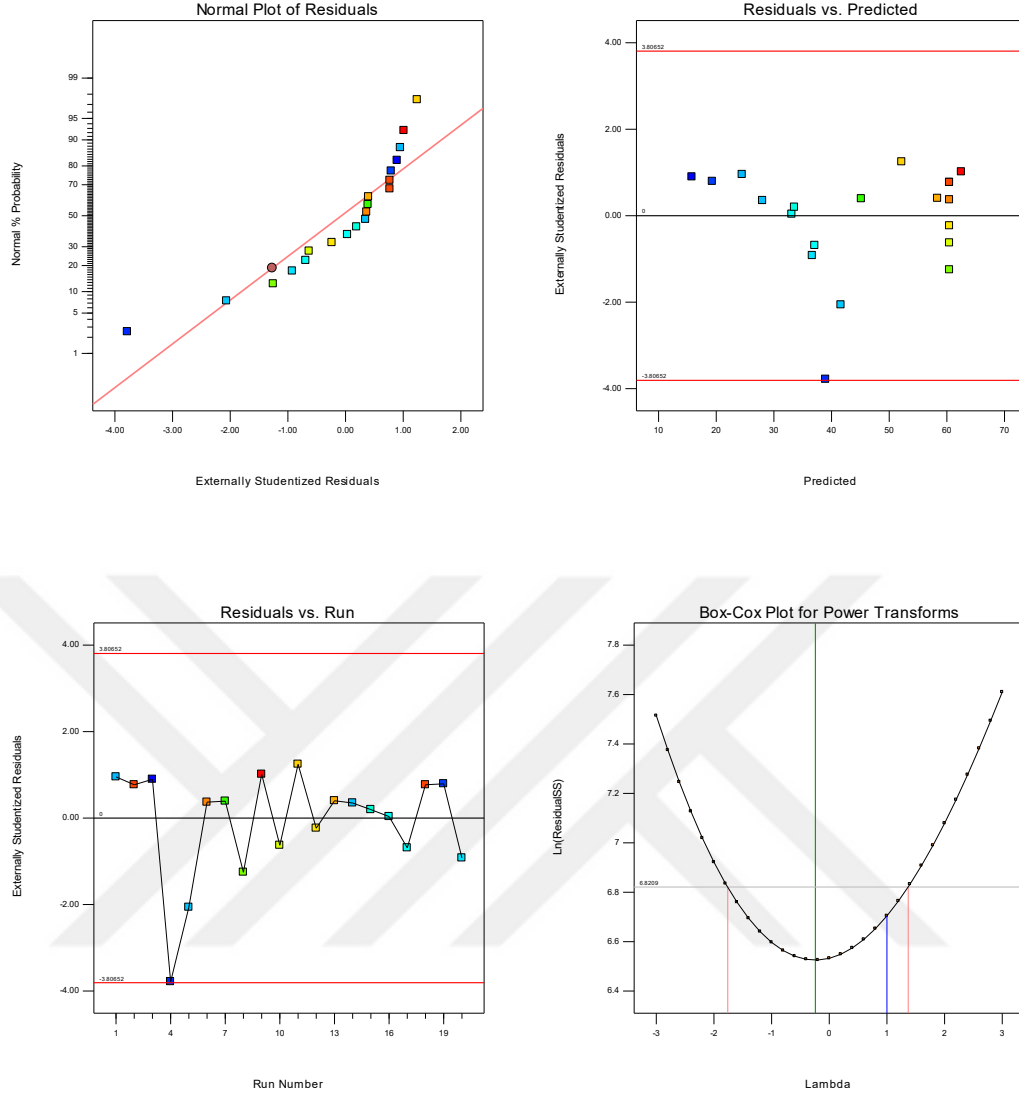
Cr(VI) Giderimi	=
+60,48	
+1,77	* A
+6,60	* B
-2,07	* C
+2,29	* BC
-17,06	* A ²
-14,89	* B ²

$$\text{Cr(VI) giderim verimi} = +60,48 + 1,77 A + 6,60 B - 2,07 C + 2,29 BC - 17,06 A^2 - 14,89 B^2 \quad [7.12]$$

Model denkleminde giderim verimine pH'ın ve kitosan konsantrasyonunun etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Hem pH hem de kitosan konsantrasyonu için deney alanı içerisinde yerel maksimumlar oluşması beklenmektedir. PEG 200 konsantrasyonu ise giderimi negatif etkilemektedir.

Tanımlama diyagramları

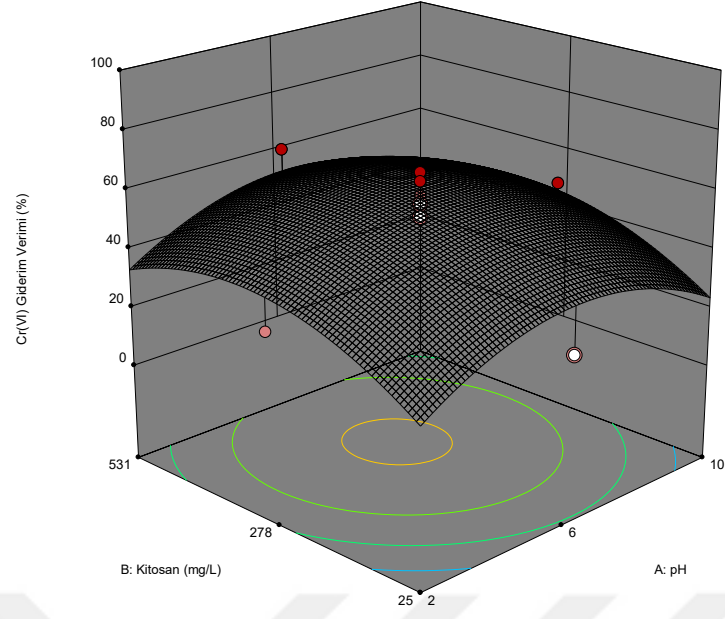
Şekil 77'de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklarda hafifçe S şekli oluşmuştur. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki verilerde megafon efektine benzer bir görünüm bulunmaktadır. Normal bir grafikte üst ve alt noktalar arasında rastgele dağılım olmalıdır. Burada 4 numaralı çalışma kırmızı çizginin üzerindedir. Kırmızı çizgilerin dışındaki noktalar modele tam olarak uymayan aykırı gözlemlerdir. Bu değerlerde bir sorun olduğu anlamına gelebilir. Deneysel veriler kontrol edildiğinde çalışmanın pH 6'da 25 mg/L kitosan ve 278 mg/L PEG 200 konsantrasyonlarında olduğu görülmektedir. Giderim verimi %22,67'dir. Farklı şartlardaki aynı kitosan konsantrasyonlarında giderim verimi %20-30 arasındadır. Gözlemsel açıdan veride sorun olmadığı düşünüldüğünden, veri modelden çıkarılmamıştır. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)'nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir. Dönüşüme gerek yoktur.



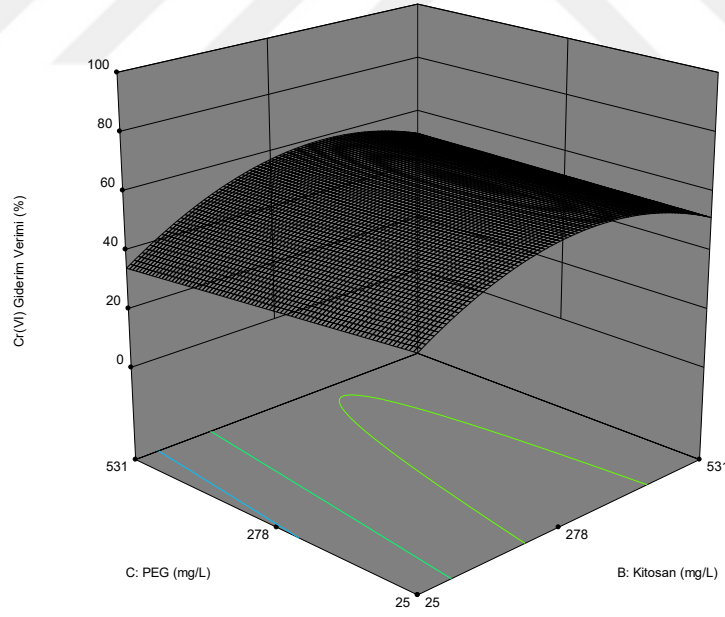
Şekil 77: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

Model Grafikleri

Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 78’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonu, Şekil 79’da kitosan konsantrasyonuna karşılık PEG 200 konsantrasyonu ve Şekil 80’de pH’a karşılık PEG 200 konsantrasyonu olarak verilmiştir.



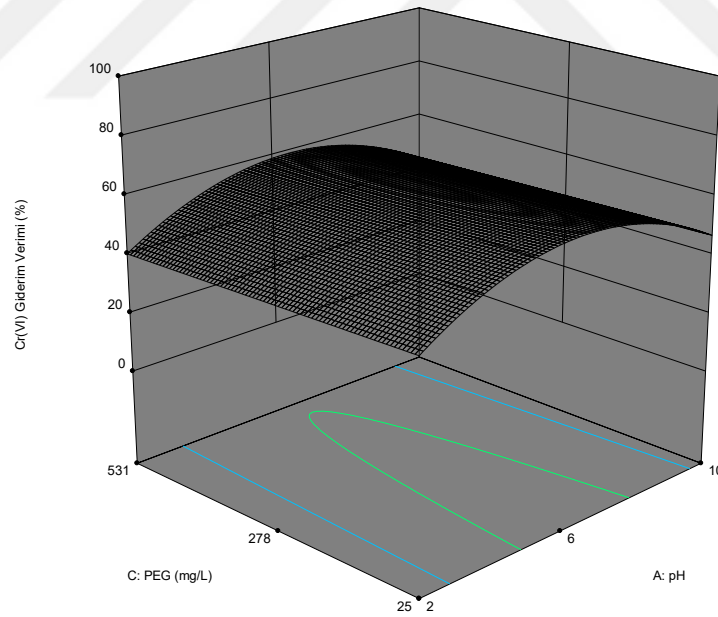
Şekil 78: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L



Şekil 79: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6,22

PEG 200 konsantrasyonu çalışma aralığının ortasındayken pH'a karşılık kitosan konsantrasyonunun giderim verimine etkisi Şekil 78'de verilmiştir. Yanıt yüzeyi bir maksimum grafiği şeklindedir ve pH 5 ile 7,3 ve kitosan konsantrasyonu 260-410 mg/L arasında olduğunda en yüksek giderim verimi elde edilecektir.

Şekil 79'da, PEG konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin sınırlı olduğu görülmektedir. Kitosan konsantrasyonu 300 mg/L civarındayken PEG konsantrasyonunun azalması ile giderim veriminde artış olacağı belirlenmiştir. Yüksek PEG 200 konsantrasyonlarında Cr(VI) gideriminin az miktarda düştüğü görülmektedir. Şekil 80'de benzer bir durum gözlenmektedir. Nötral pH'lardayken PEG 200 konsantrasyonu en düşük değerlerdeyken giderim verimi daha yüksektir. PEG 200 konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde az miktarda düşüş yaşanmaktadır. pH 2 ve 10 olduğunda PEG 200 konsantrasyonundan bağımsız olarak verim düşmüştür. Fakat tüm bu sonuçlarda giderim verimi %60'ı geçmemektedir.



Şekil 80: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 353,22 mg/L

7.5.2. Akı miktarı (R²) yanıtı için model

Kitosan ile PEG 200'ün beraber kullanıldığı çalışmanın bu bölümünde elde edilen verilerin model özeti Tablo 56'de verilmiştir. Görüldüğü üzere önerilen model kuadrattır. *p*-değeri 0,0282 ve R² değeri 0,8435'tir.

Tablo 56: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	0,0465	0,2614	9,41	0,3839	0,2684	-0,0835	
<i>2FI</i>	0,0808	0,4094	8,13	0,6264	0,4540	0,1983	
<i>Kuadratik</i>	0,0282	0,9070	6,00	0,8435	0,7026	0,6214	Önerilen
<i>Küçük</i>	0,9556	0,4112	7,38	0,8578	0,5498	-23,3334	

Akı miktarı yanıtı için ANOVA sonuçları Tablo 57'de verilmiştir. Modele etkisi sınırlı olan (*p*-değeri 0,1'den büyük) faktörler modelden çıkarılmıştır. Model için herhangi bir dönüşüm yapılmamıştır. İndirgenmiş kuadratik modelin *F*-değeri 7,30 ve buna bağlı *p*-değeri 0,0018'dir. *p*-değeri, elde edilen deneysel verilerin rastgele oluşma ihtimalini göstermektedir. Bu değer sıfıra yaklaştıkça rastgele olmadığını ve faktörlerin yanıtı etkilediğini göstermektedir. Yani faktörlerin yanıtı etkilemediğini sıfır hipotezinin reddedildiğini göstermektedir. *p*-değerinin 0,05'in altında olması istatistiksel olarak anlamlıdır. Yani sıfır hipotezinin reddedildiğini ve %95 ihtimalle kurulan modelin yanıt üzerindeki değişimin faktörlerden kaynaklı olduğunu gösterir. Tabii ki kurulan modelin tamamen doğru ya da yanlış olduğu ile ilişkisizdir. Diğer taraftan *p*-değerinin 0,05'ten yüksek olması istatistiksel açıdan anlamlı değildir ve sıfır hipotezinin hala geçerli olabileceği anlamına gelir. Sıfır hipotezi kabul edilmez, sadece reddedilir veya reddetmekte başarısız olunur (McLeod, 2019). *p*-değerinin 0,0018 olması istatistiksel açıdan modelin anlamlı olduğu göstermektedir. A, B, AB, A², C² anlamlı model terimleridir. Uyum eksikliği *F*-değeri ve *p*-değeri sırasıyla 0,24 ve 0,942 olarak belirlenmiştir. Model determinasyon katsayısı R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,8415, 0,7263 ve 0,6803'tür. Modelin dizayn bölgesi içerisinde kullanılabilir olup olmadığını gösteren yeterli hassasiyet 10,078'dir.

Tablo 57: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	1936,51	8	242,06	7,30	0,0018	Anlamlı
<i>A-pH</i>	650,44	1	650,44	19,62	0,0010	
<i>B-Kitosan</i>	220,05	1	220,05	6,64	0,0258	
<i>C-PEG</i>	12,95	1	12,95	0,39	0,5447	
<i>AB</i>	409,70	1	409,70	12,36	0,0048	
<i>AC</i>	143,91	1	143,91	4,34	0,0613	
<i>A²</i>	197,25	1	197,25	5,95	0,0329	
<i>B²</i>	107,39	1	107,39	3,24	0,0993	
<i>C²</i>	316,37	1	316,37	9,54	0,0103	
<i>Artıklar</i>	364,64	11	33,15			
<i>Uyum eksikliği</i>	82,75	6	13,79	0,24	0,9420	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	281,89	5	56,38			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	2301,14	19				
<i>R²</i>	0,8415					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7263					
<i>Öngörülen R²</i>	0,6803					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	10,078					

Tablo 58: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

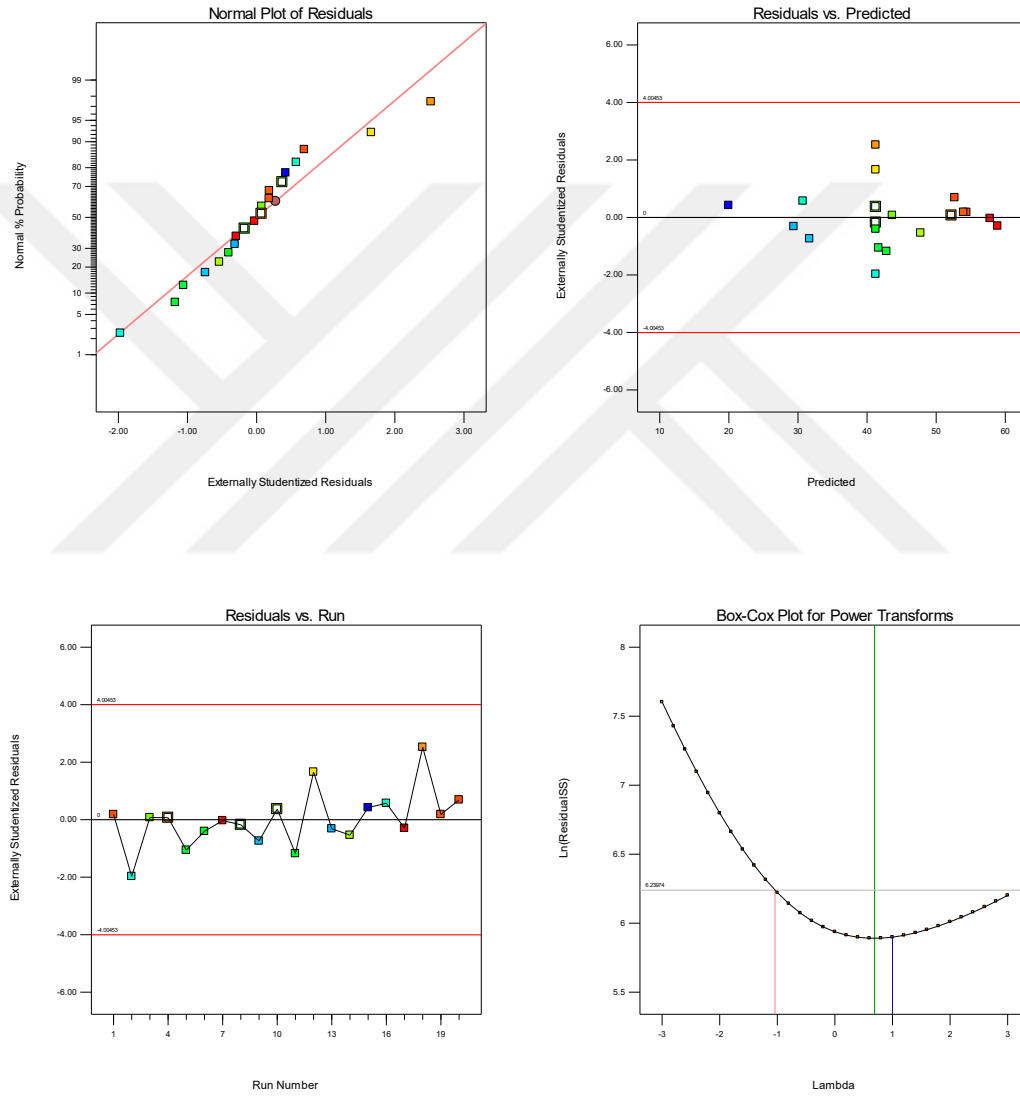
Akı	=
+41,27	
+8,06	* A
-4,69	* B
-1,14	* C
+7,16	* AB
+4,24	* AC
+8,47	* A ²
+6,25	* B ²
-10,73	* C ²

$$Ak_1 = +41,27 + 8,06 A - 4,69 B - 1,14 C + 7,16 AB + 4,24 AC + 8,47 A^2 + 6,25 B^2 - 10,73 C^2 \quad [7.13]$$

Modeldeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin görüldüğü denklemde pH'ın artması ile akının arttığı, kitosan konsantrasyonunun artması ile akının azaldığı görülmektedir. Bu etkiler deneysel alan içerisinde maksimum noktalar oluşturacaktır.

Tanımlama diyagramları

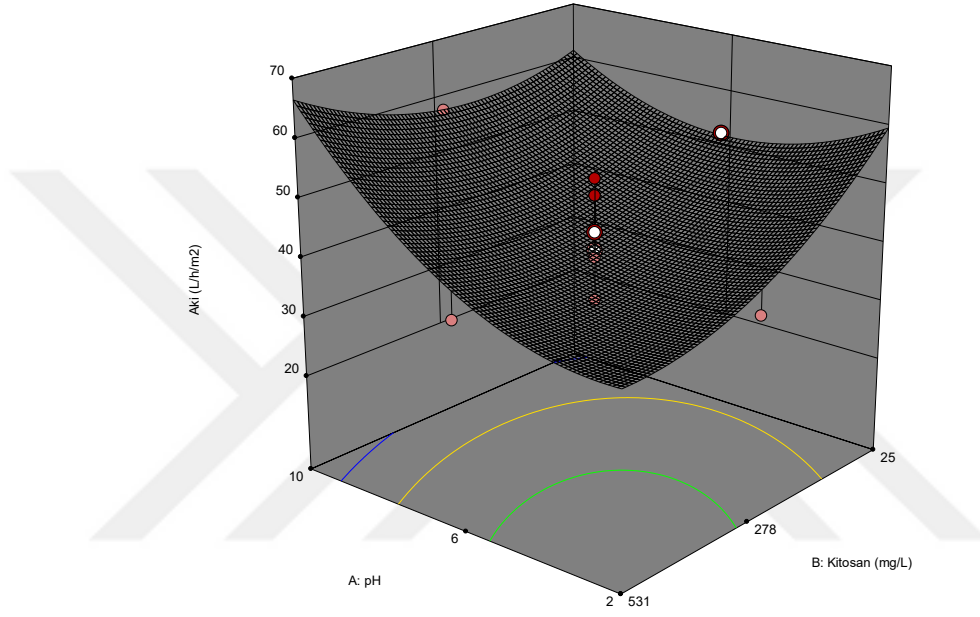
Şekil 81’de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)’nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir, dönüştürülmeye gerek yoktur.



Şekil 81: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı ($L/h/m^2$) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

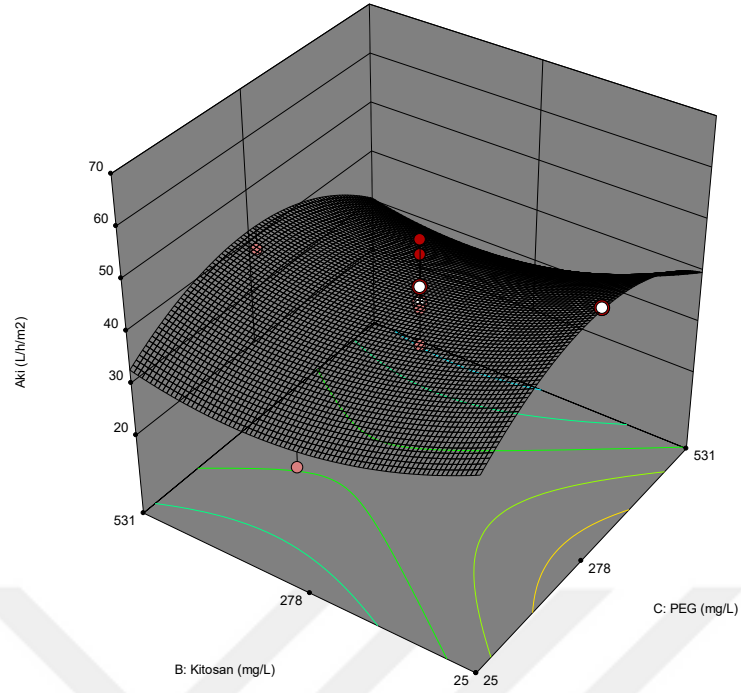
Model Grafikleri

Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 82’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonu, Şekil 83’te kitosan konsantrasyonuna karşılık PEG 200 konsantrasyonu ve Şekil 84’te pH’a karşılık PEG 200 konsantrasyonu olarak verilmiştir.

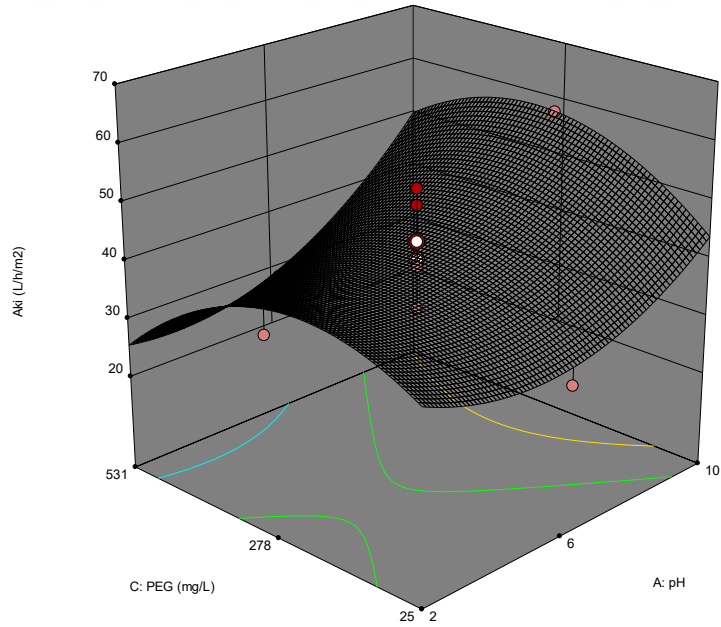


Şekil 82: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH’a karşılık (B) Kitosan konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) PEG 200 konsantrasyonu = 278

Şekil 82’de pH’a karşılık kitosan konsantrasyonunun akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisi görülmektedir. Şartlar sabit PEG 200 konsantrasyonunda (278 mg/L) verilmiştir. Kitosan konsantrasyonu en yüksek değerdeyken ve pH 2’de akı miktarı düşükken, pH’ın 10’a doğru yükselmesi ile akı artmaktadır. pH 10’da bilindiği gibi kitosanın sudaki çözünürlüğü düşüktür. Gözle görülür şekilde topaklaşmalar, muhtemel kitosan hidrojelleri oluşmaktadır. En düşük kitosan konsantrasyonunda ise akı pH 6 çevresinde en düşük değeri alırken pH’ın yükselmesi ve azalması ile akıda artış görülmektedir.



Şekil 83: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) Kitosan konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun(mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6



Şekil 84: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde(A) pH'a karşılık (C) PEG 200 konsantrasyonunun(mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) kitosan konsantrasyonu = 531 mg/L

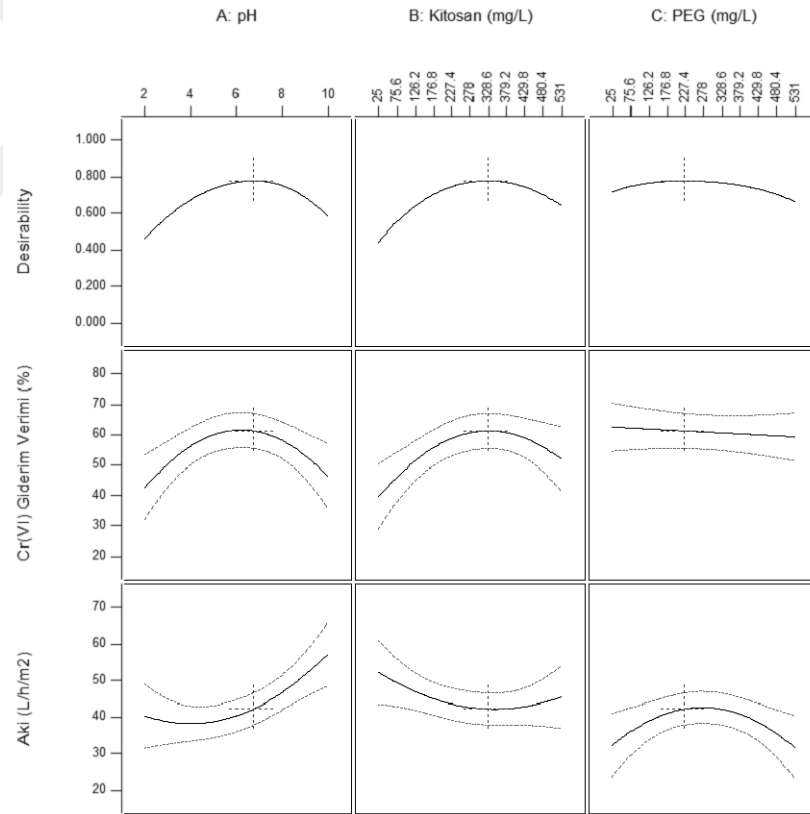
Şekil 83'te oluşturulan model için PEG 200 konsantrasyonunun etkisinin olduğu fakat sınırlı olduğu görülmektedir. pH 6 için 278 mg/L PEG ve 25 mg/L kitosan konsantrasyonunda akı miktarı en yüksek halini almıştır. Şekil 84'te ise pH'ın yükselmesi ile akı miktarının arttığı görülmektedir.

7.5.3. Doğrulama ve sonuç

Daha önceden olduğu gibi bu bölümde de optimizasyon, bağımsız değişkenler dizayn aralığı içerisinde; R1 yani Cr(VI) giderim verimi (%), ağırlıklı olarak maksimize edilecek şekilde ve R2 yani akı miktarı (L/h/m²), düşük öncelikli olarak maksimize edilecek şekilde istendiğinde 1 adet çözüm üretilmektedir. Bu çözüm "A" olarak Tablo 59'de verilmiştir. Akı miktarını maksimize etmeyecek şekilde yapılan çözüm arayışında ise elde edilen değerler 1-21 aralığında verilmiştir. Çözümler arasından birbirine anlamsız şekilde yakın olan çözümler silinmiştir. En iyi giderim verimi ve akı miktarını sağlayan çözüm pH 6,74'te 326,69 mg/L kitosan ve 224,83 mg/L PEG 200 konsantrasyonudur. Bu değerlerde öngörülen Cr(VI) giderim verimi %61,232'dir. Akı miktarı 42,239 L/h/m²'dir. Çözümlerden görüldüğü üzere, akı miktarı maksimize edilmediğinde pH 6,2'de 25 mg/L PEG 200 konsantrasyonunda giderim verimi %62,9 civarında olmaktadır. PEG 200 konsantrasyonunun 224 mg/L'ye çıkartılması ile akı miktarı 42,24 L/h/m²'ye çıkmaktadır. Bölüm 7.2'de kitosan için elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında PEG 200'ün eklenmesinin giderim verimini düşürdüğü fakat akı miktarını arttırdığı söylenebilir. A numaralı çözüm için faktörler arasındaki etkileşim Şekil 85'te verilmiştir.

Tablo 59: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A:pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
B:Kitosan	Aralık içerisinde	25	531	3			
C:PEG	Aralık içerisinde	25	531	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	20,67	69,67	5			
Ak ₁	maksimize	28,07	57,88	1			
Çözümler							
No	pH	Kitosan, mg/L	PEG 200, mg/L	Cr(VI) giderim verimi, %	Ak ₁ , L/h/m ²	İstenebilirlik	
A	<u>6,740</u>	<u>326,693</u>	<u>224,828</u>	<u>61,282</u>	<u>42,239</u>	<u>0,779</u>	<u>Seçilen</u>
1	6,209	314,669	25,000	62,903	31,414	0,862	
7	6,138	312,326	25,000	62,897	31,340	0,862	
11	6,099	313,168	25,003	62,890	31,278	0,862	
19	6,505	316,296	25,005	62,807	31,874	0,860	
21	6,669	310,986	25,002	62,673	32,212	0,857	

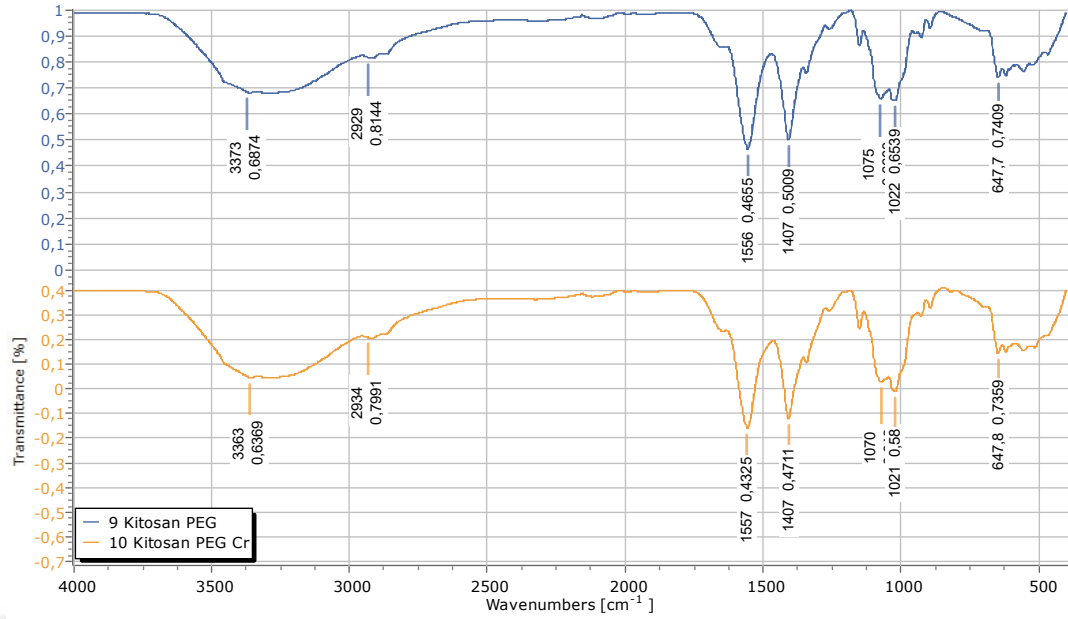


Şekil 85: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki

Tablo 60: Kitosan-PEG 200 kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması

Faktör	İsmi	Değer	Alt değer	Üst değer	Std. sapma.	Kodlanma	
<i>A</i>	pH	6,74	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	Kitosan	326,69	25,00	531,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	PEG	224,83	25,00	531,00	0,000	Gerçek	
Yanıt	Tahmini ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	61,2802	61,282	7,92245	1	43,20	61,33	79,36
<i>Akı</i>	42,2429	42,239	5,75751	1	28,83	40,01	55,65

Tablo 60’de doğrulama testi hakkında bilgiler görülmektedir. Kitosan miktarının 326,69 mg/L olduğu durumda Cr(VI) giderim verimi en yüksek seviyelerine ulaşmaktadır. Kitosanın artması ve azalması ile giderim verimi düşmektedir. Fakat 326,69 mg/L kitosan konsantrasyonunda akı en düşük seviyesindedir. Konsantrasyonun artması ve azalması ile akı artış göstermektedir. PEG’in Cr(VI) giderim verimine etkisi sınırlıdır. PEG derişimi arttıkça Cr(VI) giderim verimi bir miktar düşmektedir. Fakat membran akısı PEG konsantrasyonu 278 mg/L olduğunda en yüksek halini almaktadır. PEG konsantrasyonunun artması ve azalması ile akı miktarı düşmektedir. pH 6 seviyesindeyken Cr(VI) arıtma veriminin yüksek olduğu görülmektedir. pH’ın artması ile arıtım verimi düşmekte fakat akı miktarı artmaktadır. Belirlenen optimum şartlarda bir adet doğrulama deneyi yapılmıştır. Deneyde %61,33 Cr(VI) giderim verimi ve 40,01 L/h/m² akı elde edilmiştir.



Şekil 86: Kitosan-PEG kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-PEG kompleksinin FT-IR spektrumu

3373 cm^{-1} bandında geniş bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. O-H gerilmesi ile ilişkilendirilir. Hidroksil grubunu belirten bu grubun kitosan spektrumuna göre bir miktar kaydığı görülmektedir. PEG molekülünde gözlemlenen 2829 cm^{-1} bandındaki şiddetli pikin şiddetinin azaldığı gözlemlenmektedir. 1410 cm^{-1} bandında C-H deformasyonu (akrilat) gözlenmektedir. PEG molekülündeki 1065 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilemesi ve 1022 cm^{-1} bandında görülen kitosan zincirinde β (1-4) glikozit bağlarının piki kaymış ve 1021 cm^{-1} 'de karakteristik bir pik (C-O gerilmesi) oluşturmuştur. 1556, 1407, 894 ve 3600-3200 cm^{-1} 'de oluşan yeni bantlar nedeniyle PEG'in kitosan üzerine bağlandığını varsayılmaktadır. 1652 ve 1022 cm^{-1} bantlarının bir miktar kaydığı ve şiddetinde azalma görülmektedir ki Cr(VI)'un bağlandığı bölgeler olduğu düşünülmektedir. (Askari vd., 2019; Hassani Najafabadi vd., 2014; *IR Spectrum Table*, t.y.; Silverstein vd., 2015)

Şekil 103(EK)'de kitosan-PEG kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş kitosan-PEG'in SEM-EDX görüntü ve spektrumları verilmiştir. C, N ve O pikleri görülmektedir ve ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla %37,37, %8,46 ve %45,15 olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) yüklenmiş kitosan-PEG'de ise C, N, O ve Cr pikleri görülmektedir.

7.6. PEG-SDS Kompleksi Destekli UF İle Cr(VI) Giderimi

Bu bölümde noniyonik bir polimer olan PEG 200 ile anyonik sürfaktan olan SDS'nin etkileşimi ile Cr(VI) türlerinin ultrafiltrasyon membranı ile tutulabilmesi incelenmiştir. PEG'ler gibi suda çözünen polimerler sürfaktanlar ile sulu çözeltiler içerisinde etkileşime girme eğilimindedirler. PEG ve SDS de birçok endüstriyel uygulamada karıştırılmaktadır ve bu karışımların sinerjik etkileri sıklıkla tek başına olduklarından daha iyi olmaktadır. SDS miselleri, polimer zincirlerine bir kolyedeki inciler gibi bağlanmaktadır (Alvarenga vd., 2004). Polimer-sürfaktan kompleksinin oluşmasını sağlayan itici güç, sürfaktanın anyonik baş kısmı ile polimerin etilen oksit grupları arasındaki hem elektrostatik hem de hidrofobik etkileşimdir (Heydari vd., 2019). Sulu çözelti içerisinde rijit olmayan PEG molekülleri, SDS moleküllerinin yüzeyine ve bazen de misellerin içerisine penetre edebilmektedir. Diğer taraftan daha önce bahsedildiği gibi asidik ortamlarda PEG moleküler zincirler kolaylıkla protonasyona uğramaktadır. Böylelikle PEG molekülü pozitif yüklenmekte asidik şartlarda katyonik olmaktadır. PEG molekülleri üzerindeki pozitif yüklü bölgelerin anyonik Cr(VI) türleri ile elektrostatik etkileşimleri sonucunda nötr iyon çifti esterleri oluşturmaktadır (Liu vd., 2016). Ayrıca PEG moleküllerinin Cr(VI) bileşiklerini Cr(III)'e indirgeyebildiği bilinmektedir. Bunun güneş ışığı radyasyonu altında zaman bağlı olarak gerçekleşmesi Liu vd. (2016) tarafından ortaya konulmuştur. Işık şiddeti ve zamana bağlı olarak bu indirgeme değişmekte olduğu için membrana verilmeden önceki 60 dk'lık karıştırma süresi dikkatle sabit tutulmuştur. PEG 200 25-531 mg/L konsantrasyon aralığında kullanılmıştır. SDS 0,1-8 mM olacak şekilde eklenmiştir. Karıştırma halinde 4 bar basınç altında ultrafiltrasyon membranından geçirilmiştir. Deneysel aralık Tablo 61'da verilmiştir.

Tablo 61: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek deneysel aralıkları

<i>Faktör</i>	<i>Parametre</i>	<i>Birimi</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maksimum</i>	<i>Kodlanmış değerler</i>	
<i>A</i>	pH		2	10	-1,000=2	1,000=10
<i>B</i>	PEG	mg/L	25	531	-1,000=25	1,000=531
<i>C</i>	SDS	mM	0.1	8	-1,000=0,1	1,000=8

Yüzey merkezli CCD kullanılarak model oluşturulmuştur. Planlanan deney matrisi Tablo 62'de verilmiştir. Tabloda faktörler pH (A), PEG 200 konsantrasyonu, mg/L (B)

ve SDS konsantrasyonu, mM (C) olarak kodlanmıştır. Yanıtlar Cr (VI) giderim verimi, % (R1) ve süzüntü akısı, L/h/m² (R2) olarak verilmiştir.

Tablo 62: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimini için RSM yazılımı kullanılarak çıkarılmış deneysel tasarım matrisi, A (pH), B (PEG 200 kons., mg/L), C (SDS kons., mM) bağımsız değişkenlerinin gerçek değerlerine karşılık R1 (Cr(VI) giderim verimi, %) ve R2 (Akı miktarı, L/h/m²) yanıt değerlerinin deneysel olarak belirlenmiş değerleri

<i>Standart</i>	<i>Deney</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R1</i>	<i>R2</i>
7	1	2	531	8	25,33	33,92
17	2	6	278	4,05	32,33	41,16
12	3	6	531	4,05	24,67	41,37
6	4	10	25	8	45,33	36,26
18	5	6	278	4,05	25,33	41,58
2	6	10	25	0,1	44,33	59,2
1	7	2	25	0,1	25,33	72,32
16	8	6	278	4,05	39	55,79
13	9	6	278	0,1	11	60,88
5	10	2	25	8	25,33	38,71
19	11	6	278	4,05	31,33	48,67
14	12	6	278	8	31,67	50,48
11	13	6	25	4,05	20	48,69
3	14	2	531	0,1	30	66,73
9	15	2	278	4,05	29,33	56,62
8	16	10	531	8	39,33	35,28
4	17	10	531	0,1	30,67	63,14
20	18	6	278	4,05	32,67	45,79
10	19	10	278	4,05	48,33	44,95
15	20	6	278	4,05	28,67	45,33

7.6.1. Cr(VI) giderimi (R1) yanıtı için model

Model özeti Tablo 63’de verilmiştir. Görüldüğü gibi kuadratik model önerilmektedir. Lineer model de uygulanabilir görünmektedir.

Tablo 63: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
<i>Lineer</i>	<u>0,0394</u>	<u>0,0871</u>	<u>7,57</u>	<u>0,3975</u>	<u>0,2846</u>	<u>0,0581</u>	Önerilen
<i>2FI</i>	0,6661	0,0637	7,92	0,4638	0,2163	-0,4727	
<i>Kuadratik</i>	<u>0,0579</u>	<u>0,1402</u>	<u>6,31</u>	<u>0,7380</u>	<u>0,5023</u>	<u>-0,5875</u>	Önerilen
<i>Kübik</i>	0,2705	0,1023	5,59	0,8766	0,6092	-66,3840	

ANOVA sonuçlar Tablo 64’te verilmiştir. Dönüşüm yapılmamıştır, model indirgemesi ile etkisi düşük faktörler modelden çıkarılmıştır. Modelin p-değeri 0,0031’dir. A, A² ve C² anlamlı model terimleridir. Hiyerarşik olarak C de modelin içerisinde. Model istatistiksel olarak anlamlı olsa da R², düzeltilmiş R² ve öngörülen R² değerleri sırasıyla 0,6329, 0,5351 ve 0,3004’tür. Görüldüğü gibi düzeltilmiş ve öngörülen R² arasındaki fark 0,2’nin üzerindedir. Bu durum bir blok etkisinin göstergesidir. Sıralı deneyler sırasında deneyler önceki deneyden etkilenmiş olabilir. Ayrıca öngörülen R²’nin düşük olması modelin gelecekteki verileri kestirme konusunda yetersiz olduğunu göstermektedir. Model indirgenmesi ve veri dağılımının güç yasalarının değiştirilmesi ile model daha verimli hale getirilememiştir.

Tablo 64: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için kuadratik modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	962,62	4	240,65	6,47	0,0031	Anlamlı
<i>A-pH</i>	528,09	1	528,09	14,19	0,0019	
<i>C-SDS</i>	65,84	1	65,84	1,77	0,2034	
<i>A²</i>	368,12	1	368,12	9,89	0,0067	
<i>C²</i>	146,64	1	146,64	3,94	0,0657	
<i>Artıklar</i>	558,24	15	37,22			
<i>Uyum eksikliği</i>	453,85	10	45,38	2,17	0,2025	Anlamlı değil
<i>Saf Hata</i>	104,40	5	20,88			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	1520,86	19				
<i>R²</i>	0,6329					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,5351					
<i>Öngörülen R²</i>	0,3004					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	8,959					

Tablo 65: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderim verimi (%) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

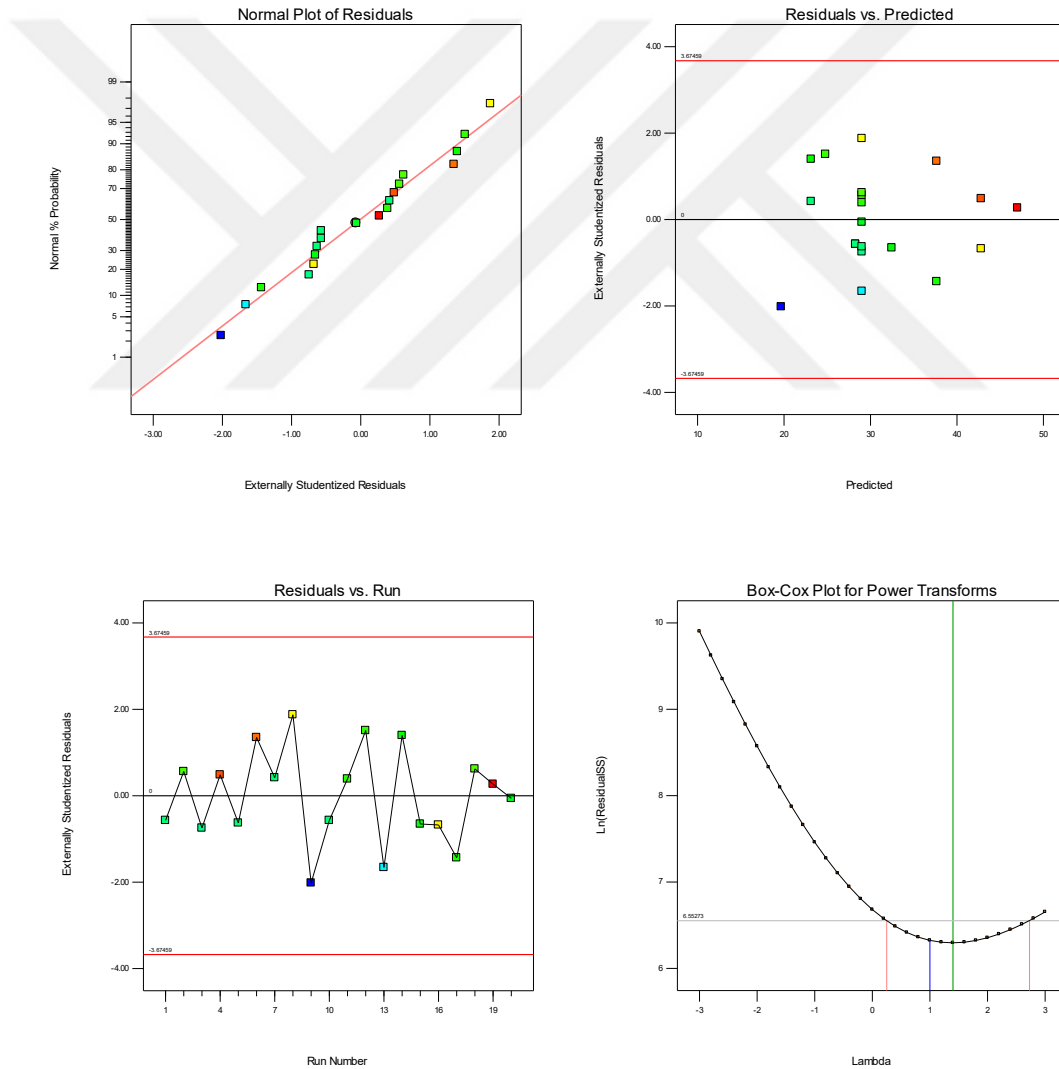
Cr(VI) giderimi	=
+29,02	
+7,27	* A
+2,57	* C
+10,73	* A ²
-6,77	* C ²

$$\text{Cr(VI) giderim verimi} = +29,02 + 7,27 A + 2,57 C + 10,73 A^2 - 6,77 C^2 \quad [7.14]$$

Model denkleminde pH’ın etkisinin önemli olduğu görülmektedir.

Tanılama diyagramları

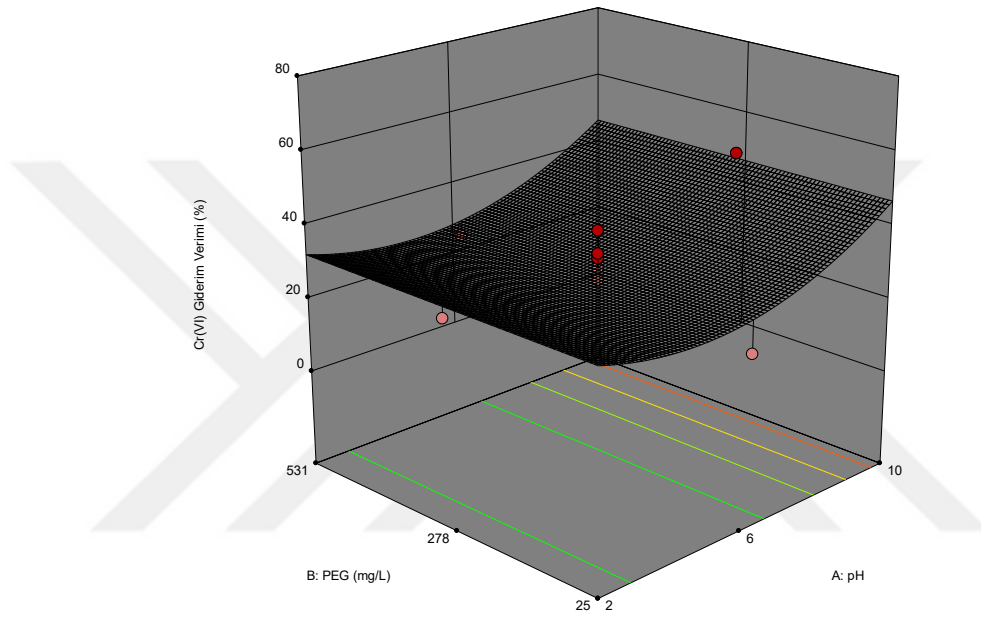
Şekil 87’de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklarda gruplanmalar vardır. Bu nedenle düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerleri düşük ve birbirinden uzak çıkmaktadır. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki verilerde megafon efektine benzer bir görünüm bulunmamaktadır. Grafikte üst ve alt noktalar arasında rastgele dağılım söz konusudur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)’nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir. Dönüşüme gerek yoktur.



Şekil 87: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi (%) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a)Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b)artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c)artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d)Box-Cox grafiği

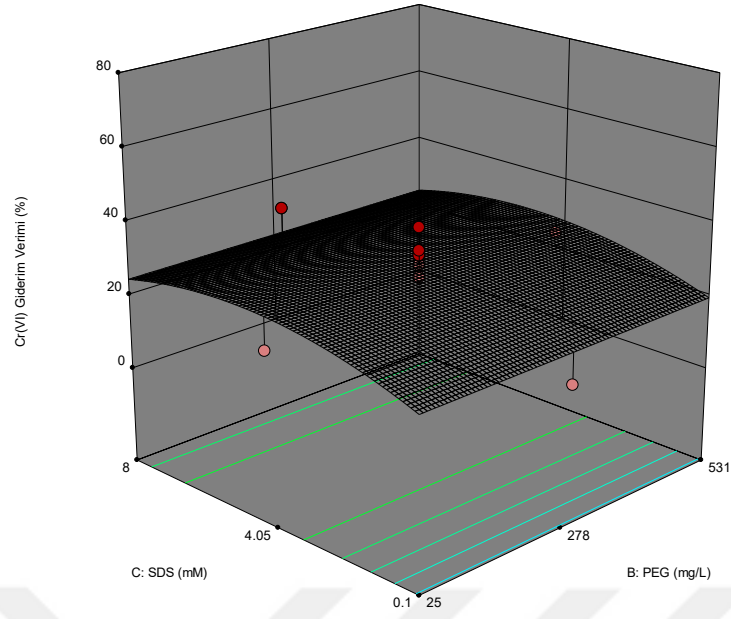
Model Grafikleri

PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 88’de pH’a karşılık PEG 200 konsantrasyonu, Şekil 89’da PEG 200 konsantrasyonuna karşılık SDS konsantrasyonu ve Şekil 90’da pH’a karşılık SDS konsantrasyonu olarak verilmiştir.

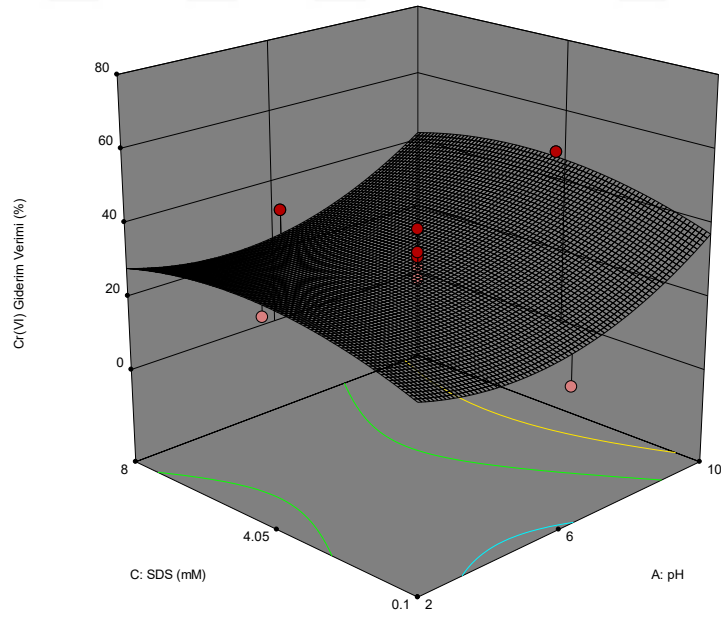


Şekil 88: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH’a karşılık (B) PEG konsantrasyonunun (mg/L) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM

SDS konsantrasyonu 4,05 mM iken pH-PEG etkileşimini gösteren yanıt yüzey grafiği Şekil 88’de görülmektedir. PEG konsantrasyonunun giderim verimine etkisi neredeyse yoktur. pH 3-6,7 arasında Cr(VI) giderim verimi modelin çıkarımına göre %30’un altındadır. pH’ın artması ve 10’a gelmesi ile %45 civarına yükselmektedir.



Şekil 89: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) PEG 200 konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6



Şekil 90: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) giderim verimi (%) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (B) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L

Şekil 89’da görüldüğü gibi yanıt yüzey grafiği düz bir plato şeklinde oluşmuştur. SDS ve PEG konsantrasyonlarının etkisinin sınırlı olduğu açıkça görülmektedir. SDS’nin 4,05 mM civarı olduğu şartlarda giderim verimi biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 90’da görülmekte olan yanıt yüzey grafiği eğer şeklindedir. SDS’nin 4 mM olduğu konsantrasyonda pH 2 ve 10’da giderim verimi artarken, pH 5 civarında ise en düşük giderim verimi elde edilmiştir.

7.6.2. Akı miktarı (R2) yanıtı için model

PEG-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) türlerinin gideriminde elde edilen akı miktarının modellenmesinde elde edilen özet Tablo 66’de verilmiştir. Yazılımın önerisi modelin lineer olarak kurulmasıdır. Bu şekilde de yapılmıştır.

Tablo 66: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için model özeti

	<i>Ardışık p-değeri</i>	<i>Uyum Eksikliği p-değeri</i>	<i>Standart Sapma</i>	<i>R²</i>	<i>Düzeltilmiş R²</i>	<i>Öngörülen R²</i>	
Linear	< 0,0001	0,4008	5,96	0,7533	0,7070	0,6359	Önerilen
2FI	0,7133	0,3180	6,29	0,7771	0,6742	0,4387	
Kuadratik	0,2702	0,3524	5,95	0,8467	0,7088	0,2349	
Kübik	0,2995	0,3708	5,38	0,9247	0,7616	-14,0594	

Akı miktarı için ANOVA sonuçları Tablo 67’da verilmiştir. Model indirgenmesi yapılmamıştır. Model ham haliyle kullanılmış, datalar herhangi bir güç yasasına çevrilmemiştir. Bu haliyle lineer model için p-değeri <0,0001 olarak belirlenmiştir. Yani faktörler yanıtları etkilemektedir. Ve bu lineer bir şekilde gerçekleşmektedir. Uyum eksikliği p-değeri 0,4008 olarak belirlenmiştir. Model yanıtların davranışını tahmin edebilmektedir. Düzeltilmiş ve öngörülen R² değerleri birbirine yakındır. C anlamlı model terimidir. Yani akı miktarındaki değişime en büyük etkiyi solüsyondaki SDS konsantrasyonu göstermektedir.

Tablo 67: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için lineer modelin ANOVA sonuçları

	<i>Kareler Toplamı</i>	<i>DF</i>	<i>Ortalama Kare</i>	<i>F-değeri</i>	<i>p-değeri Prob > F</i>	
<i>Model</i>	1737,26	3	579,09	16,28	< 0,0001	<i>Anlamlı</i>
<i>A-pH</i>	86,85	1	86,85	2,44	0,1377	
<i>B-PEG 200</i>	21,73	1	21,73	0,61	0,4458	
<i>C-SDS</i>	1628,69	1	1628,69	45,80	< 0,0001	
<i>Artıklar</i>	568,98	16	35,56			
<i>Uyum eksikliği</i>	423,45	11	38,50	1,32	0,4008	<i>Anlamlı değil</i>
<i>Saf Hata</i>	145,53	5	29,11			
<i>Düzeltilmiş top, Kareler toplamı</i>	2306,24	19				
<i>R²</i>	0,7533					
<i>Düzeltilmiş R²</i>	0,7070					
<i>Öngörülen R²</i>	0,6359					
<i>Yeterli hassasiyet</i>	12,886					

Tablo 68: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m²) için Kodlanmış faktörlerle oluşturulmuş matematiksel denklem

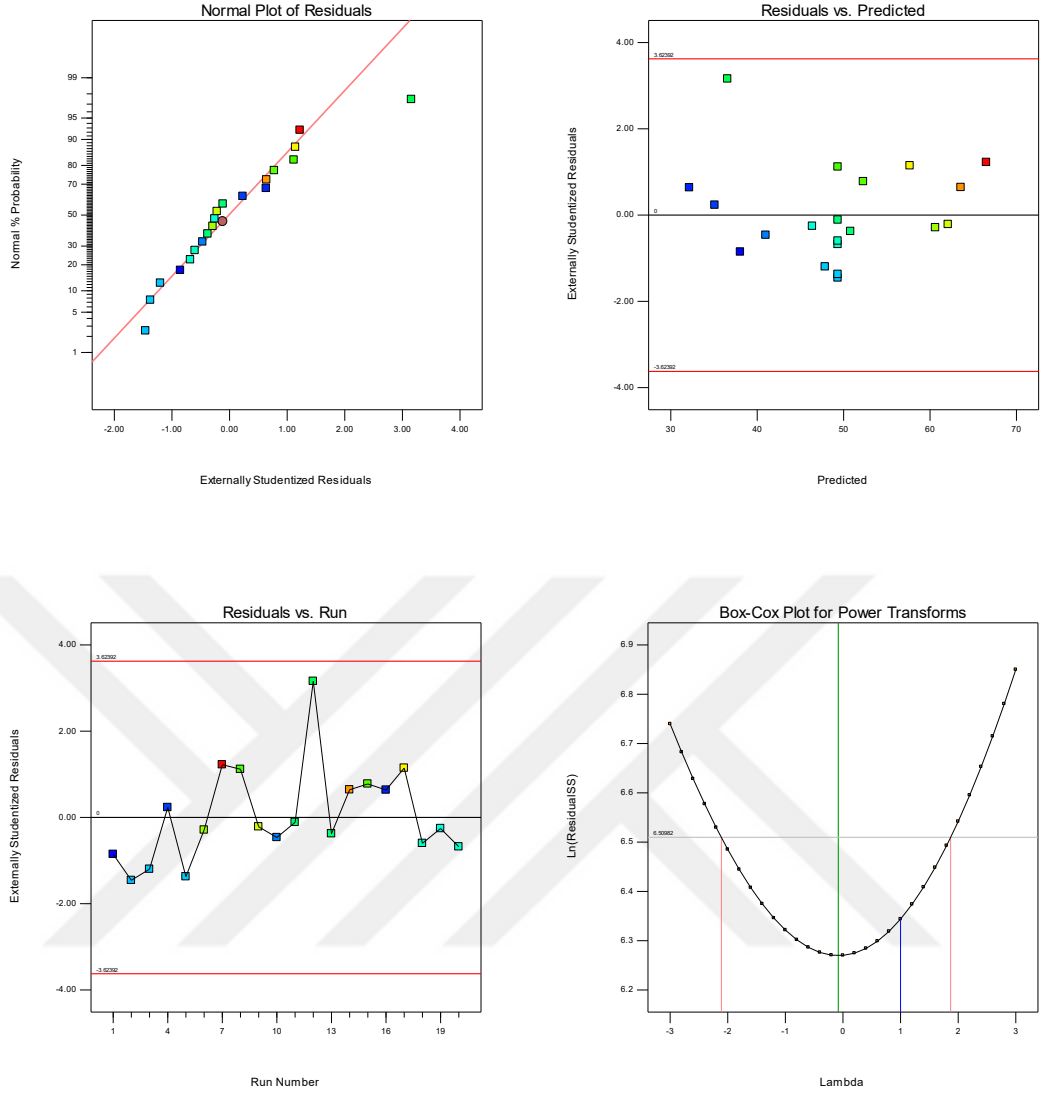
Akı	=
+49,34	
-2,95	* A
-1,47	* B
-12,76	* C

$$Ak_1 = + 49,34 - 2,95 A - 1,47 B - 12,76 C \quad [7.15]$$

Tablo 68’den elde edilen denklemde C yani SDS konsantrasyonunun etkisinin yüksek olduğu ve antagonistik etkiye sahip olduğu görülmektedir. SDS konsantrasyonu ve pH arttıkça akı düşmektedir.

Tanımlama diyagramları

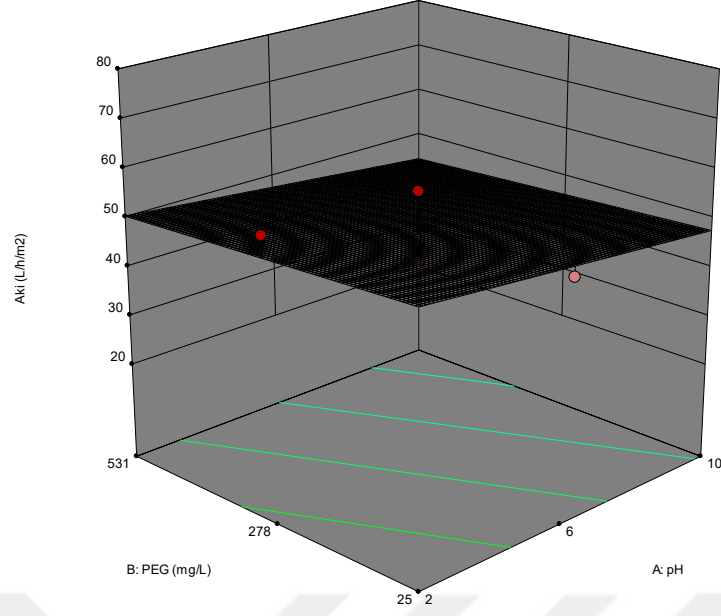
Şekil 91’de studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiğinden (a) görüldüğü üzere artıklar homojen dağılmıştır. Run 12’de maksimum SDS konsantrasyonunda olmasına rağmen yüksek akı miktarı elde edilmiş, bu nedenle sapma görülmüştür. Artıklar karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiğinde (b) görülmektedir ki veriler rasgele dağılmıştır. Megafon efekti yoktur. Artıklara karşılık çalışma sırası (c) grafiğinde gruplanma görülmemektedir. Box-Cox grafiği (d)’nde lambda değeri 1 olarak belirlenmiştir, dönüştürülmeye gerek yoktur.



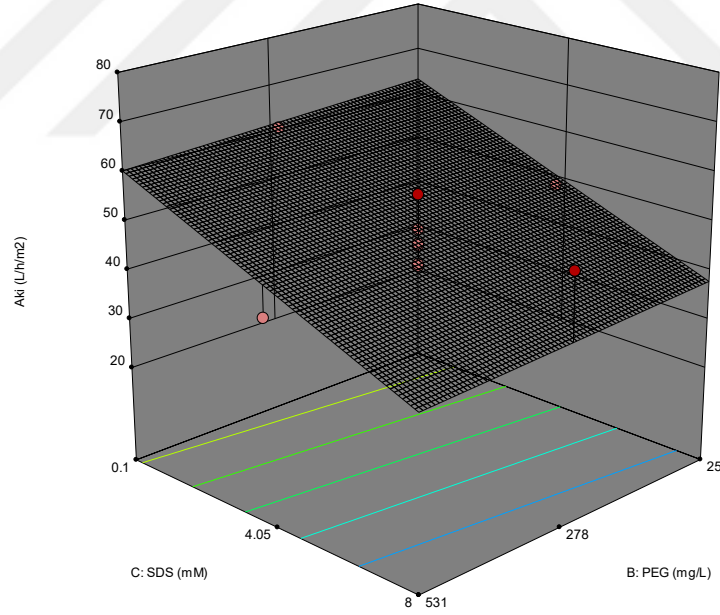
Şekil 91: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde akı miktarı (L/h/m^2) için oluşturulan modelin diyagnostik analizine ait grafikler; (a) Studentleştirilmiş artıklara ait normal olasılık grafiği, (b) artıklara karşılık artan tahmini yanıt değerleri grafiği, (c) artıklara karşılık deneysel çalışma sırası grafiği ve (d) Box-Cox grafiği

Model Grafikleri

PEG-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde giderim verimi üzerine yanıt yüzey grafikleri Şekil 92’de pH’a karşılık PEG 200 konsantrasyonu, Şekil 93’te PEG 200 konsantrasyonuna karşılık SDS konsantrasyonu ve Şekil 94’te pH’a karşılık SDS konsantrasyonu olarak verilmiştir.



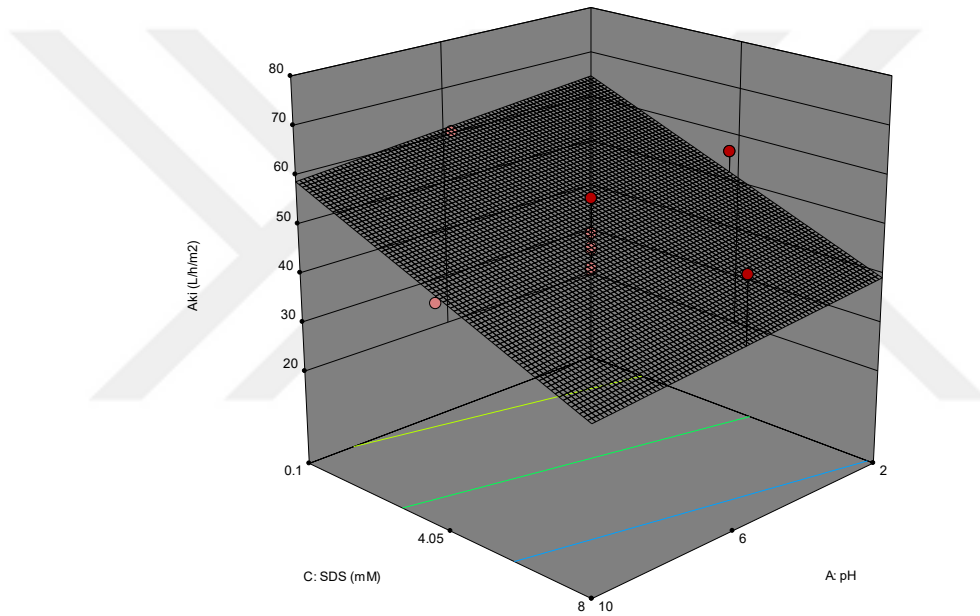
Şekil 92: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (A) pH'a karşılık (B) PEG 200 konsantrasyonunun (mg/L) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (C) SDS konsantrasyonu = 4,05 mM



Şekil 93: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde (B) PEG 200 konsantrasyonuna (mg/L) karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontur çizgileri, (A) pH = 6

Model lineer oluşturulduğundan tüm yanıt yüzey grafikleri bir düzlem olarak görülmektedir. Şekil 92’de pH’ın ve PEG konsantrasyonunun artması ile akının bir miktar azaldığı görülmektedir.

Şekil 93’te daha büyük bir eğime sahip yanıt yüzey grafiği görülmektedir. PEG konsantrasyonunun etkisi azdır. SDS konsantrasyonu arttıkça akı miktarı düşmektedir. Şekil 94’te de benzer bir grafik ortaya çıkmıştır. Kontör çizgilerinden pH’ın akı miktarını Şekil 93’te görülebilen PEG 200’ün etkisine göre daha fazla eğmiş olduğu görülmektedir. Akıyı etkileyen en önemli faktörün SDS konsantrasyonu olduğu bu grafikte de görülmektedir.



Şekil 94: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde(A) pH’a karşılık (C) SDS konsantrasyonunun (mM) akı miktarı (L/h/m²) üzerindeki etkisinin yanıt yüzeyi ve kontür çizgileri, (B) PEG 200 konsantrasyonu = 278 mg/L

7.6.3. Doğrulama ve sonuç

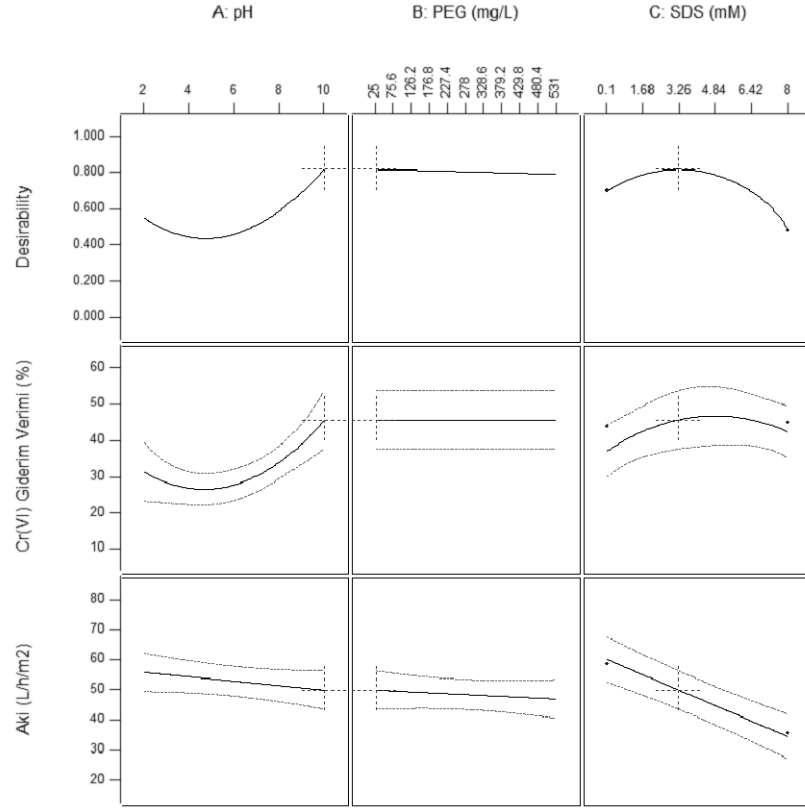
Optimizasyon, bağımsız değişkenler dizayn aralığı içerisinde; R1 yani Cr(VI) giderim verimi (%), ağırlıklı olarak maksimize edilecek şekilde ve R2 yani akı miktarı (L/h/m²), düşük öncelikli olarak maksimize edilecek şekilde istenmiştir. Tablo 69’de yanıtların önem dereceleri ve sunulan çözümler verilmiştir. Çözümler arasından birbirine anlamsız şekilde yakın olan çözümler silinmiştir. En iyi giderim verimi ve akı miktarını sağlayan çözüm pH 10’da 25,022 mg/L PEG 200 ve 3,222 mM SDS

konsantrasyonudur. Bu değerlerde öngörülen Cr(VI) giderim verimi %46,179'dir. Akı miktarı 50.545 L/h/m²'dir.

Önerilen çözümlerden ilk 59 tanesinde pH'ın 10 ve civarında olmasının optimum olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu değerden sonraki çözümlerde pH 2 için değerler verilmektedir. Örnek olması açısından 60 numaralı çözüm Tablo 69'de verilmiştir. PEG 200 konsantrasyonunun verilen çözümlerde 25-530 mg/L aralığında olduğu görülmektedir. Bu durum PEG 200'ün Cr(VI) giderim veriminde pek etkisi olmaması ile açıklanabilir. SDS konsantrasyonu ise 3,2 mM civarında en iyi giderim verimi ve akı miktarını sunmaktadır. Cr(VI) giderim verimi en iyi çözümde bile %46,179'da kalmıştır. Bu verim pH 10'da gerçekleştiği unutulmamalıdır. Şekil 95'te seçilen çözüm için faktörler arasındaki ilişkinin yanıtlar üzerindeki etkileri verilmiştir.

Tablo 69: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde elde edilen çözüm önerileri

	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Önem			
A:pH	Aralık içerisinde	2	10	3			
B:PEG	Aralık içerisinde	25	531	3			
C:SDS	Aralık içerisinde	0,1	8	3			
Cr(VI) giderimi	maksimize	11	48,33	5			
Akı	maksimize	33,92	72,32	1			
Çözümler							
No	pH	PEG 200, mg/L	SDS, mM	Cr(VI) giderim verimi, %	Akı, L/h/m ²	İstenebilirlik	
1	<u>10,000</u>	<u>25,022</u>	<u>3,222</u>	<u>46,179</u>	<u>50,545</u>	<u>0,828</u>	<u>Seçilen</u>
5	10,000	27,283	3,309	46,294	50,251	0,828	
6	10,000	30,916	3,180	46,120	50,646	0,827	
8	10,000	25,002	2,959	45,789	51,395	0,827	
9	10,000	41,618	3,132	46,052	50,738	0,827	
12	10,000	51,816	3,130	46,049	50,686	0,826	
17	10,000	74,440	3,129	46,047	50,559	0,825	
28	10,000	150,595	3,066	45,954	50,317	0,822	
34	10,000	25,018	4,130	47,062	47,613	0,818	
58	10,000	25,000	5,032	47,233	44,699	0,789	
59	10,000	530,997	1,810	43,381	52,161	0,785	
60	2,000	25,002	4,000	32,446	53,926	0,565	



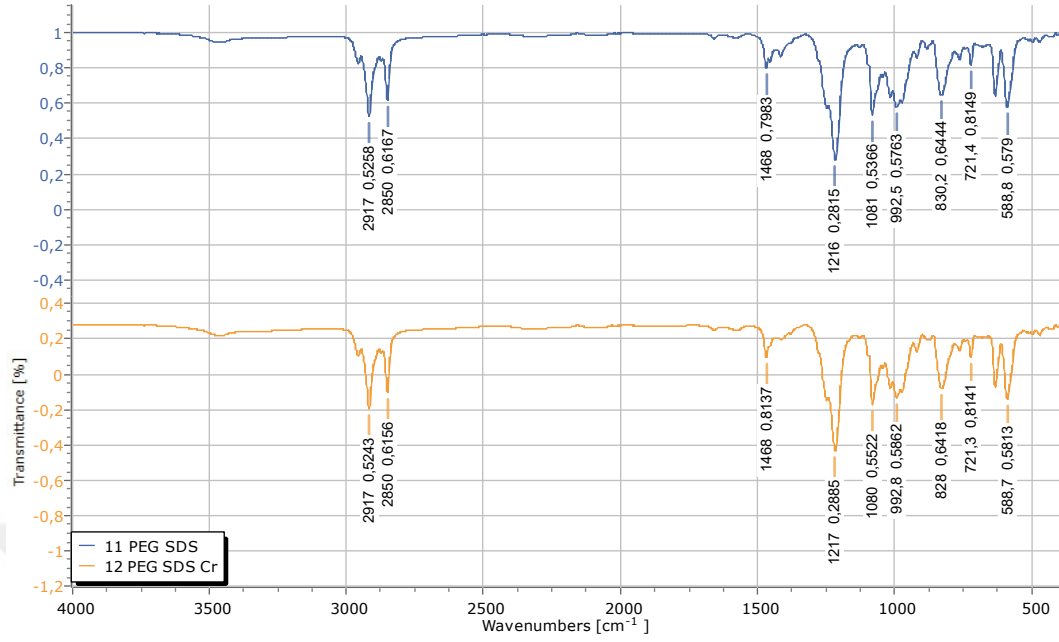
Şekil 95: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) gideriminde seçilen optimum çözüm için faktörler arası ilişki

Tablo 70’de doğrulama testi hakkında bilgiler görülmektedir. Tahmin aralığının geniş olmasının nedeni, doğrulama kısmında tekrarlanan deneylerin sayısının 1 adetle sınırlandırılmış olması nedeniyledir.

Tablo 70: PEG 200-SDS kompleksi ile UF membranında Cr(VI) giderimi çalışmasında elde edilen yatın yüzeyinin doğrulanması

Faktör	İsmi	Değer	Alt değer	Üst değer	Std. sapma.	Kodlanma	
<i>A</i>	pH	10,00	2,00	10,00	0,000	Gerçek	
<i>B</i>	PEG	25,02	25,00	531,00	0,000	Gerçek	
<i>C</i>	SDS	3,22	0,100	8,00	0,000	Gerçek	
<i>Yanıt</i>	Öngörülen ortalama	Öngörülen ortanca	Std. sapma	n	95% PI* Düşük	Veri ortalaması	95% PI Yüksek
<i>Cr(VI) Giderim verimi</i>	46,1785	46,1785	6,10051	7,17	30,89	44,33	61,47
<i>Akı</i>	50,5446	50,5446	5,96334	6,68	36,39	51,78	64,70

Oluşturulan modellerden elde edilen sonuçlara göre bu bölümün başında ortaya konulan hipotez doğru değildir. Asidik şartlarda PEG polimerlerinin Cr(VI) anyonlarını yeterince tutma eğilimine girdiği fakat yeterli olmadığı görülmektedir. Verimin genel olarak düşük olması sürfaktan-polimer kompleksinin oluşmadığı veya anyonik metalleri tutma konusunda başarısız olduğu anlamına gelebilir. pH'ın yükselmesine bağlı olarak verim önce azalmakta sonra ise artmaktadır. Bu da SDS'nin giderimden sorumlu olduğu anlamına gelebilir. Heydari vd. (2019), çalışmasında PEG 400 ile SDS'nin etkileşimini incelemiş ve sulu çözelti içerisinde yüzey geriliminde bir kırılmanın gözlemlenmediğini bildirmiştir. Yüzey gerilimi eğrisi, polimersiz solüsyon ile aynı şekilde ilerlemektedir. Bu da demektir ki PEG 400 ile SDS arasında bir etkileşim olmamaktadır. Ancak Dai & Tam (2001), PEG ile SDS arasındaki etkileşimin PEG'in moleküler ağırlığına bağlı olduğunu ve moleküler ağırlığı 400 Dalton'un altındaki PEG'lerde SDS'nin PEG zincirlerine bağlanamadığını bildirmektedir. Polimer kaynaklı sürfaktan miselizasyonunun ancak 900-1450 Da'dan sonra oluşmaya başladığını bildirmiştir. Diğer taraftan Guo vd. (2005), PEG400 ile SDS'nin kompleksler yaptığını fakat komplekslerin boyutlarının, PEG konsantrasyonuna da bağlı olacak şekilde 14-16,7 nm arasında olduğunu söylemektedir. Polimer konsantrasyonu arttıkça, oluşan yapının boyutu az da olsa artmaktadır. PEG8000 ile SDS'nin yaptığı kompleksin boyutları ise 29,4-60 nm arasındadır. Bu büyük farkın polimer zincirinin uzunluğu ile alakalı olduğunu ve zincir ne kadar uzun olursa katlanmasının o kadar zorlaştığını söylemektedir. Bu nedenle PEG400'ün daha kolay katlanması nedeniyle oluşturulan komplekslerin daha küçük olduğu bildirilmiştir. Kullanılan UF membranının MWCO'su 5 kDa'dur. Bu küresel çap olarak yaklaşık 1,1 nm'ye karşılık gelmektedir. Çalışmada bahsedilen PEG400-SDS kompleksinin partikül boyutlarından çok daha küçüktür. Oluşan kompleksin Cr(VI) anyonlarını tutmadığı şeklinde yorumlanabilir. Bölüm 7.3'te SDS'nin konsantrasyonunun artması ile birlikte akının düştüğü fakat 6 mM'den sonra artış gösterdiği belirlenmişti. Bu akı artışının sürfaktanların misel yumakları oluşturması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. PEG-SDS yapısında ise akı SDS konsantrasyonunun artması ile düşmektedir. Fakat 3,22 mM SDS konsantrasyonda gerçekleşen en iyi giderimin, teoride geçen, yarı misel yapılarının polimer omurgasında olduğu CAC konsantrasyonuna denk gelebileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak doğrulama deneyinde pH 10 için %44,33 Cr(VI) giderim verimi ve 51,78 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Akı göreceli olarak yüksektir. Fakat Cr(VI) giderim verimi düşüktür.



Şekil 96: PEG-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS kompleksinin FT-IR spektrumları

PEG spektrumunda 3379 cm^{-1} bandında görülen O-H gerilmesi karışımında yok olmaktadır. 2917 ve 2850 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi görülmektedir. SDS'nin IR spektrumu ile aynı şiddettedir. PEG molekülünde gözlenen 1640 cm^{-1} bandındaki C=C gerilmesi ve 1350 cm^{-1} 'deki C-O gerilme titreşimi kompleks içerisinde şiddetini kaybetmiştir. 1408 cm^{-1} bandında C-H deformasyonu gözlenmektedir. Çapraz bağlı kopolimer ağlarının oluşumunu veya kalıntı su nedeniyle görülmekte olabilir. Bir redoks reaksiyonu veya bir fotokimyasal reaksiyon başlangıcı da olabilir. (*IR Spectrum Table*, t.y.; Reddy Polu & Kumar, 2011; Shameli vd., 2012; D. K. Wang vd., 2013)

Şekil 104 (EK)'de PEG-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS'nin SEM-EDX görüntü ve spektrumları verilmiştir. C, O, Na ve S pikleri görülmektedir ve ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla %53,60, %30,05, %8,54 ve %7,81 olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS'de ise C, O, Na, S ve Cr pikleri görülmektedir.

7.7. Gerçek Atıksu İle Yapılan Çalışmalar

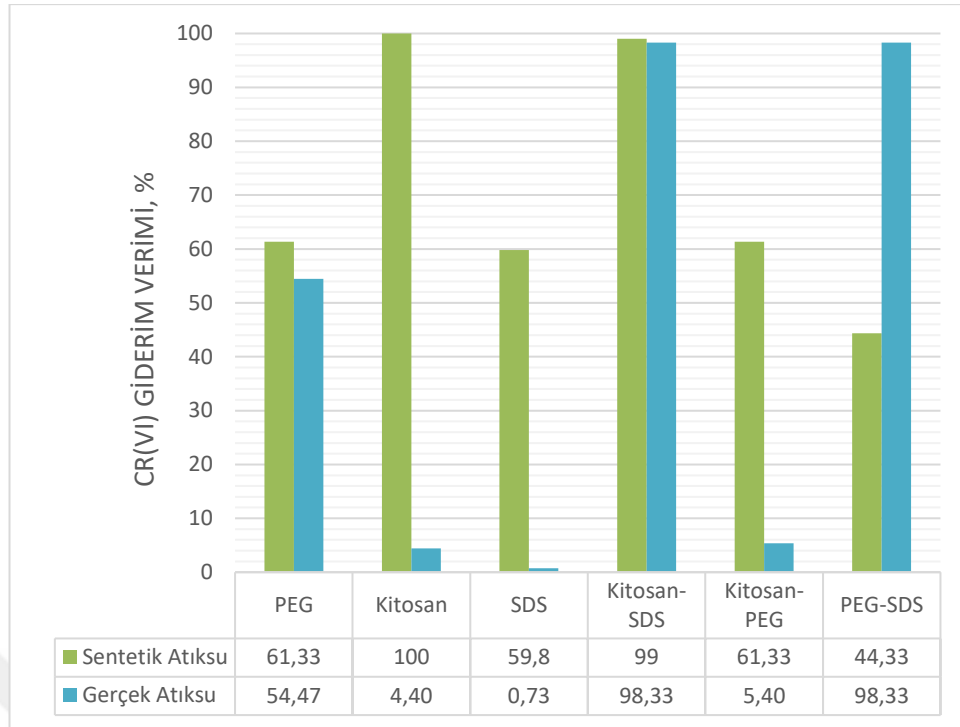
Bölüm 7'nin daha önceki kısımlarında sentetik su ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında elde edilen optimum şartlar, Niğde Bor Karma Ve Deri İhtisas Sanayi Organize Sanayi Bölgesinden alınan tabaklama işlemi atıksuyu üzerinde denenmiştir. Numune krom tabaklamadan çıkan sudur. Diğer proseslerden gelen sularla karıştırılmamıştır.

Tablo 71: Tabaklama işleminden çıkan atıksuyun analitik değerleri

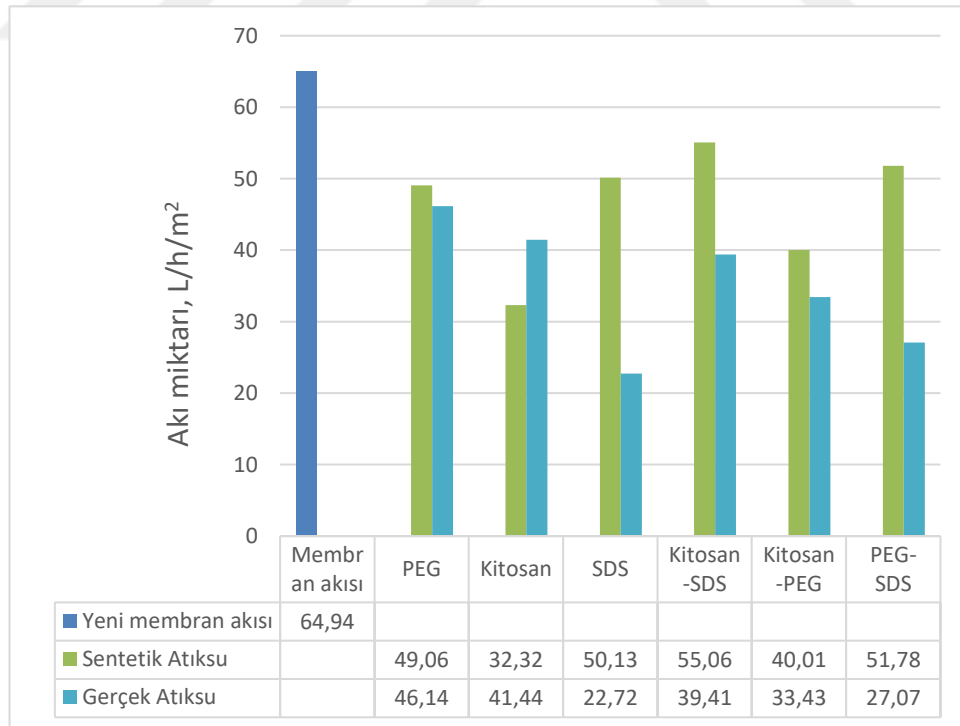
<i>Faktör</i>	<i>KOI, mg/L</i>	<i>Cr(VI), Mg/L</i>	<i>EC, mS/cm²</i>	<i>pH</i>
<i>Atıksu</i>	2291,5	1,01	36,1	5,13
<i>MF süzüntüsü</i>	1756,3	1,86	7,56	5,46

Alınan atıksu öncelikle ön arıtma olarak atıksu çapraz akışlı membran düzeneğinde 0,2 µm por boyutlu MF membranından geçirilmiştir. Elde edilen süzüntünün analitik değerleri Tablo 71’de verilmiştir. Atıksuyun beklemesinden kaynaklanan partiküllerin parçalanması ve 0,2 µm por boyutlu MF membranının Cr(VI) bileşiklerini tutmakta yetersiz kalması nedeniyle membran süzüntüsü Cr(VI) konsantrasyonu açısından daha konsantre bir hale geldiği gözlenmektedir. MF’den çıkan süzüntünün Cr(VI) miktarı, sentetik suyu hazırlamakta kullanılan Cr(VI) çözeltisinden eklenerek yaklaşık 3 mg/L’ye çıkarılmıştır. Uygulanan her bir işlem aynı gerçek atıksudan, aynı çalışma içerisinde alınan örneklerde yapılmıştır.

Bölüm 7.1-7.6 arasındaki çalışmalardan elde edilen optimum koşullar gerçek atıksuya uygulanmıştır. Bu aşamada, Bölüm 7.1-7.6 arasında uygulanan miktarda giriş suyu hacmi, karıştırma şartları, membran hücresi düzeneği ve ölçüm metotları kullanılmıştır. Gerçek tabaklama prosesi atıksuyuna optimum koşulların uygulanması ile elde edilen sonuçlar Tablo 72’de ve karşılaştırma şeklinde Şekil 97 ve Şekil 98’de verilmiştir. Tablo 73’te Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, “deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları” verilmiştir.



Şekil 97: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen Cr(VI) giderim verimleri, %



Şekil 98: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen akı miktarları, L/h/m²

Tablo 72: Sentetik ve Gerçek atıksuların polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı prosesiyle arıtılmasında elde edilen sonuçlar

			Sentetik Atıksu		Gerçek Atıksu		
<i>pH</i>	<i>Bileşen I</i>	<i>Bileşen II</i>	<i>Cr(VI) giderim verimi, %</i>	<i>akı miktarı (L/h/m²)</i>	<i>Cr(VI) giderim verimi, %</i>	<i>akı miktarı (L/h/m²)</i>	
0	Ortalama temiz membran akısı					64,94	
1	10	PEG: 435 mg/L	61,33	49,06	54,47	46,14	
2	5,86	Kitosan: 278,9 mg/L	100	32,32	4,40	41,44	
3	7,43	SDS: 10 mM	59,8	50,13	0,73	22,72	
4	10	Kitosan: 531 mg/L	SDS: 0,1 mM	99	55,06	98,33	39,41
5	6,74	Kitosan: 326,69 mg/L		61,33	40,01	5,40	33,43
6	10	PEG: 25 mg/L	SDS 3,23 mM	44,33	51,78	98,33	27,07

Tablo 73: Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY, 2004)

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>2 saatlik kompozit numune</i>
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	(mg/L)	60*-120**
Yağ Ve Gres	(mg/L)	30
Toplam Krom	(mg/L)	3
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	2
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4
Renk	(Pt-Co)	280
pH	-	6-9

* Küçükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler ile atıksularının miktarca %20-65'i deri sektöründen kaynaklanan karışık endüstriler için uygulanır.

** Büyükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler için uygulanır.

PEG 200 ile gerçekleştirilen sentetik atıksuyun PEUF ile belirlenen optimum koşullarda arıtımında %61,33'lük bir giderim elde edilmektedir. Gerçek atıksuyun aynı şartlarda arıtılmasında ise Cr(VI) giderim verimi %54,47 olarak belirlenmiştir.

Kitosan ile gerçekleştirilen kısımda ise sentetik suyun geniş bir pH aralığında ve kitosan konsantrasyonunda %100 arıtımı gerçekleştirilmiştir. Fakat gerçek atıksu için sadece %4,4 Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Bilindiği gibi kitosanın şelatlama kapasitesi yüksektir. Anyonların yanında, birçok katyonik metalle de bileşik yapabilmektedir. Sadece alkali metallerin kitosan ile bileşik yapma eğilimi yoktur

(Crini vd., 2017). Bu duruma örnek olarak Kaminski vd. (2008), kitosan boncuklarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} 'yi Cr(VI) 'ya göre daha fazla çektiğini bildirmiştir. Çalışma şartlarında belirtilen kitosan konsantrasyonunda, gerçek atıksuyu bileşeninde bulunan maddelerin kitosanın amin ve OH fonksiyonel gruplarını doldurduğu düşünülmektedir. Sadece kitosan ile gerçekleştirilen PEUF yöntemi ile gerçek atıksu arıtılamamıştır. Polimerlerin gerçek atıksudaki Cr(VI) bileşiklerini tutamamasının bir başka olası nedeni, atıksu içerisinde bulunan çözünmüş organik bileşikler olabilir. PEUF mekanizması sırasında metal iyonlarıyla olduğu kadar organik bileşiklerle de bağ kurarak kompleks oluşturma eğilimi vardır. Polimerler üzerindeki fonksiyonel grupların dolması nedeniyle Cr(VI) bileşikleri tutulamamış olabilir.

SDS'nin kullanıldığı MEUF çalışmalarında ise sentetik atıksu için %59,8; gerçek atıksu için ise %0,73 Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Görüldüğü üzere tabaklama prosesinden gelen gerçek atıksuda anyonik sürfaktan başarısız olmaktadır.

Bir katyonik polimer olan kitosan ile anyonik sürfaktan SDS'nin birlikte kullanıldığı dördüncü çalışmada ise sentetik atıksu için yüksek pH'larda %99 Cr(VI) giderimi gerçekleşmektedir. İlginç bir şekilde tabaklama prosesinden alınan gerçek atıksuda SDS ve kitosanın ayrı ayrı kullanıldığı destekli UF çalışmalarında çok düşük giderim verimleri elde edilirken burada %98,33 giderim verimi elde edilmiştir. Kitosan ile SDS'nin oluşturduğu kompleks hem sentetik atıksuyu hem de gerçek atıksudaki Cr(VI) 'yı neredeyse tamamen tutabilmektedir. Arıtılmış atıksuyun Cr(VI) konsantrasyonu 0,05 mg/L'nin altındadır. SKKY'de geçmekte olan deşarj standardının altına indirilmiştir.

Kitosan ile noniyonik ve düşük molekül ağırlıklı bir polimer olan PEG 200'ün birlikte kullanıldığı kompleks destekli UF çalışmasında ise sentetik atıksuda %61,33 verim elde edilirken gerçek atıksuda %5,4 verim elde edilmiştir. Oluşturulan kitosanın PEG ile modifikasyonu sonucunda gerçek atıksudan Cr(VI) giderimi elde edilememektedir.

Son olarak PEG ve SDS'nin oluşturduğu yapı sentetik atıksuda %44,33 giderim sağlarken, gerçek atıksuda %98,33 ($<0,05$ mg/L Cr(VI)) elde edilmiştir. Kitosan-SDS kompleksi gibi PEG-SDS kompleksi de çok yüksek giderim verimi sağlamıştır. Fakat burada polimer konsantrasyonu düşükken, SDS konsantrasyonu göreceli olarak daha yüksektir. Heydari vd. (2019)'de NaCl'nin düşük SDS konsantrasyonunda topaklar

oluşturmasını kolaylaştırdığını söylemektedir. Bu da CAC konsantrasyonunun düşmesine neden olmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi PEG ile SDS CMC konsantrasyonunun altında etkileşime girmemektedir. 3,23 mM SDS konsantrasyonunda PEG polimer zincirinin yardımı ile oluşan yapı gerçek atıksuyun bileşenleri ile birlikte Cr(VI)'yı tutmaktadır. PEG'in Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme potansiyeli bilinmektedir. PEG'in Cr(VI)'yı indirgemesi ve Cr(III)'ün SDS misellerinin etrafında tutularak UF membranında tutulması gerçekleşmiş olabilir. Bir anyonik sürfaktan olan SDS'nin indirgemeyi katalize etmesi de mümkündür. Ayrıca gerçek atıksudaki Cr(VI)'yı çok iyi gidermesinde, prosten gelen substratların etkisi de olabilir. Miselin stern tabakası, organik substratların alkil gruplarının hidrofobik çekirdeğe doğru yöneldiği bir şekilde zenginleşmiş olabilir. SDS'nin yarı-misel fazı sırasında, Cr(VI) ve bu reaktanlar bir arada bulunabilir. Bu da reaksiyonu hızlandıracaktır Atıksudaki Cr(VI) konsantrasyonu 0,05 mg/L'dir. Deşarj standardının altına indirilmiştir.

8. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Cr(VI) bileşiklerinin yarattığı kirlilik polimer, misel ve kompleks destekli UF membranı sistemi ile giderilmiştir. Kromun çevresel kirlilik açısından tehlikeli kısmı Cr(VI)'nın toksisitesi ve mobilitesi nedeniyle önemlidir. Cr(VI) türleri suda son derece çözünürdürler. Kanserojen, mutajenik ve teratojenik olarak kabul edilmektedirler. Kromat anyonu (CrO_4^{2-}) sülfatlar ve fosfat iyonları ile aynı tetrahedral geometriye sahip olur ki bu da hücre zarlarına kolayca nüfus edebileceği anlamına gelir. Kırmızı kan hücrelerini yok eder, solunum, gastrointestinal sistem ve derideki DNA, proteinler ve lipitlere hücresel hasar verirler. Isı, UV radyasyonu, organik bileşikler, yağlar, ıslatma aşamasında kullanılan yardımcı kimyasallar ve diğer oksidasyon ajanları nedeniyle deri endüstrisinin tabaklama aşamasından kaynaklanan Cr(III) bileşiklerinin oksidasyonu ile Cr(VI) bileşikleri oluşabilmektedir. UF membranları ile verimli bir şekilde Cr(VI) anyonlarını tutmak mümkün değildir. NF membranı ile ise Cr(VI) giderimi yapılabilir. Fakat NF membranlarının kullanıldığı sistemlerde akı miktarı çok düşük olmaktadır. İşletme, bakım ve maliyet açısından verimli değildirler. Bu nedenle UF membranlarını polimer, misel ve bunların beraber kullanımı ile oluşturulan kompleksler ile desteklenmiş UF sistemi ile Cr(VI) bileşiklerinin tutulması araştırılmıştır.

PEUF çalışmalarında PEG ve kitosan kullanılmıştır. PEG ile gerçekleştirilen PEUF çalışmasında sentetik atıksu için %61,33 Cr(VI) giderim verimi ve 49,06 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Bu değerler 435 mg/L PEG konsantrasyonunda pH 10'da ve 1 mg/L Cr(VI) giriş konsantrasyonunda elde edilmiştir. Sonuçlar yanıt yüzey metodolojisinin (RSM) merkezi kompozit dizaynına (CCD) göre oluşturulan modelde elde edilen sonuçlarla uyumludur. Optimum şartların tabaklama prosesi çıkış suyuna uygulanması sonucunda %54,47 Cr(VI) giderimi ve 46,14 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir.

Kitosanın kullanıldığı PEUF çalışmasında ise %100 Cr(VI) giderim verimi ve 32,32 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Bu kısımda oluşturulan modele göre 250-450 mg/L kitosan konsantrasyonu aralığında %95'in üzerinde Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Giderim verimine giriş Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi çok düşüktür. pH 4,8-6,8 arasında Cr(VI) giderim verimi %95'in üzerindedir. Doğrulama deneyinde elde edilen sonuçlar oluşturulan modellere uygundur. Kitosanın amin grubunun

protonasyon sabiti 6,3-6,5 civarındadır. Bu da asidik ve nötral solüsyonlar içerisinde çözünmüş ve pozitif yüklenmiş halde olmasını sağlar. Cr(VI) solüsyonuna eklenen kitosan üzerindeki fonksiyonel gruplara HCrO_4^- ve CrO_7^{2-} elektrostatik olarak bağlanmaktadır. Koordinasyon kompleksinin oluşması sırasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarıyla Cr(VI) Cr(III)'e indirgenir. Düşük pH'larda giderimin düşük olmasının nedeni protonlar ile HCrO_4^- arasındaki rekabet ve şelatlama bölgelerinin azalması olabilir. Optimum şartlar olan 278,9 mg/L kitosan konsantrasyonu, pH 5,86 ve 1 mg/L giriş Cr(VI) konsantrasyonunun tabaklama prosesi atıksuyuna uygulanması sonucunda ise %4,4 Cr(VI) giderim verimi ve 41,44 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Bu yetersiz giderim veriminin nedeninin kitosanın güçlü şelatlama kapasitesi nedeniyle gerçek atıksuda bulunan birçok anyonik ve katyonik metal ve diğer maddelerle bileşik yapabilmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

SDS ile gerçekleştirilen MEUF çalışmasında SDS'nin kritik misel konsantrasyonu 8,1 mM olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda oluşturulan modele göre 1 mg/L giriş Cr(VI) konsantrasyonunda, pH 7,65'te ve 10 mM SDS konsantrasyonunda giderim verimi ve akı miktarının en yüksek değere ulaşacağı belirlenmiştir. Bu değerlerde sentetik atıksu için %59,8 Cr(VI) giderimi ve 50,13 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Doğrulama deneyinden elde edilen sonuç modelde elde edilen ile uyumludur. Bu aşama bir anyonik sürfaktan olan SDS'nin Cr(VI) anyonlarını tutabilen yapılar oluşturması beklenmemekte fakat sonrasında gelen aşamalar için karşılaştırma yapılma imkanı nedeniyle gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber bazı literatür çalışmalarında geçen asidik şartlarda dominant Cr(VI) türü olan HCrO_4^- 'nin protonasyonu sonucunda oluşacak H_2CrO_4 'ün SDS'nin yüzeyine bağlanabilme durumu gözlenmemiştir. %59,8 Cr(VI) giderimin veriminin nedeninin misellerin etrafında oluşan ters yüklü tabakaya krom türlerinin elektrostatik olarak çekilmesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Cr(VI)'nın indirgenme reaksiyonunda ihtiyaç duyulan H^+ iyonlarının bu tabakaya çekilmesinin de etkisi olabilir (A. K. Das vd., 2001). Bir diğer olası durum CrO_4^{2-} 'nin HCrO_4^- 'e göre daha büyük hidratlı yarıçapa sahip olması nedeniyle yüksek pH'larda Cr(VI) giderim mekanizmasının daha verimli olmasına neden olabilir (Jo vd., 2022). Gerçek atıksuda ise %0,73 Cr(VI) giderimi ve 22,72 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir.

Kitosan-SDS kompleksinin kullanıldığı çalışmada %99 Cr(VI) giderim verimi ve 55 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Oluşturulan modelin sunduğu optimum şartlar pH 10, 530,98 mg/L kitosan konsantrasyonu ve 0,1 mM SDS konsantrasyonudur. Bu şartlarda 3 mg/L Cr(VI) konsantrasyonu %99 oranında giderilmektedir. Kullanılan katyonik polimer ve anyonik sürfaktan pH 2’de 2 mM SDS konsantrasyonunda kritik topaklaşma konsantrasyonuna ulaşmakta ve CMC konsantrasyonunun çok altında gözle görülür topaklar oluşmaktadır. Fakat bu yapıların Cr(VI) ile bağlanma kapasitesi çok düşüktür. Sürfaktanın, kitosanın fonksiyonel grupları ile bağ yapması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Artan SDS konsantrasyonunda Cr(VI) giderim verimi aynı kalmaktadır. Fakat azalan SDS konsantrasyonunda giderim veriminde ciddi artış olmaktadır. Ayrıca kitosan ile gerçekleştirilen PEUF çalışmasından farklı olarak bu aşamada pH 10’da giderim veriminin en yüksek olduğu belirlenmiştir. pH 10’da sabit kitosan konsantrasyonunda SDS konsantrasyonunun artması iletkenlik veya bulanıklığı değiştirmemektedir. Deneysel alanın diğer noktalarında giderim verimi yüksek değildir. Kitosan konsantrasyonunun artması ve SDS konsantrasyonunun deneysel aralıktaki en düşük konsantrasyonda olması durumunda ise az miktardaki sürfaktanın negatif baş kısımlarının kitosanın polimer zinciri üzerine dönük olduğu düşünülmektedir. Bu durumun kitosan molekül zincirinin topaklaşmasını engellemekte olduğu düşünülmektedir. Gerçek atıksu ile yapılan çalışmada ise Cr(VI) giderim verimi %98,33 ve akı miktarı 39,41 L/h/m² olarak belirlenmiştir. Kitosanın kullanıldığı PEUF ve SDS’nin kullanıldığı MEUF çalışmalarında elde edilen sırasıyla %4,4 ve %0,73’lük Cr(VI) giderim verimleri düşünüldüğünde oluşturulan kitosan-SDS kompleksinin giderim verimi belirgin şekilde fazladır. Gerçek tabaklama prosesi atıksuyunda Cr(VI) bileşenlerinin neredeyse tamamını UF membranında tutulmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak kitosan-SDS kompleksinin sentetik ve gerçek atıksudaki Cr(VI) bileşiklerinin UF ile giderilmesinde çok etkili olduğu belirlenmiştir.

Kitosan ile PEG polimerlerinin kullanıldığı aşamada oluşturulan modele göre belirlenen pH 6,74’te 326,69 mg/L kitosan ve 224,83 mg/L PEG konsantrasyonlarından oluşan optimum şartlarda sentetik atıksu için %61,33 Cr(VI) giderimi ve 40,01 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Sonuçlar modelde elde edilmesi beklenen değerlerle uyumludur. PEG polimerinin ikinci bir polimer olarak kullanıldığında kitosan ile dipol-dipol veya hidrojen bağı gibi etkileşimler kurmaktadır. PEG hidroksili ve eterik oksijeni, kitosanın aminine bağlandığından

Cr(VI) bileşiklerini yeterince tutamamaktadır. Gerçek atıksuda ise %5,4 Cr(VI) giderim verimi ve 33,43 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. Cr(VI) giderim verimi daha da düşmüştür.

Son olarak PEG-SDS kompleksinin kullanıldığı çalışmada %44,33 Cr(VI) giderim verimi ve 51,78 L/h/m² akı miktarı elde edilmiştir. PEG gibi suda çözünebilen polimerler sürfaktanlar ile sulu çözelti içerisnde etkileşime girme eğilimindedirler. SDS miselleri polimer zincirleri üzerine inci-kolye modeli şeklinde bağlanmaktadır. Sürfaktanın anyonik baş kısmı ile polimerin etilen oksit grupları arasında elektrostatik ve hidrofobik etkileşim bulunmaktadır. Fakat oluşturulan yapının sentetik atıksu içerisindeki Cr(VI) bileşiklerini tutmak konusunda yetersiz olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin kullanılan PEG'in ortalama molekül ağırlığının 200 g/mol olması olabilir. Literatürde bazı çalışmalarda 400 g/mol molekül ağırlığı olan PEG'lerin oluşturduğu komplekslerin boyutlarının 8000 g/mol'lük PEG'lerinkine kıyasla küçük olduğu bildirilmektedir. Diğer taraftan akı miktarı göreceli olarak yüksektir. Bu da modelde ortaya konulan optimum şartlarda (pH 10, PEG 25 mg/L ve SDS 3,23 mM) polimer-sürfaktan yapılarının oluştuğunu göstermektedir. Gerçek atıksuda modelde oluşturulan optimum şartların uygulanması ile %98,33 Cr(VI) giderim verimi ve 27,07 L/h/m²'lik akı miktarı elde edilmiştir. Literatürde NaCl'nin SDS'nin CMC ve CAC konsantrasyonlarını etkilediği bildirilmektedir. Gerçek atıksudaki organik bileşikler ve tuzun giderim verimine pozitif yönde etkisinin olduğu düşünülmektedir. PEG'in Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeme potansiyeli bilinmektedir. PEG'in Cr(VI)'yı indirgemesi ve Cr(III)'ün SDS misellerinin etrafında tutularak UF membranında tutulması gerçekleşmiş olabilir. Bir anyonik sürfaktan olan SDS'nin indirgemeyi katalize etmesi de mümkündür. Ayrıca gerçek atıksudaki Cr(VI)'yı çok iyi gidermesinde, prosten gelen substratların etkisi de olabilir. Miselin stern tabakası, organik substratların alkil gruplarının hidrofobik çekirdeğe doğru yöneldiği bir şekilde zenginleşmiş olabilir. SDS'nin yarı-misel fazı sırasında, Cr(VI) ve bu reaktanlar bir arada bulunabilir. Bu da reaksiyonu hızlandıracaktır (A. K. Das, 2004).

Çalışma sonucunda uygulanan arıtım yöntemlerinden bazıları ile sentetik atıksudan ve deri endüstrisinin tabaklama prosesinden kaynaklanan atıksudan Cr(VI) bileşiklerinin neredeyse tamamının giderimi sağlanmıştır. Bu bağlamda kitosanın polimer olarak kullanıldığı PEUF çalışması ve kitosan-SDS kompleksi ile desteklenmiş UF sistemi

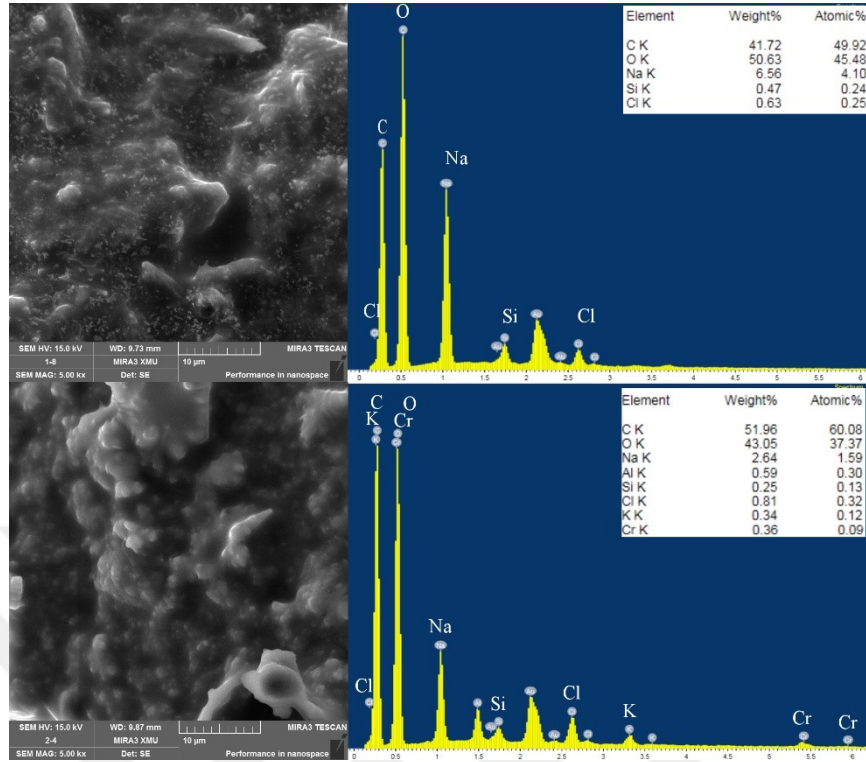
ile sentetik sudan Cr(VI) bileşikleri giderilmiştir. Gerçek atıksudan Cr(VI) gideriminde ise kitosan kullanılan PEUF yeterli olmamış fakat kitosan-SDS ve PEG-SDS kompleksleri ile desteklenen UF sisteminde çok yüksek oranda Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Böylelikle yüksek süzöntü akısına sahip UF membranları ile tutulması mümkün olmayan Cr(VI) bileşikleri hem sentetik suda hem de gerçek atıksuda yüksek verimle tutulmuş ve yüksek akı geçirgenliği sağlanmıştır.

Oluşturulan PEUF, MEUF ve polimer-süpfaktan kompleksleri ile desteklenmiş UF sistemi ile sentetik ve gerçek atıksudan Cr(VI)'nın gideriminin gerçekleştirilmesi tezin özgün değeridir. Tez kapsamında yapılan denemelerin diğer tehlikeli ağır metaller ve boyaların gideriminde kullanılmasının mümkündür. Bu da çalışmanın literatüre katkısını oluşturmaktadır.

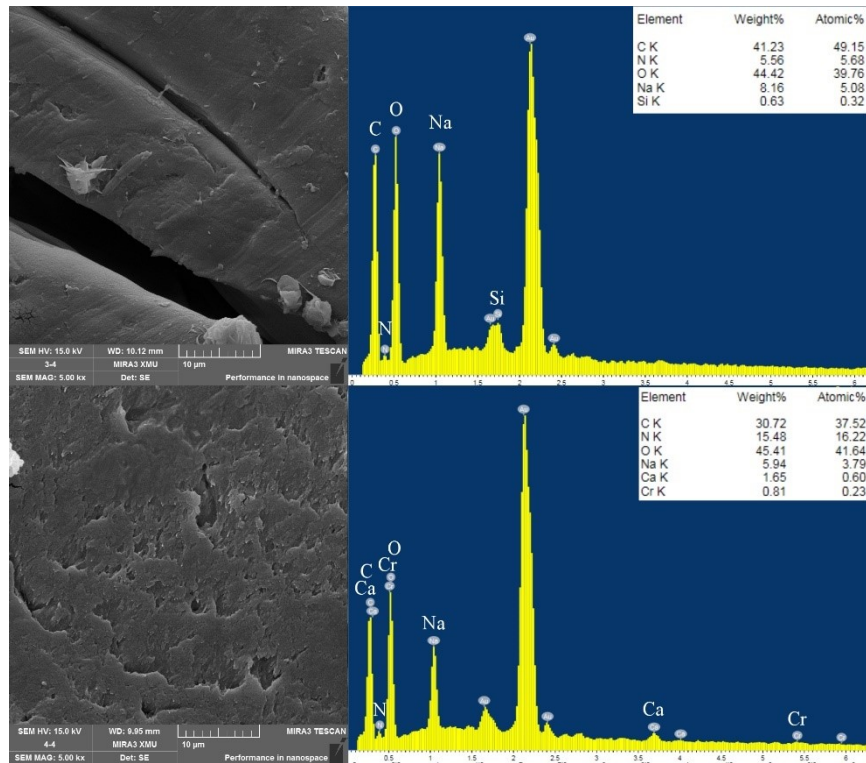
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan membranlar, imkanlar dahilinde seçilmiştir. Membran teknolojisinin ve çeşitliliğinin büyüklüğü düşünüldüğünde tek bir MWCO oranına sahip UF membranının kullanılması, ortaya konulan sistemlerin sınırlarının anlaşılması açısından yetersiz kalmış olabilir. Akı miktarının UF membranına göre daha da iyileştirilmesi, kullanılan membranın por boyutlarının arttırılması ile mümkün olabilir. Bu sayede işletme masraflarının daha da azalması sağlanabilir. Bu amaçla daha büyük por boyutlarına sahip UF membranlar ve akı miktarları UF membranlara kıyasla çok daha yüksek olan MF membranlarıyla da Cr(VI) bileşiklerinin polimer, süpfaktan ve polimer-süpfaktan kompleksleri ile desteklenen membran çalışmalarının geliştirilmesine yardımcı olacaktır. Ayrıca sistemin giderim veriminin yüksek olması, daha yüksek giriş Cr(VI) konsantrasyonlarında çalışılmasının da mümkün olduğunu göstermektedir.

Ayrıca bu sistemlerin diğer ağır metaller ve organik maddelerin giderimde kullanımı mümkündür. Özellikle polimer-süpfaktan komplekslerinin UF membranının performansını ciddi şekilde arttırması ve gerçek atıksudaki güçlü performansı nedeniyle sadece sentetik suların arıtılmasında değil, gerçek atıksuların arıtılması ve gerçek atıksuların içerisinde bulunan diğer kirliliklerin giderimi üzerine de araştırmalar yapılabilir.

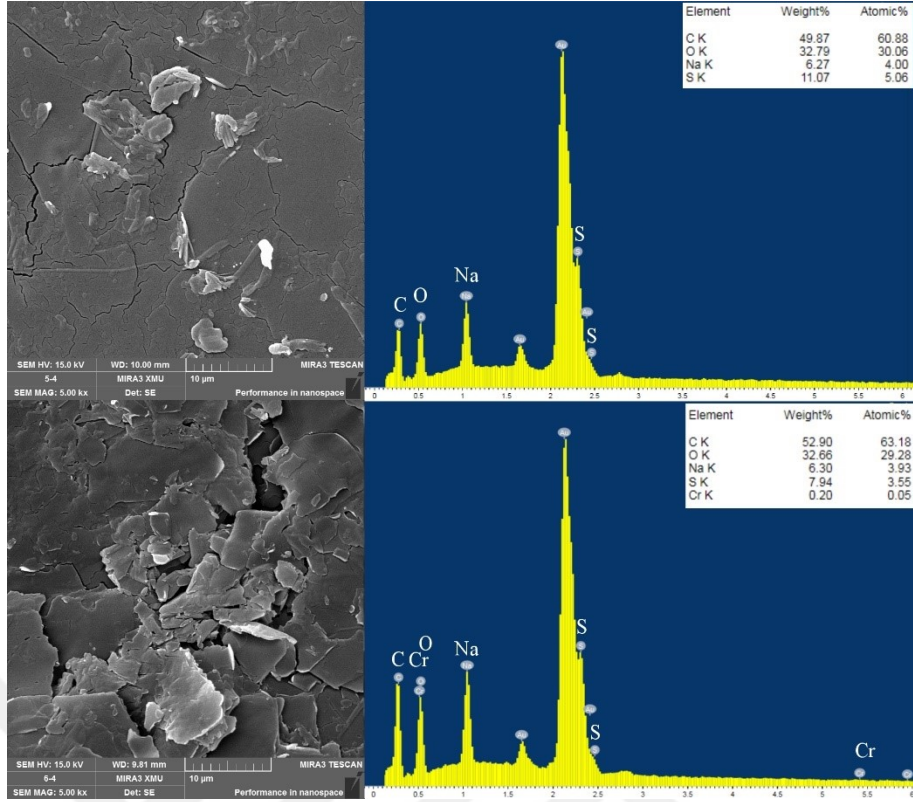
EKLER



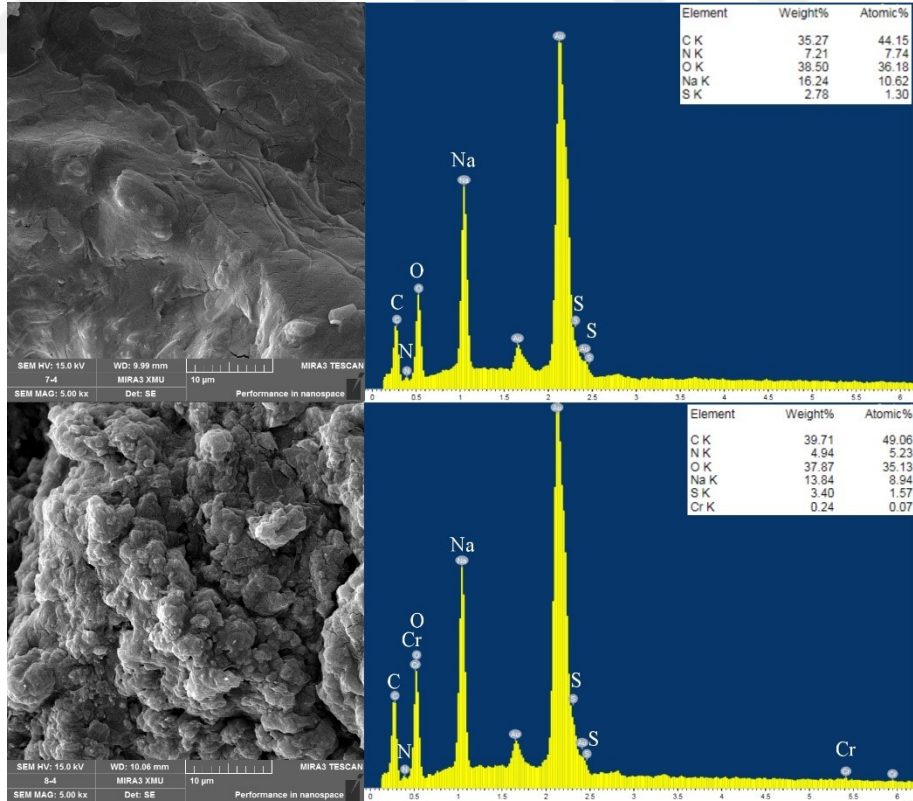
Şekil 99: PEG ve Cr(VI) yüklenmiş PEG'in SEM görüntüleri ve EDX spektrumları



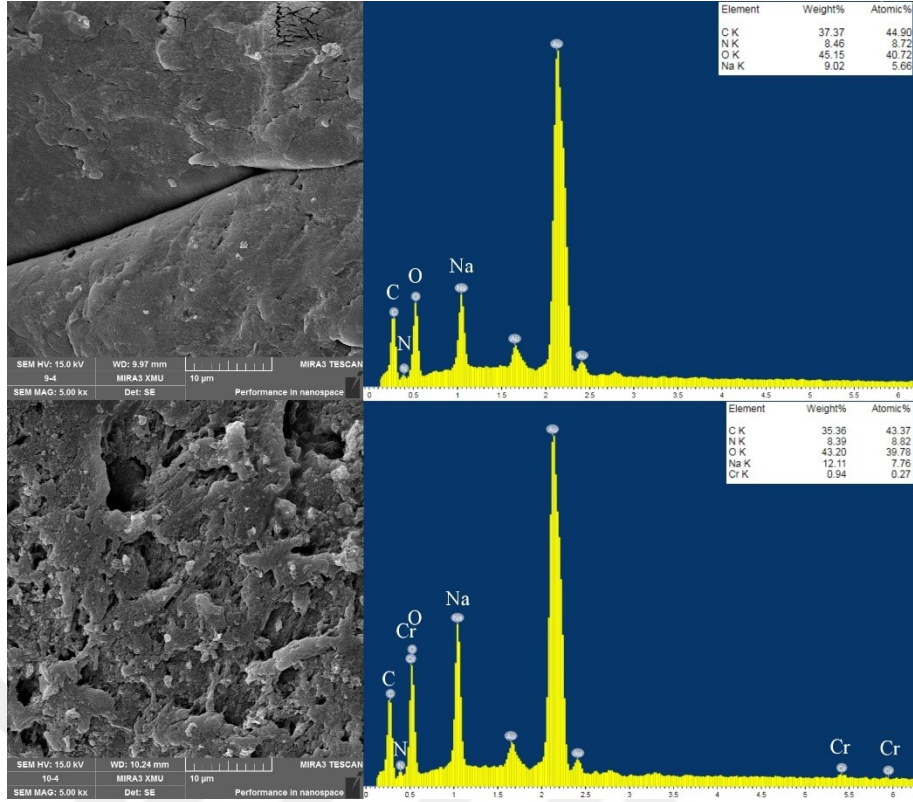
Şekil 100: Kitosan ve Cr(VI) yüklenmiş kitosanın SEM görüntüleri ve EDX spektrumları



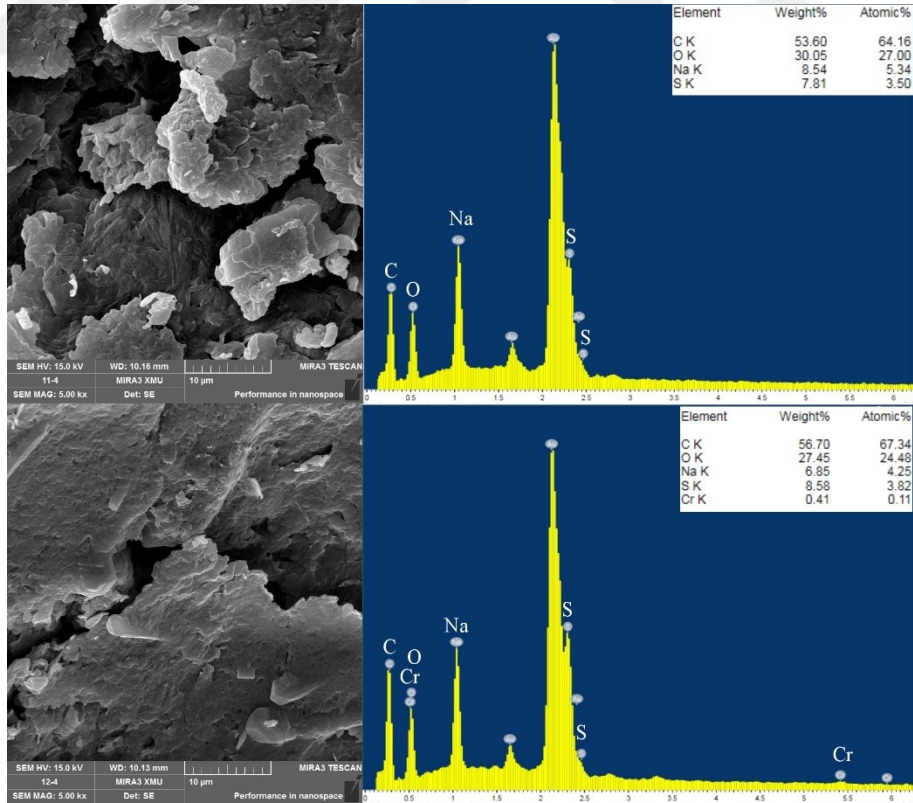
Şekil 101: SDS ve Cr(VI) yüklenmiş SDS'nin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 102: Kitosan-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş Kitosan-SDS kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 103: Kitosan-PEG kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş Kitosan-PEG kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 104: PEG-SDS kompleksi ve Cr(VI) yüklenmiş PEG-SDS kompleksinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

KAYNAKLAR

- Abbasi-Garravand, E., & Mulligan, C. N.** (2014). Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water. *Separation and Purification Technology*, 132, 505-512. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.010>
- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J., & Ismail, A. F.** (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>
- Ahmad, N. N. R., Ang, W. L., Teow, Y. H., Mohammad, A. W., & Hilal, N.** (2022). Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102478. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102478>
- Ahmad, T., Guria, C., & Mandal, A.** (2020). A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101289. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101289>
- Alemu, A., Gabbiye, N., & Lemma, B.** (2020). Application of integrated local plant species and vesicular basalt rock for the treatment of chromium in tannery wastewater in a horizontal subsurface flow wetland system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103940. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103940>
- Aljawish, A., Chevalot, I., Jasniewski, J., Scher, J., & Muniglia, L.** (2015). Enzymatic synthesis of chitosan derivatives and their potential applications. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 112, 25-39. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.10.014>
- Almutairi, F. M., Williams, P. M., & Lovitt, R. W.** (2011). Polymer enhanced membrane filtration of metals: Retention of single and mixed species of metal ions based on adsorption isotherms. *Desalination and Water Treatment*, 28(1-3), 130-136. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1628>
- Alvarenga, E. S. de, Lima, C. F., & Denadai, Â. M. L.** (2004). Study of Aqueous Solution of Sodiumdodecylsulfate and Polyethyleneoxide 10000 by NMR NOESY. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 59(4-5), 291-294. <https://doi.org/10.1515/zna-2004-4-515>
- American Statistical Association** (2016). *American Statistical Association Releases Statement on Statistical Significance and P-Values*. <https://www.amstat.org/asa/files/pdfs/P-ValueStatement.pdf>
- Anderson, M. J., & Whitcomb, P. J.** (2017). *RSM simplified: Optimizing processes using response surface methods for design of experiments* (Second edition). Taylor & Francis.

- Anonim** (2020). *Deri ve Deri Mamulleri Sektörü* (s. 12). Ticaret Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü.
- Antony, N., Sherine, H. B., & Rajendran, S.** (2010). Inhibition and Biocide Actions of Sodium Dodecyl Sulfate-Zn²⁺ System for the Corrosion of Carbon Steel in Chloride Solution: *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(1), 1-14. <https://doi.org/10.4152/pea.201001001>
- APHA** (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.
- Aroua, M. K., Zuki, F. M., & Sulaiman, N. M.** (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 752-758. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.120>
- Ashenhurst, J.** (2016). Infrared Spectroscopy: A Quick Primer On Interpreting Spectra. *Master Organic Chemistry*. https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/
- Askari, F., Zandi, M., Shokrollahi, P., Tabatabaei, M., & Hajirasoliha, E.** (2019). Reduction in protein absorption on ophthalmic lenses by PEGDA bulk modification of silicone acrylate-based formulation. *Progress in Biomaterials*, 8, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s40204-019-00119-x>
- Ateş, E., Orhon, D., & Tünay, O.** (1997). Characterization of tannery wastewaters for pretreatment—Selected case studies. *Water Science and Technology*, 36(2-3). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00390-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00390-9)
- Aydinoğlu, S.** (2012). *The interaction mechanisms of gold(III) with the metal extractant PADA in water/micelle media and applications to gold(III) extraction* [Universita di Pisa Yurtdışı Enstitü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı (PhD thesis)]. 744979.
- Baharuddin, N. H., Nik Sulaiman, N. M., & Aroua, M. K.** (2014). Unmodified starch as water-soluble binding polymer for chromium ions removal via polymer enhanced ultrafiltration system. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 61. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-61>
- Baharuddin, N. H., Sulaiman, N. M. N., & Aroua, M. K.** (2015). Removal of heavy metal ions from mixed solutions via polymer-enhanced ultrafiltration using starch as a water-soluble biopolymer. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(2), 359-367. <https://doi.org/10.1002/ep.11995>
- Baker, R. W.** (2004). *Membrane technology and applications* (2nd ed.). McGraw-Hill.
- Bandara, P. C., Peña-Bahamonde, J., & Rodrigues, D. F.** (2020). Redox mechanisms of conversion of Cr(VI) to Cr(III) by graphene oxide-polymer composite. *Scientific Reports*, 10(1), Art. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65534-8>

- Bao, H., Li, L., Gan, L. H., & Zhang, H.** (2008). Interactions between Ionic Surfactants and Polysaccharides in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 41(23), 9406-9412. <https://doi.org/10.1021/ma801957v>
- Basaran, B., Ulaş, M., Bitlisli, B., & Aslan, A.** (2008). Distribution of Cr (III) and Cr (VI) in chrome tanned leather. *Indian Journal of Chemical Technology*, 15, 511-514.
- Bat-Amgalan, M., Khashbaatar, Z., Anak, D. E. V., Sari, M. N. M., Miyamoto, N., Kano, N., Kim, H.-J., & Yunden, G.** (2021). Adsorption of Cr(III) from an Aqueous Solution by Chitosan Beads Modified with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). *Journal of Environmental Protection*, 12(11), Art. 11. <https://doi.org/10.4236/jep.2021.1211055>
- Beolchini, F., Pagnanelli, F., De Michelis, I., & Vegliò, F.** (2007). Treatment of concentrated arsenic(V) solutions by micellar enhanced ultrafiltration with high molecular weight cut-off membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 116-121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.031>
- Bhattacharya, S.** (2021). *Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95835>
- Blkoor, S. O., Mohd Norddin, M. N. A., Ismail, I., Oseh, J. O., Agi, A., Gbadamosi, A. O., Okoli, N. O., Onyejekwe, I. M., & Risal, A. R.** (2022). Amphipathic anionic surfactant modified hydrophilic polyethylene glycol-nanosilica composite as effective viscosifier and filtration control agent for water-based drilling muds. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(4), 103741. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103741>
- Breig, S. J. M., & Luti, K. J. K.** (2021). Response surface methodology: A review on its applications and challenges in microbial cultures. *Materials Today: Proceedings*, 42, 2277-2284. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.316>
- Brito, F., Ascanio, J., Mateo, S., Hernández, C., Araujo, L., Gili, P., Martín-Zarza, P., Domínguez, S., & Mederos, A.** (1997). Equilibria of chromate(VI) species in acid medium and ab initio studies of these species. *Polyhedron*, 16(21), 3835-3846. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00128-9)
- Cabanillas, B., & Novak, N.** (2021). Allergy to COVID-19 vaccines: A current update. *Allergology International*, 70. <https://doi.org/10.1016/j.alit.2021.04.003>
- Cárdenas-González, J. F., & Acosta-Rodríguez, I.** (2010). Hexavalent Chromium Removal by a Paecilomyces sp. Fungal Strain Isolated from Environment. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010, e676243. <https://doi.org/10.1155/2010/676243>
- Cassano, A., Drioli, E., & Molinari, R.** (1997). Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes. *Desalination*, 113(2), 251-261. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00137-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00137-9)

- Cassano, A., Molinari, R., & Drioli, E.** (1999). Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane processes. *Water Science and Technology*, 40(4), 443-450. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00528-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00528-4)
- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., & Drioli, E.** (2001). Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review. *Journal of Membrane Science*, 181(1), 111-126. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00399-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00399-9)
- Chakraborty, S., Dasgupta, J., Farooq, U., Sikder, J., Drioli, E., & Curcio, S.** (2014). Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 456, 139-154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.016>
- Charmi, J., Nosrati, H., Amjad, J. M., Mohammadkhani, R., & Danafar, H.** (2019). Polyethylene glycol (PEG) decorated graphene oxide nanosheets for controlled release curcumin delivery. *Heliyon*, 5(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01466>
- Chen, M., Jafvert, C. T., Wu, Y., Cao, X., & Hankins, N. P.** (2020). Inorganic anion removal using micellar enhanced ultrafiltration (MEUF), modeling anion distribution and suggested improvements of MEUF: A review. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125413>
- Chiappisi, L., & Gradzielski, M.** (2015). Co-assembly in chitosan–surfactant mixtures: Thermodynamics, structures, interfacial properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 220, 92-107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.03.003>
- Chieng, B. W., Ibrahim, N., Yunus, W., & Hussein, M.** (2013). Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites. *Polymers*, 6, 93-104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>
- Chitosan—Wikipedia** (URL). < <https://en.wikipedia.org/wiki/Chitosan>>, Alındığı tarih: 27 Temmuz 2022
- Cooman, K., Gajardo, M., Nieto, J., Bornhardt, C., & Vidal, G.** (2003). Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. *Environmental Toxicology*, 18(1), 45-51. <https://doi.org/10.1002/tox.10094>
- Crini, G., Morin-Crini, N., Fatin-Rouge, N., Déon, S., & Fievet, P.** (2017). Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3826-S3839. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.020>
- Dai, S., & Tam, K. C.** (2001). Isothermal Titration Calorimetry Studies of Binding Interactions between Polyethylene Glycol and Ionic Surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(44), 10759-10763. <https://doi.org/10.1021/jp0110354>

- Das, A. K.** (2004). Micellar effect on the kinetics and mechanism of chromium(VI) oxidation of organic substrates. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(1), 81-99. <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.10.012>
- Das, A. K., Mondal, S. K., Kar, D., & Das, M.** (2001). Micellar Effect on Chromium(VI) Oxidation of D-Glucose in the Presence and Absence of Picolinic Acid in Aqueous Media: A Kinetic Study. *BioInorganic Reaction Mechanisms*, 3(1). <https://doi.org/10.1515/irm-2001-0107>
- Das, D., & Pal, A.** (2016). Adsorbilization phenomenon perceived in chitosan beads leading to a fast and enhanced malachite green removal. *Chemical Engineering Journal*, 290, 371-380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.062>
- Değirmencioğlu, A., & Yazgı, A.** (2006). *Tepki Yüzeyleri Metodolojisi "Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları"*. 5.
- Dilek, Ç.** (2001). Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, 105s, Ankara.
- Dominguez, A., Fernandez, A., Gonzalez, N., Iglesias, E., & Montenegro, L.** (1997). Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques. *Journal of Chemical Education*, 74(10), 1227. <https://doi.org/10.1021/ed074p1227>
- Dowlath, M. J. H., Karuppannan, S. K., Rajan, P., Mohamed Khalith, S. B., Rajadesingu, S., & Arunachalam, K. D.** (2021). Chapter Seven—Application of advanced technologies in managing wastes produced by leather industries—An approach toward zero waste technology. İçinde C. M. Hussain (Ed.), *Concepts of Advanced Zero Waste Tools* (ss. 143-179). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822183-9.00007-6>
- Du, X., Kishima, C., Zhang, H., Miyamoto, N., & Kano, N.** (2020). Removal of Chromium(VI) by Chitosan Beads Modified with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). *Applied Sciences*, 10(14), Art. 14. <https://doi.org/10.3390/app10144745>
- Durai, G., & Rajasimman, M.** (2011). Biological Treatment of Tannery Wastewater—A Review. *Journal of Environmental science and Technology*, 4, 1-17. <https://doi.org/10.3923/jest.2011.1.17>
- Dutta, P., Sen, S., Mukherjee, S., & Bhattacharyya, K.** (2002). Solvation dynamics of TNS in polymer (PEG)–surfactant (SDS) aggregate. *Chemical Physics Letters*, 359(1), 15-21. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00583-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00583-3)
- EIA** (2010). Technical EIA Guidance Manual for Tannery- Leathe/Skiny/Hide Processing Industry. (http://environmentclearance.nic.in/writereaddata/Form-1A/HomeLinks/TGM_Tannery_010910_NK.pdf)

- Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M., & Pizzichini, M.** (1997). Chromium(III) salts recovery process from tannery wastewaters. *Desalination*, 108(1), 183-191. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00026-X)
- Fahmy, U. A., Aldawsari, H. M., Badr-Eldin, S. M., Ahmed, O. A. A., Alhakamy, N. A., Alsulimani, H. H., Caraci, F., & Caruso, G.** (2020). The Encapsulation of Febuxostat into Emulsomes Strongly Enhances the Cytotoxic Potential of the Drug on HCT 116 Colon Cancer Cells. *Pharmaceutics*, 12(10), 956. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12100956>
- Fibre2fashion** (2014). *Turkish Leather Industry: Well Known for High Quality Leather*. (<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/7266/leather-industry-in-turkey>)
- Gaikwad, M. S., & Balomajumder, C.** (2017). Simultaneous rejection of fluoride and Cr(VI) from synthetic fluoride-Cr(VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models. *Journal of Molecular Liquids*, 234, 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.073>
- Gecol, H., Ergican, E., & Fuchs, A.** (2004). Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 105-119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.026>
- Ghosh, R., Sahu, A., & Pushpavanam, S.** (2019). Removal of trace hexavalent chromium from aqueous solutions by ion foam fractionation. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 589-598. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.105>
- Gokcek, O. B., & Uzal, N.** (2020). Arsenic removal by the micellar-enhanced ultrafiltration using response surface methodology. *Water Supply*, 20(2), 574-585. <https://doi.org/10.2166/ws.2019.188>
- Groggins, P. H.** (1980). Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2 (C. 2). *İnkılap ve Aka.* 1199s, İstanbul.
- Guo, W., Sun, Y. W., Luo, G. S., & Wang, Y. J.** (2005). Interaction of PEG with ionic surfactant SDS to form template for mesoporous material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(1), 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.013>
- Guo, X., Fei, G. T., Su, H., & De Zhang, L.** (2011). High-Performance and Reproducible Polyaniline Nanowire/Tubes for Removal of Cr(VI) in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 1608-1613. <https://doi.org/10.1021/jp1091653>
- Guthrie, W. F.** (2020). *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods (NIST Handbook 151)* [Data set]. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/M32189>

- Gürel, B.** (2018). Yeni bir ürün: Tavuk rulo üretiminin yanıt yüzey yöntemiyle (RSM) optimizasyonu. *Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 131s, Manisa.
- Halabalová, V., & Šimek, L.** (2006). A Study of the Interaction between Chitosan and Poly(Ethylene Glycol) by Viscosity Method. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 11(3), 185-195. <https://doi.org/10.1080/10236660600658336>
- Hamza, M. F., Hamad, D. M., Hamad, N. A., Abdel-Rahman, A. A.-H., Fouda, A., Wei, Y., Guibal, E., & El-Etrawy, A.-A. S.** (2022). Functionalization of magnetic chitosan microparticles for high-performance removal of chromate from aqueous solutions and tannery effluent. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131775. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131775>
- Hassan, R. M., Ibrahim, S. M., Sayed, S. A., & Zaafarany, I. A.** (2020). Promising Biocompatible, Biodegradable, and Inert Polymers for Purification of Wastewater by Simultaneous Removal of Carcinogenic Cr(VI) and Present Toxic Heavy Metal Cations: Reduction of Chromium(VI) by Poly(ethylene glycol) in Aqueous Perchlorate Solutions. *ACS Omega*, 5(9), 4424-4432. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03485>
- Hassani Najafabadi, A., Abdouss, M., & Faghihi, S.** (2014). Synthesis and evaluation of PEG-O-chitosan nanoparticles for delivery of poor water soluble drugs: Ibuprofen. *Materials Science and Engineering: C*, 41, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.035>
- Hauber, C.** (2000). *Formation, Prevention & Determination Of Cr(VI) In Leather: A short overview of recent publications*. 8.
- Heydari, N., Asgari, M., Shojai Kaveh, N., & Fakhroueian, Z.** (2019). Novel application of PEG/SDS interaction as a wettability modifier of hydrophobic carbonate surfaces. *Petroleum Science*, 16(2), 318-327. <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0260-z>
- Huang, Y., & Feng, X.** (2019). Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 586, 53-83. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.037>
- IETEG** (2005). *Chromium(VI) Handbook* (J. Guertin, J. A. Jacobs, & C. P. Avakian, Ed.), 761s, CRC Press.
- IR Spectrum Table** (URL). <<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>>, Alındığı tarih 03 Aralık 2022
- Ismael, M. N. M., El Nemr, A., El Ashry, E. S. H., & Abdel Hamid, H.** (2020). Removal of Hexavalent Chromium by Cross-Linking Chitosan and N,N'-Methylene Bis-Acrylamide. *Environmental Processes*, 7(3), 911-930. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00447-2>

- İslamoğlu, S.** (2002). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by means of hybrid precipitation and polymer enhanced ultrafiltration. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 174s, Ankara.
- Jakobsen, M.** (2016). *Vegetable Tanned Leather—Process, Benefits, and Why It Matters*. Heddels. <https://www.heddels.com/2016/12/vegetable-tanned-leather-how-its-made-benefits-and-importance/>
- Jassal, P. S., Raut, V. P., & Anand, N.** (2010). Removal of chromium (VI) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 76(1), 1-6. Scopus.
- Jo, J. H., Shin, S. S., Jeon, S., Park, S.-J., Park, H., Park, Y.-I., & Lee, J.-H.** (2022). Star polymer-assembled adsorptive membranes for effective Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, 449, 137883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137883>
- Johnston, C. P., & Chrysochoou, M.** (2012). Investigation of Chromate Coordination on Ferrihydrite by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy and Theoretical Frequency Calculations. *Environmental Science & Technology*, 46(11), 5851-5858. <https://doi.org/10.1021/es300660r>
- Juang, R.-S., & Chiou, C.-H.** (2000). Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers. *Journal of Membrane Science*, 177(1), 207-214. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00464-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00464-6)
- Juang, R.-S., & Shiau, R.-C.** (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, 165(2), 159-167. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00235-5)
- Juang, R.-S., Xu, Y.-Y., & Chen, C.-L.** (2003). Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 218(1), 257-267. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00183-2)
- Kabiraz, M. K., Jahan, I. A., Masum, S. Md., Islam, Md. M., Hassan, S. M. M., Saha, B., & Nur, H. P.** (2016). Effective Removal of Chromium (VI) Ions from Tannery Effluent using Chitosan-Alumina Composite. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 10(3): 1-12. IRJPAC.21856. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2016/21856>
- Kahraman, N.** (2012). Sulu çözeltilerden krom (VI) gideriminde beyaz çürükçül fungus *Lentinus concinnus* kullanımı. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 86s, Ankara.
- Kaminski, W., Tomczak, E., & Jaros, K.** (2008). Interactions of metal ions sorbed on chitosan beads. *Desalination*, 218(1), 281-286. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.023>
- Khairuddin, Pramono, E., Utomo, S. B., Wulandari, V., Zahrotul W, A., & Clegg, F.** (2016). FTIR studies on the effect of concentration of polyethylene glycol

on polymerization of Shellac. *Journal of Physics: Conference Series*, 776, 012053. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012053>

- Kongjao, S., Damronglerd, S., & Hunsom, M.** (2008). Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 703-709. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0115-1>
- Kousalya, G. N., Rajiv Gandhi, M., & Meenakshi, S.** (2010). Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47(2), 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.03.010>
- Köker, B.** (2016). Metal İşleme Endüstriyel Atıksularının Arıtılmasında Membran Proseslerin Kullanılabilirliği. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Endüstri Çevre Mühendisliği ABD (Yüksek Lisans Tezi)*, 76s, Sivas.
- Kumar, M. N. V. R.** (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1-27. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9)
- Laaraibi, A., Moughaoui, F., Damiri, F., Ouaket, A., Charhouf, I., Hamdouch, S., Jaafari, A., Abdelmjid, A., Knouzi, N., Bennamara, A., & Berrada, M.** (2018). *Chitosan-Clay Based (CS-NaBNT) Biodegradable Nanocomposite Films for Potential Utility in Food and Environment*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76498>
- Leather International** (2001). How to avoid Cr (VI) formation in leathers? <https://www.leathermag.com/features/featurehow-to-avoid-cr-vi-formation-in-leathers/>
- Li, S., Wang, X., Guo, Y., Hu, J., Lin, S., Tu, Y., Chen, L., Ni, Y., & Huang, L.** (2022). Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification: A review. *Journal of Cleaner Production*, 333, 130171. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130171>
- Li, Z., Li, T., An, L., Fu, P., Gao, C., & Zhang, Z.** (2016). Highly efficient chromium(VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite. *Carbohydrate Polymers*, 137, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.059>
- Liang, J., Huang, X., Yan, J., Li, Y., Zhao, Z., Liu, Y., Ye, J., & Wei, Y.** (2021). A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. *Science of The Total Environment*, 774, 145762. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145762>
- Lin, C., Luo, W., Luo, T., Zhou, Q., Li, H., & Jing, L.** (2018). A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism. *Journal of Cleaner Production*, 196, 626-634. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.279>

- Liu, J., Huang, K., Xie, K., Yang, Y., & Liu, H.** (2016). An ecological new approach for treating Cr(VI)-containing industrial wastewater: Photochemical reduction. *Water Research*, 93, 187-194. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.025>
- Liu, X.** (2021). IR Spectrum and Characteristic Absorption Bands. <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/chapter/6-3-ir-spectrum-and-characteristic-absorption-bands/>
- Lofrano, G., Meric, S., Inglese, M., Nikolau, A., & Belgiorno, V.** (2010). Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: Synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Desalination and Water Treatment*, 23(1-3), 173-180. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1991>
- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., & Orhon, D.** (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 461-462, 265-281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>
- Luján-Facundo, M. J., Mendoza-Roca, J. A., Soler-Cabezas, J. L., Bes-Piá, A., Vincent-Vela, M. C., & Pastor-Alcañiz, L.** (2019). Use of the osmotic membrane bioreactor for the management of tannery wastewater using absorption liquid waste as draw solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 131, 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.024>
- Luo, Y., & Wang, Q.** (2014). Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 353-367. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.017>
- Malhotra, M., Tomaro-Duchesneau, C., Saha, S., Kahouli, I., & Prakash, S.** (2013). Development and characterization of chitosan-PEG-TAT nanoparticles for the intracellular delivery of siRNA. *International journal of nanomedicine*, 8, 2041-2052. <https://doi.org/10.2147/IJN.S43683>
- Malik, S., Mondal, M. H., Ghosh, A., De, S., Mahali, K., Bhattacharyya, S. S., & Saha, B.** (2016). Combination of Sodium Dodecylsulfate and 2,2'-Bipyridine for Hundred Fold Rate Enhancement of Chromium(VI) Oxidation of Malonic Acid at Room Temperature: A Greener Approach. *Journal of Solution Chemistry*, 45(7), 1043-1060. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0494-6>
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., & Datta, S.** (2010). Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 204-211. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.014>
- Mann, B. R., & McMillan, M. M.** (2017). The Chemistry of the Leather Industry. *New Zealand Institute of Chemistry*. <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/5C.pdf>
- Markiewicz, B., Komorowicz, I., Sajnog, A., Belter, M., & Baralkiewicz, D.** (2015). Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS -

Technique establishing metrological traceability: A review since 2000. *Talanta*, 132C, 814-828. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.002>

Mayerhöfer, T. (2021). Wave optics in Infrared Spectroscopy. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14293.55520/1>

McLeod, S. A. (2019). What a p-value tells you about statistical significance. (<https://www.simplypsychology.org/p-value.html>). Erişim tarihi: 05.04.2022.

Mella, B., Glanert, A. C., & Gutterres, M. (2015). Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.007>

Mert, B. K. (2009). Deri Sanayi Atıksularından Membran Teknolojisi İle Cr (III) Geri Kazanımının Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 196s, Bursa.

Minitab Blog (2013). Multiple Regression Analysis: Use Adjusted R-Squared and Predicted R-Squared to Include the Correct Number of Variables. (<https://blog.minitab.com/en/adventures-in-statistics-2/multiple-regression-analysis-use-adjusted-r-squared-and-predicted-r-squared-to-include-the-correct-number-of-variables>) Erişim tarihi 13.06.2022.

Minitab Blog (2014). How to Interpret a Regression Model with Low R-squared and Low P values. (<https://blog.minitab.com/en/adventures-in-statistics-2/how-to-interpret-a-regression-model-with-low-r-squared-and-low-p-values>) Erişim tarihi 12.06.2022.

Mishima, K., Du, X., Sekiguchi, S., & Kano, N. (2017). Experimental and Theoretical Studies on the Adsorption and Desorption Mechanisms of Chromate Ions on Cross-Linked Chitosan. *Journal of Functional Biomaterials*, 8, 51. <https://doi.org/10.3390/jfb8040051>

Mitsionis, A. I., & Vaimakis, T. C. (2012). Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods. *Chemical Physics Letters*, 547, 110-113. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.059>

Módenes, A. N., Espinoza-Quñones, F. R., Borba, F. H., & Manenti, D. R. (2012). Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical Engineering Journal*, 197, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.015>

Mohammed, K., & Sahu, O. (2019). Recovery of chromium from tannery industry waste water by membrane separation technology: Health and engineering aspects. *Scientific African*, 4, e00096. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00096>

Moradi, M., & Moussavi, G. (2019). Enhanced treatment of tannery wastewater using the electrocoagulation process combined with UVC/VUV photoreactor:

Parametric and mechanistic evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1038-1046. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.069>

Mulder, M. (1996). *Basic principles of membrane technology* (2nd ed). Kluwer Academic.

Müslehiddinoğlu, J. (1997). Application of polymer enhanced ultrafiltration to multicomponent systems. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 109s, Ankara.

Najid, N., Hakizimana, J. N., Kouzbou, S., Gourich, B., Ruiz-García, A., Vial, C., Stiriba, Y., & Semiat, R. (2022). Fouling control and modeling in reverse osmosis for seawater desalination: A review. *Computers & Chemical Engineering*, 162, 107794. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107794>

Nigam, M., Rajoriya, S., Rani Singh, S., & Kumar, P. (2019). Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103188. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103188>

Nilsen-Nygaard, J., Strand, S., Varum, K., Draget, K., & Nordgard, C. (2015). Chitosan: Gels and Interfacial Properties. *Polymers*, 7, 552-579. <https://doi.org/10.3390/polym7030552>

Niraula, T. P., Bhattarai, A., & Chatterjee, S. K. (2014). Sodium dodecylsulphate: A very useful Surfactant for Scientific Investigations. *Journal of Knowledge-based Innovation in China* 2(1), 4.

Obotey Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10(5), 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>

Olation (2022). <<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Olation&oldid=1118576732>> Erişim tarihi: 27.10.2022.

Omoloso, O., Wise, W. R., Mortimer, K., & Jraisat, L. (2020). Corporate Sustainability Disclosure: A Leather Industry Perspective. *Emerging Science Journal*, 4(1), 44-51. <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01209>

Onesippe, C., & Lagerge, S. (2008). Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1), 100-108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.10.002>

Onésippe, C., & Lagerge, S. (2008). Studies of the association of chitosan and alkylated chitosan with oppositely charged sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(2), 201-206. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.054>

- Onur, Y., Hasan, O., Mete, M. M., Huseyin, K., Gokhan, Z., Deniz, K., & Urana, D.** (2018). Investigating Process Water Properties from Different Leather Industry Zones Of Turkey. *Annals of The University of Oradea Fascicle of Textiles, Leatherwork*, 19, 155-160.
- Pal, M., Malhotra, M., Mandal, M. K., Paine, T. K., & Pal, P.** (2020). Recycling of wastewater from tannery industry through membrane-integrated hybrid treatment using a novel graphene oxide nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101324. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101324>
- Palacio, D. A., Vásquez, V., & Rivas, B. L.** (2021). Chromate ion removal by water-soluble functionalized chitosan. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(7), 2690-2699. <https://doi.org/10.1002/pat.5170>
- Pandey, S., & Mishra, S. B.** (2011). Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(2), 509-520. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.031>
- Pardo-Castaño, C., & Bolaños, G.** (2019). Solubility of chitosan in aqueous acetic acid and pressurized carbon dioxide-water: Experimental equilibrium and solubilization kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 151, 63-74. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.05.007>
- Pereira, L. M. S., Milan, T. M., & Tapia-Blácido, D. R.** (2021). Using Response Surface Methodology (RSM) to optimize 2G bioethanol production: A review. *Biomass and Bioenergy*, 151, 106166. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106166>
- Pi, S.-Y., Wang, Y., Pu, C., Mao, X., Liu, G.-L., Wu, H.-M., & Liu, H.** (2021). Cr(VI) reduction coupled with Cr(III) adsorption/ precipitation for Cr(VI) removal at near neutral pHs by polyaniline nanowires-coated polypropylene filters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.019>
- Pirgaloğlu, S.** (2015). Methods for arsenic removal from aqueous solutions. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), 160s, Ankara.
- Rahman, M., Ali, Y., Saha, I., Raihan, M. A., Moniruzzaman, M., Alam, D.-Md. J., Deb, A., & Khan, M.** (2017). Date palm fiber as a potential as a potential low-cost adsorbent to uptake chromium (VI) from industrial wastewater. *Desalination and water treatment*, 88, 169-178. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21402>
- Ram, B., Bajpai, P. K., & Parwana, H. K.** (1999). Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated-sludge system. *Process Biochemistry*, 35(3), 255-265. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00062-X)
- Ramachandran, R., & Kennedy, G. J.** (1991). NMR investigation of the PEO-SDS aggregate. *Colloids and Surfaces*, 54, 261-266. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(91\)80065-V](https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80065-V)

- Rao, J. R., Thanikaivelan, P., Sreeram, K. J., & Nair, B. U.** (2002). Green Route for the Utilization of Chrome Shavings (Chromium-Containing Solid Waste) in Tanning Industry. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1372-1376. <https://doi.org/10.1021/es015635s>
- Rasmussen, H. Ø., Wollenberg, D. T. W., Wang, H., Andersen, K. K., Oliveira, C. L. P., Jørgensen, C. I., Jørgensen, T. J. D., Otzen, D. E., & Pedersen, J. S.** (2022). The changing face of SDS denaturation: Complexes of *Thermomyces lanuginosus* lipase with SDS at pH 4.0, 6.0 and 8.0. *Journal of Colloid and Interface Science*, 614, 214-232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.188>
- Reddy Polu, A., & Kumar, R.** (2011). Impedance Spectroscopy and FTIR Studies of PEG - Based Polymer Electrolytes. *E-Journal of Chemistry*, 8(1), 347-353. <https://doi.org/10.1155/2011/628790>
- Ren, X., & Zhang, Y.** (2020). Switching Pickering emulsion stabilized by Chitosan-SDS complexes through ion competition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587, 124316. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124316>
- Reyes-Romero, B., Gutiérrez-López, A. N., Hernández-Altamirano, R., Mena-Cervantes, V. Y., Ruiz-Baca, E., Neri-Torres, E. E., Chairez, I., García-Solares, S. M., & Vazquez-Arenas, J.** (2021). Removal of concentrated Cr(III) from real tannery wastewater using abiotic and anaerobic processes with native microbial consortia. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104626. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104626>
- Ribeiro, D., Yuan, S., & Morelli, M.** (2012). Effect of Chemically Treated Leather Shaving Addition on Characteristics and Microstructure of OPC Mortars. *Materials Research*, 15, 136-143. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000006>
- Rinaudo, M.** (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rinaudo, M., Desbrières, J., Le Dung, P., Thuy Binh, P., & Dong, N. T.** (2001). NMR investigation of chitosan derivatives formed by the reaction of chitosan with levulinic acid. *Carbohydrate Polymers*, 46(4), 339-348. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00333-7)
- Rinaudo, M., Pavlov, G., & Desbrières, J.** (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40(25), 7029-7032. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00056-7)
- Rollinson, C. L.** (1973). The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten (J. C. B. Balar JR, H. J. Emelfius, S. R. Nyholm, & A. F. Trotman-Dickenson, Ed.). *Pergamon Press*, 173p.

- Safran, E.** (2017). Atıksulardan cr(VI) gideriminde termofil mikroalg ve siyanobakterilerin kullanımı. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 59s, Ankara.
- Saha, P., Pyne, D. K., Ghosh, S., Banerjee, S., Das, S., Ghosh, S., Dutta, P., & Halder, A.** (2017). Effect of an anionic surfactant (SDS) on the photoluminescence of graphene oxide (GO) in acidic and alkaline medium. *RSC Advances*, 8(1), 584-595. <https://doi.org/10.1039/C7RA12024A>
- Saleh, E. M., Hamdy, G. M., & Hassan, R. E.** (2022). Neuroprotective effect of sodium alginate against chromium-induced brain damage in rats. *PLOS ONE*, 17(4), e0266898. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0266898>
- Samaele, N., Amornpitoksuk, P., & Suwanboon, S.** (2010). Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method. *Powder Technology*, 203(2), 243-247. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.014>
- Sánchez, J., Espinosa, C., Pooch, F., Tenhu, H., Pizarro, G. del C., & Oyarzún, D. P.** (2018). Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) for removing chromium (VI) through polymer-enhanced ultrafiltration technique. *Reactive and Functional Polymers*, 127, 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.002>
- Saravanabhavan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J. R., Nair, B. U., & Ramasami, T.** (2004). Natural Leathers from Natural Materials: Progressing toward a New Arena in Leather Processing. *Environmental Science & Technology*, 38(3), 871-879. <https://doi.org/10.1021/es034554o>
- Sayid, D.** (2018). Polivinil alkol ve karbon nanotüp ile modifiye edilen kitosan kullanılarak atık sulardan CR(VI) giderimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 83s, İstanbul.
- Shameli, K., Bin Ahmad, M., Jazayeri, S. D., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P., Jahangirian, H., Mahdavi, M., & Abdollahi, Y.** (2012). Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(6), 6639-6650. <https://doi.org/10.3390/ijms13066639>
- Sharaf, S. A. A., Gasmaleed, G. A., & Musa, A. E.** (2013a). Extraction of Chromium Six from Chrome Shavings. *Journal Of Forest Products & Industries*, 2(2), 21-26.
- Sharaf, S. A. A., Gasmaleed, G. A., & Musa, A. E.** (2013b). Reduction of Hexavalent Chromium from Chrome Shavings. *International Journal of Advance Industrial Engineering*, 1(1), 24-27.
- Sharma, G., Naushad, Mu., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, A., Khan, M. R., Kalia, S., Shweta, Bala, M., & Sharma, A.** (2017). Fabrication and characterization of chitosan-crosslinked-poly(alginic acid) nanohydrogel for adsorptive removal of Cr(VI) metal ion from aqueous medium. *International Journal of*

- Shen, L. C., Wu, J., Singh, S., & Hankins, N. P.** (2017). Removal of metallic anions from dilute aqueous solutions by polymer–surfactant aggregates. *Desalination*, 406, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.028>
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., & Joshi, M. K.** (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L.** (2015). Spectrometric identification of organic compounds (Eighth edition). Wiley, 455p, NJ.
- Singh, M., Agarwal, A., Gopal, R., Swarnkar, R., & Kotnala, R. K.** (2011). Dumbbell shaped nickel nanocrystals synthesized by a laser induced fragmentation method. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 11074-11079. <https://doi.org/10.1039/C1JM12320C>
- Sreeram, K. J., Raghava Rao, J., Sundaram, R., Unni Nair, B., & Ramasami, T.** (2000). Semi-continuous recovery of chromium from waste water. *Green Chemistry*, 2(1), 37-41. <https://doi.org/10.1039/A908916K>
- Sriratana, S., Scamehorn, J. F., Chavadej, S., Saiwan, C., Haller, K. J., Christian, S. D., & Tucker, E. E.** (1996). Use of Poly electrolyte-Enhanced Ultra filtration to Remove Chromate from Water. *Separation Science and Technology*, 31(18), 2493-2504. <https://doi.org/10.1080/01496399608001061>
- Staszak, K., Konopczyńska, B., & Prochaska, K.** (2012). Micellar Enhanced Ultrafiltration as a Method of Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology*, 47(6), 802-810. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.644613>
- STAT 501** (URL). 4.6—Normal Probability Plot of Residuals [Online Kurs]. PennState: Statistics Online Courses., (<https://online.stat.psu.edu/stat501/lesson/4/4.6>) Alındığı tarih: 13 Ekim 2021
- Stat-Ease v11 Tutorials** (URL). Stat-Ease » v11 » General Sequence of Analysis » Diagnostics » Box-Cox Plot. (<https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/box-cox-plot/#box-cox-plot>) Alındığı tarih: 14 Ekim 2021
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği** (2004). Resmî Gazete Sayısı: 25687. (<https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>) Alındığı tarih: 22.01.2023
- Sudhakar, Y. N., Selvakumar, M., & Bhat, D. K.** (2018). Chapter 2—Methods of Preparation of Biopolymer Electrolytes. İçinde Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, & D. K. Bhat (Ed.), *Biopolymer Electrolytes* (ss. 35-52). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813447-4.00002-9>

- Sunintaboon, P., Pumduang, K., Vongsetskul, T., Pittayanurak, P., Anantachoke, N., Tuchinda, P., & Durand, A.** (2012). One-step preparation of chitosan/sodium dodecyl sulfate-stabilized oil-in-water emulsion of Zingiber cassumunar Roxb. Oil extract. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.07.031>
- Şen, S.** (2022). Ağır metal biyoremediasyonunda termofil C. aponinumsiyabakterisinin kullanım potansiyelinin araştırılması. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 55s, Ankara.
- Şirin, E.** (2017). R Kare ve Düzeltilmiş R Kare—Veri Bilimi Okulu—Veri Bilimi Okulu. <<https://www.veribilimiokulu.com/r-kare-ve-duzeltilmis-r-kare/>> Alındığı tarih: 11.07.2022
- Tanjung, F., Husseinsyah, S., & Kamarudin, H.** (2013). Effect of sodium dodecyl sulfate on mechanical and thermal properties of polypropylene/chitosan composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26, 878-892. <https://doi.org/10.1177/0892705711430430>
- Taş, D.** (2006). Misel destekli ultrafiltrasyon yöntemi ile Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının seçimli olarak ayrılması. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), 149s, Ankara.
- Taşer, R.** (2013). Sulu çözümlerden ve metal endüstrisi atık suyundan kurşun ve krom (VI) giderimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Doktora Tezi), 114s, Eskişehir.
- Taylor, D. J. F., Thomas, R. K., & Penfold, J.** (2007). Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 132(2), 69-110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.002>
- The Leather Industry—An Overview of Fascinating Facts.** (URL). <<https://www.libertyleathergoods.com/leather-industry/>> Alınma Tarihi: 26 Haziran 2021
- Tünay, O., Kabdashı, I., Orhon, D., & Ateş, E.** (1995). Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey. *Water Science and Technology*, 32(12). [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00132-1](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00132-1)
- Tyagi, G., Seddon, D., Khodaparast, S., Sharratt, W. N., Robles, E. S. J., & Cabral, J. T.** (2021). Tensiometry and FTIR study of the synergy in mixed SDS:DDAO surfactant solutions at varying pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 618, 126414. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126414>
- Ümmetoğlu, D.** (2021). Sentetik iyon değiştirici reçineler kullanılarak sulu çözümlerden bazı boyar maddeler ve Cr (VI) giderimi. *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 102s, Konya.

- Verbych, S., Bryk, M., & Zaichenko, M.** (2006). Water treatment by enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 198(1), 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.029>
- Vilardi, G., Di Palma, L., & Verdone, N.** (2018). On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 109-122. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.011>
- Wang, D. K., Varanasi, S., Fredericks, P. M., Hill, D. J. T., Symons, A. L., Whittaker, A. K., & Rasoul, F.** (2013). FT-IR characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(24), 5163-5176. <https://doi.org/10.1002/pola.26930>
- Wang, S., Zhong, D., Xu, Y., & Zhong, N.** (2022). Removal of hexavalent chromium from simulated wastewater by Polyethylene glycol modified D201 resin supported nanoscale zero-valent iron [Preprint]. In Review. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1913716/v1>
- Wu, H., Wei, W., Xu, C., Meng, Y., Bai, W., Yang, W., & Lin, A.** (2020). Polyethylene glycol-stabilized nano zero-valent iron supported by biochar for highly efficient removal of Cr(VI). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188, 109902. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109902>
- Xuan Du, D., & Xuan Vuong, B.** (2019). Study on Preparation of Water-Soluble Chitosan with Varying Molecular Weights and Its Antioxidant Activity. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, e8781013. <https://doi.org/10.1155/2019/8781013>
- Yaqub, M., & Lee, S. H.** (2020). Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of mercury-contaminated wastewater: Experimental and artificial neural network modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101046. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101046>
- Yazıcı, C., & Şahin, D.** (2021). Krom. *Evrım Ağacı*. <<https://evrimagaci.org/krom-9849>> Alınma Tarihi: 28.06.2021
- Yenici, G.** (2012). Ph'a Duyarlı Kitosan Jellerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 96s, İstanbul.
- Yu, Y. H., An, L., Bae, J. H., Heo, J. W., Chen, J., Jeong, H., & Kim, Y. S.** (2021). A Novel Biosorbent From Hardwood Cellulose Nanofibrils Grafted With Poly(m-Aminobenzene Sulfonate) for Adsorption of Cr(VI). *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fbioe.2021.682070>
- Zeng, J., Guo, Q., Ou-Yang, Z., Zhou, H., & Chen, H.** (2014). Chromium(VI) removal from aqueous solutions by polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration with polyquaternium. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9(2), 248-255. <https://doi.org/10.1002/apj.1764>

Zhang, S., Shi, Q., Korfiatis, G., Christodoulatos, C., Wang, H., & Meng, X. (2020). Chromate removal by electrospun PVA/PEI nanofibers: Adsorption, reduction, and effects of co-existing ions. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124179>

Zhang, Z., Zeng, G., Huang, J., Fang, Y., Xu, K., Qu, Y., Yang, C., & Li, J. (2009). Removal of zinc ions from aqueous solution using micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations. <https://doi.org/10.4314/WSA.V33I1.48787>

