

Biyonanokompozit Malzemelerin Sentezi ve Adsorpsiyon İşleminde Kullanılması

Ceren Bayar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Synthesis of Bionanocomposite Materials and Their Usage in Adsorption Process

Ceren Bayar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2021

Biyonanokompozit Malzemelerin Sentezi ve Adsorpsiyon İşleminde Kullanılması

Ceren Bayar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatma Tümsek

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Fatma TÜMSEK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Biyonanokompozit Malzemelerin Sentezi ve Adsorpsiyon İşleminde Kullanılması” başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kuralların uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 09/07/2021

Ceren BAYAR

İmza

ÖZET

Atık su sorunu endüstriyel işlemler ile birlikte artış göstermektedir. Bu sorunun çözümü için her geçen gün yeni atık su giderim yöntemleri geliştirilmektedir. Bu alanda en çok kullanılan yöntem olan adsorpsiyon işlemi yeni nesil adsorbanlar olan biyonanokompozitlerle birlikte gerçekleştirildiğinde daha verimli hale gelmektedir. Bu çalışmada mantardan ve karides kabuğundan kitosan elde edildikten sonra bentonit kili ile birleştirilerek mantardan kitosan/kil biyonanokompoziti (MK/KB), kitosan elde edildikten sonra bentonit kili ile birleştirilerek ise karides kabuğundan kitosan/kil biyonanokompoziti (KK/KB) sentezlenmiştir. Ardından bu iki biyonanokompozit boya çözeltilisindeki boyar maddenin (Reaktif Mavi 221) adsorpsiyon işlemi ile giderilmesi çalışmalarında kullanılmıştır. Sentezlenen kitosanların deasetilasyon dereceleri belirlenmiştir. Ayrıca kitosan, bentonit ve biyonanokompozit örneklerinin azot adsorpsiyonu, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde derişim, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Başlangıç derişimi arttıkça adsorplanan miktarın da arttığı gözlenmiştir. MK/KB için adsorpsiyon en iyi giderim pH 3,85 değerinde gerçekleşirken KK/KB için pH 2,25 değerinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi MK/KB için yaklaşık 24 saat iken KK/KB için yaklaşık 1 saattir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci derece kinetik modelle ifade edilebildiği bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin olmadığı görülmüştür. MK/KB ve KK/KB için Langmuir izoterminin deneysel verilere daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi MK/KB için 25°C’de 117,46 mg/g, KK/KB için 25°C’de 206,45 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki biyonanokompozitin atık su arıtımı konusunda başarılı sonuç verdiği, farklı kitosan kaynaklarından elde edilen bu adsorbanların birbirleri yerine kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır. Laboratuvar ortamında düşük maliyet ile oluşturulan bu biyoyumlu, etkili, sürdürülebilir adsorbanların ilerideki çalışmalarda da geliştirilerek kullanılabileceği yorumu yapılabilir.

Anahtar Kelimeler: Biyonanokompozit, Mantar, Karides Kabuğu, Kitosan, Kil, Atık su, Adsorpsiyon

SUMMARY

The problem of wastewater keeps increasing with the industrial processes. There are emerging technologies to be used as a solution to this problem. Adsorption process which is one of the mostly used method in this subject evolves into a more efficient state as it is used with the new generation bionanocomposite adsorbents. In this thesis study, first chitosan from the mushroom and shrimp shells were synthesized. Then, mushroom based chitosan/clay bionanocomposite (MC/CB) and shrimp shell based chitosan/clay bionanocomposite (SC/CB) were obtained. Then, these two bionanocomposites were used to remove the dye from the dye solution (Reactive Blue 221) by adsorption process. The deacetylation degree of MC and SC were found. In addition, nitrogen adsorption, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were used to characterize chitosan, bentonite and bionanocomposite samples. The effects of parameters such as concentration, pH, temperature, amount of adsorbent and contact time in adsorption processes were investigated. The effects of parameters such as concentration, pH, temperature, amount of adsorbent and contact time in adsorption processes were investigated. It was observed that the adsorbed amount increased as the initial concentration increased. For MC/CB, the best adsorption removal occurred at pH 3,85, while for CC/CB it was at pH 2,25. The time for adsorption to reach equilibrium is about 24 hours for MC/CB, while it is about 1 hour for CC/CB. It has been found that the adsorption kinetics can be expressed by a pseudo second-order kinetic model. It was observed that the temperature had no effect on the adsorption. Langmuir isotherm for MC/CB and CC/CB was determined to be more suitable for experimental data. The maximum adsorption capacity calculated according to the Langmuir isotherm model was 117,46 mg/g at 25°C for MC/CB and 206,45 mg/g at 25°C for CC/CB. It was concluded that both bionanocomposites gave successful results in wastewater treatment, and these adsorbents obtained from different chitosan sources can be used instead of each other. It can be interpreted that these biocompatible, effective and sustainable adsorbents, which are synthesized at low cost in the laboratory environment, can be developed and used in future studies.

Keywords: Bionanocomposite, Mushroom, Shrimp Shell, Chitosan, Clay, Wastewater, Adsorption

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.BİYONANOKOMPOZİT	3
2.1.Biyopolimer Bileşen	4
2.1.1.Nişasta	4
2.1.2.Selüloz	4
2.1.3.Aljinat	5
2.1.4.Ksantan sakızı	5
2.1.5.Kitosan	5
2.2.İnorganik Bileşen: Kil	7
2.2.1.Kaolin	9
2.2.2.İllinit	9
2.2.3. Montmorillonit	9
2.2.4. Bentonit	9
2.3.Biyonanokompozit Oluşturma Yöntemleri	10
2.3.1. Pultrüzyon	10
2.3.2. Filament sarma	11
2.3.3. Elektrospinnig	11
2.3.4. Sıkıştırarak kalıplama	11
2.3.5. Çözelti kalıplama	11
3.ATIK SU: KİRLETİCİLER	13
3.1.Metal İyonları	13
3.2.Bisfenol A	13
3.3.Pestisitler	14

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.4.Boyalar.....	14
4.ADSORPSİYON	17
4.1.Adsorpsiyon Türleri.....	18
4.1.1.Fiziksel adsorpsiyon.....	18
4.1.2.Kimyasal adsorpsiyon	19
4.1.3.İyonik adsorpsiyon	20
4.2.Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Faktörler.....	20
4.2.1.Adsorban özellikleri	20
4.2.2.pH.....	21
4.2.3.Sıcaklık.....	21
4.2.4.Çalkalama hızı.....	21
4.3.Adsorbanlar ve Özellikleri.....	21
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
6. MATERYAL VE YÖNTEM	28
6.1.Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	28
6.2.Çalışmada İzlenen Yöntemler.....	28
6.2.1. Mantardan kitosan eldesi (MK).....	29
6.2.2. Mantardan kitosan/kil biyonanokompozit eldesi (MK/KB).....	29
6.2.3. Karides kabuğundan kitosan eldesi (KK).....	31
6.2.4. Karides kabuğundan kitosan/kil biyonanokompozit eldesi (KK/KB).....	31
6.3.Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
6.3.1. Derişim deneyleri	33
6.3.2. pH deneyleri	33
6.3.3. Sıcaklık deneyleri	33
6.3.4. Adsorban miktarı deneyleri.....	36
6.3.5. Temas süresi deneyleri	36
6.3.6. Adsorpsiyon deney sonuçlarının hesaplanması.....	38
6.4. Deasetilasyon Derecesi Bulma	39
6.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	39
6.5.1.N ₂ adsorpsiyonu	39

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	40
6.5.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve EDS Analizi ...	40
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
7.1. Deasetilasyon Derecesi	41
7.2. Mantardan Kitosan/Kil Biyonanokompozit Adsorpsiyon Çalışmaları.....	43
7.2.1. Derişim etkisi	43
7.2.2. pH etkisi	44
7.2.3. Sıcaklık etkisi	46
7.2.4. Adsorban miktarının etkisi	49
7.2.5. Temas süresi etkisi	51
7.3. Karides Kabuğundan Kitosan/Kil Biyonanokompozit Adsorpsiyon Çalışmaları	53
7.3.1. Derişim etkisi	53
7.3.2. pH etkisi	55
7.3.3. Sıcaklık etkisi	56
7.3.4. Adsorban miktarının etkisi	60
7.3.5. Temas süresi etkisi	61
7.4. Karakterizasyon Çalışması Sonuçları	63
7.4.1. N ₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özellikleri belirlenmesi.....	63
7.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları.....	68
7.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analiz sonuçları.....	72
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR DİZİNİ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli kitosan kaynakları.	6
2.2. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı.....	6
2.3. Killerin kullanım alanları	10
2.4. Çözelti kalıplama yöntemi.....	12
2.5. Çözelti kalıplama yöntemi ile polimer/kil bazlı kompozit oluşturulması	12
3.1. Boya sınıflandırılması.	14
3.2. Reaktif Mavi 221 boyar maddesinin moleküler yapısı.....	16
4.1. Adsorpsiyon prosesi	17
4.2. Gözeneklerin görünümü ve isimlendirilmesi	17
4.3. Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı.	18
4.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon	19
4.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan miktarın sıcaklıkla değişimi.	20
6.1. Çalışmada izlenen yöntemler.....	28
6.2. MK/KB a) Kurutulmadan önce jelimsi/çamurumsu hal, b) Kurutulmuş MK/KB, c) Öğütülmüş MK/KB	29
6.3. MK/KB sentezleme yöntemi.	30
6.4. KK/KB a) Kurutulmadan Önce Jelimsi/Çamurumsu hal, b) Kurutulmuş ve Öğütülmüş KK/KB	31
6.5. KK/KB sentezleme yöntemi.....	32
7.1. MK titrasyon deneyi sonucu harcanan NaOH'a karşı pH grafiği	42
7.2. KK titrasyon deneyi sonucu harcanan NaOH'a karşı pH grafiği	42
7.3. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermi	44
7.4. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	45
7.5. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	47
7.6. MK/KB için Langmuir İzoterm doğruları, denklemleri ve R^2 değerleri	48
7.7. MK/KB için Freundlich İzoterm doğruları, denklemleri ve R^2 değerleri	48
7.8. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi	50
7.9. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 3,85 ve pH 6,5'te temas süresine karşı q değerleri.	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.10. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermi.	54
7.11. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	56
7.12. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.	57
7.13. KK/KB için Langmuir İzoterm doğruları, denklemleri ve R^2 değerleri	58
7.14. KK/KB için Freundlich İzoterm doğruları, denklemleri ve R^2 değerleri	58
7.15. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi	60
7.16. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 2,25 ve pH 6,5'te temas süresine karşı q değerleri.	61
7.17. MK için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	63
7.18. MK/KB için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.	64
7.19. KK için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.	64
7.20. KK/KB için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.	65
7.21. Bentonit kili için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.	65
7.22. MK gözenek boyut dağılımı	66
7.23. MK/KB gözenek boyut dağılımı.	66
7.24. KK gözenek boyut dağılımı	67
7.25. KK/KB gözenek boyut dağılımı	67
7.26. Bentonit kili gözenek boyut dağılımı	67
7.27. MK için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği.	69
7.28. KK için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği	69
7.29. MK/KB için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği	71
7.30. KK/KB için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği	71
7.31. MK için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000)	72
7.32. MK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).	72
7.33. Adsorpsiyon sonrası MK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).	73
7.34. KK için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).	73
7.35. KK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).	73
7.36. Adsorpsiyon sonrası KK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kitosanın kullanıldığı alanlar	7
2.2. Killerin genel sınıflandırılması	8
2.3. Başlıca kil çeşitleri ile ilgili bilgiler	8
3.1. Boya çeşitlerinin karakterleri ve kirletici etkileri	15
4.1. Adsorban özellikleri ve adsorpsiyona etkisi	22
7.1. MK ve KK için titrasyon sonuçları	41
7.2. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu q ve % giderim değerleri	43
7.3. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu pH'ın q ve % giderime etkisi	45
7.4. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 25°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	46
7.5. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 35°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	46
7.6. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 45°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	47
7.7. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	49
7.8. MK/KB deneyleri sonucu hesaplanan ΔG , ΔH ve ΔS değerleri	49
7.9. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi	50
7.10. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 3,85 ve pH 6,5'te C_d , q ve % giderim değerleri.	51
7.11. MK/KB için yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için hesaplanan ve deneysel veriler (pH=3,85 ve 6,5).	53
7.12. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu q ve % giderim değerleri	54
7.13. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH etkisi sonucu q ve % giderim değerleri.	55
7.14. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 25°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	56
7.15. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 35°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	56
7.16. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 45°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri	57

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.17. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.	59
7.18. MK/KB deneyleri sonucu hesaplanan ΔG , ΔH ve ΔS değerleri	59
7.19. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi.	60
7.20. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 2,25 ve pH 6,5'te C_d , q ve % giderim değerleri.....	61
7.21. KK/KB için yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için hesaplanan ve deneysel değerler (pH=2,25 ve 6,5).	62
7.22. Numunelerin yüzey alanı ve gözenek boyutları	68
7.23. Ospina vd.'nin (2015) elde ettiği kitosanlar ve MK, KK FTIR analizi sonuçları	70
7.24. MK/KB, KK/KB'nın FTIR sonuçları.....	72
7.25. EDS elementel analiz sonuçları.	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

NaOH	Soydum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔS	Entropi Değişimi

Kısaltmalar**Açıklama**

MK	Mantardan Elde Edilen Kitosan
KK	Karides Kabuğundan Elde Edilen Kitosan
MK/KB	Mantardan Kitosan/Kil Biyonanokompoziti
KK/KB	Karides Kabuğundan Kitosan/Kil Biyonanokompoziti
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
UV	Ultraviyole

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayinin gelişmesi beraberinde günden güne artan atık su sorununu getirmiştir. Yapılan pek çok çalışma bu probleme çare olmaya çalışırken çamur oluşumu, ekonomik olmayan işlemler, geri dönüştürülemeyen, tekrar kullanılamayan ya da yok edilemeyen malzemeler gibi yeni sorunlara sebep olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi düşük maliyet ve yüksek performans sağlamaktadır. Biyonanokompozit malzemelerden oluşturulmuş adsorbanlar kullanılarak uygulanan adsorpsiyon işlemleri, atık su arıtım çalışmalarına yeni bir yaklaşım getirmektedir.

Farklı doğal kaynaklardan elde edilen malzemeler ile oluşturulan biyonanokompozit malzemeler adsorban olarak kullanılabilir. Bu adsorbanlar selüloz, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, kil ve bunun gibi birçok doğal malzeme ile oluşturulabilir. Biyonanokompozit adsorbanların en önemli özellikleri biyoyumlu yapıları, doğadan elde edilebilmeleri, biyobozunur ve çevre dostu olmalarıdır.

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan polisakkarit olması ve eşsiz özellikleri sebebiyle kitosan, atık su arıtımı çalışmalarında kullanılmak üzere çok uygun bir maddedir. Kitosan biyoyumlu, biyobozunur ve toksik özellik göstermeyen doğal bir polimerdir. Kitinin deasetilasyonu ile elde edilir. Uygulama alanına göre toz, nanopartikül, jel boncuk, fiber ve membran gibi farklı şekilde polimer şekillerine kolaylıkla dönüştürülebilir (Koçer, 2015).

Yalnızca kitosan kullanılarak yapılan araştırmalar atık su arıtımı konusunda belli bir noktaya gelebilmiştir. Ancak daha iyi özelliklere sahip adsorban arayışları sebebiyle kompozit malzemelere olan ilgi artmıştır. Kitosanın özelliklerinin iyileştirilebilmesi, biyoyumluluk ve biyobozunuruk gibi özelliklerinin kaybedilmeden kompozit oluşturulabilmesi için doğal ve inorganik malzemelerle birleştirilmesi gereklidir. Killer geniş yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri, şişebilirlikleri, mikroporlara sahip olmaları, katmanlı yapıları, nanoboyutta olabilmeleri ve düşük maliyetleri gibi özellikleri sayesinde birçok adsorbana göre daha kullanışlıdır.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda kil türevleri ile birleştirilerek biyonanokompozit oluşturulmasının adsorban özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Fakat çoğunlukla ticari kitosan (kabuklu atıklarından edilen) kullanılarak biyonanokompozit adsorbanlar elde edilmektedir. Yalnızca kabuklulardan hammadde elde edilmesi de üretimde kısıtlamalara sebep olmaktadır. Bu sebeple yenilenebilir ve kolay ulaşılabilir kitosan kaynaklarına ilgi artmıştır. Mantardan elde edilen kitin ve kitosan kabuklulara alternatif olan kaynaklardandır.

Yapılan araştırmanın amacı, mantardan ve karides kabuğundan en uygun özelliklere sahip kitosan sentezlendikten sonra bentonit kili ile birleştirilerek doğal polimer bazlı, biyobozunur, biyoyumlu ve ekonomik özelliklere sahip yeni biyonanokompozit adsorbanlar elde etmek ve adsorpsiyon işleminde boya giderim çalışmaları için kullanmaktır.

2.BİYONANOKOMPOZİT

Kompozitler iki ya da daha fazla bileşenden oluşan malzemelerdir. Bu bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri oluşturulan kompozitin özelliklerini belirler. Biyonanokompozit adı altındaki malzemeler bileşen olarak biyopolimer madde ve inorganik katı bulundurlar. Böylelikle biyonanokompozit teriminin “biyo” kısmını oluşturan bileşenler kompozite biyobozunma, biyouyumluluk, çevre dostu olma, toksik olamama ve sürdürülebilir olma gibi birçok özellik sağlarlar. Bazı kaynaklarda “yeşil nanokompozitler” olarak da adlandırılmaktadır. Terimde bulunan “nano” kısmı ise kompozitin boyutuyla ilgili bilgi vermektedir. Nanokompozitler 1-100 nm boyut aralığında bulunmaktadır. İnorganik katı bileşen ise ilk bileşen olan biyopolimer maddenin tamamlayıcısı konumundadır. Bu iki bileşen belirli oranlarda birleştirilerek özgün özelliklere sahip biyonanokompozit adında malzemeler elde edilir. Biyonanokompozitlerin özellikleri sentezlenme yöntemleri, oluştukları bileşenlerin özellikleri, yüzey alanları ve yapıları gibi birçok parametreye dayanmaktadır (Lone ve Akhter, 2018). Biyonanokompozitler ekonomik ve sürdürülebilir olmasının yanı sıra büyük ölçüde geliştirilebilir malzemeler olduklarından farklı alanlarda kullanılmak için büyük potansiyel taşımaktadır. Biyonanokompozitler tıbbi ve medikal uygulamalar (protezler, hücre doku etkileşimleri, kalp pili vb.), ilaç salınım sistemleri, tekstil sanayi, sanat, yiyecek paketleme ve atık su arıtımı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Biyonanokompozitler yeşil ve biyolojik olarak parçalanabilen doğaları sebebiyle atık sudan mikroorganizma, organik kirleticiler, ağır metaller ve boya giderimi çalışmalarında oldukça umut vericidir (Singh, 2018). Kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla uygulanan bir yöntem olan adsorpsiyon işlemi düşük maliyet ve yüksek performans sağlamaktadır. Farklı parametrelerin incelenmesine imkan sağlayan ve hemen hemen her alanda kullanılabilen bu yöntem biyonanokompozit malzemeler ile birlikte kullanıldığında gelecek vaat eden çalışmaların yapılabileceği öngörülmektedir. Giderimi yapılması istenen bileşene göre özel olarak oluşturulmuş biyonanokompozit adsorban sayesinde yürütülen adsorpsiyon işlemi daha verimli olmaktadır.

2.1.Biyopolimer Bileşen

Biyonanokompozit malzemenin temel bileşeni olan biyopolimerler yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilen maddelerdir. En önemli özellikleri doğada kolaylıkla bulunabilmeleri ve karbondioksit, metan, su, inorganik bileşenler altında enzimatik olarak bozunabilmeleridir. Bazı biyo kaynaklar protein (buğday glütenive proteini, kolajen, jelatin vb.), karbonhidratlar (nişasta, selüloz, aljinat, kitosan vb.) ve yağlar (yağ asitleri vb.) olarak sıralanabilir (Turan vd., 2018).

En çok kullanılan biyopolimer çeşitleri kısaca açıklanmıştır.

2.1.1.Nişasta

Bitkilerde bolca bulunmaktadır. Yenilenebilir bir kaynak olmasının yanı sıra düşük maliyeti, kolay işlenebilmesi, biyoparçalanır olması ve termoplastik davranış göstermesi gibi özellikleri vardır. Tahıl, pirinç, buğday, mısır, patates gibi kaynaklardan özütlenir. Soğuk suda çözünmez. Nişastanın özellikleri genotipine, morfolojisine, granül boyut dağılımına, pH'ına ve elde edildiği kaynağa göre değişkenlik gösterir (Swain ve Mohanty, 2018).

2.1.2.Selüloz

Doğada en çok bulunan doğal polimer selülozdur. Bitkilerin hücre duvarları selülozdan oluşmaktadır. Yüksek mekanik özellikler, düşük yoğunluk, toksik olmama, düşük maliyet, yenilenebilirlik, sürdürülebilirlik, biyobozunma gibi birçok özellik gösterir. Genellikle pamuk fiberlerinden, ağaç gövdelerinden ve şeker kamışı posasından elde edilir (Swain ve Mohanty, 2018).

2.1.3.Aljinat

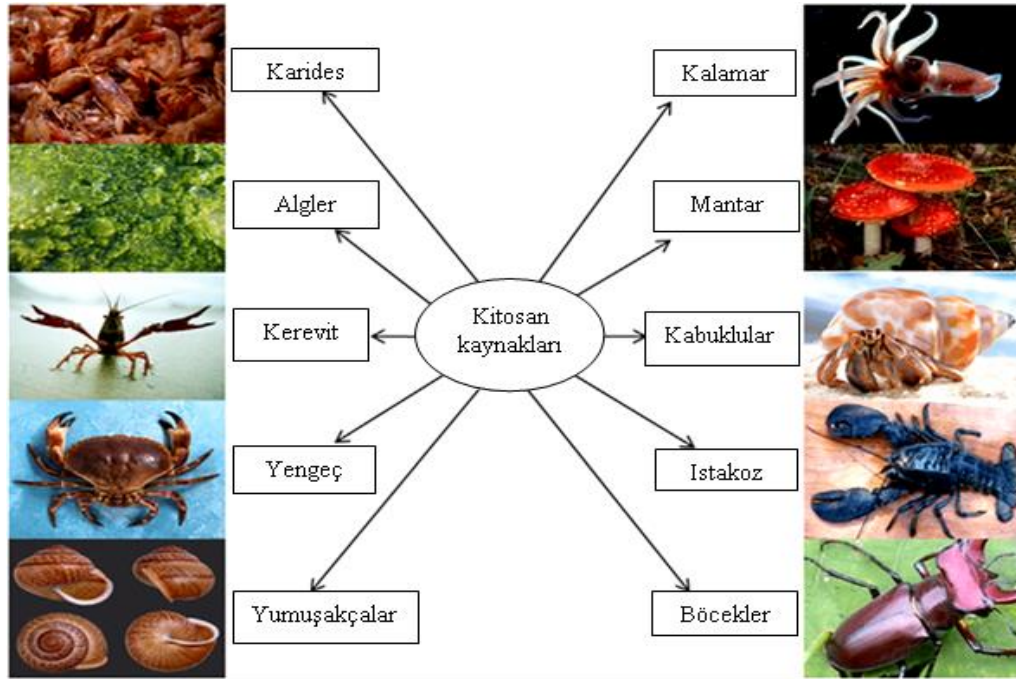
Aljinat kahverengi deniz otlarından ve toprak bakterilerinden elde edilmektedir. Düşük maliyeti, toksik olmayan doğası, biyoyumluluğu ve biyoparçalanır özellik göstermesi gibi özellikleri vardır.

2.1.4.Ksantan sakızı

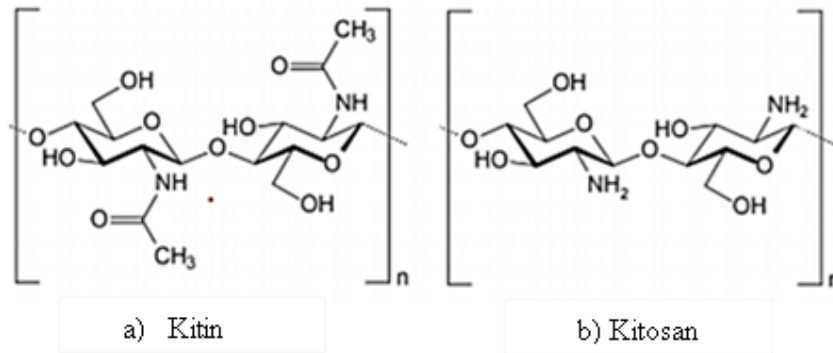
Hücre dışı polimerik madde sınıfına giren bu biyopolimer *Xanthomonas campestris* bakterisi tarafından çevreye salgılanan yüksek moleküler ağırlıklı doğal polimerlerdendir. Toksik değildir ve su ile çözünür. Farklı sıcaklıklarda ve geniş pH aralığında oldukça kararlı bir akışkanlık özelliği gösterir. İlaç, yiyecek, tekstil, kozmetik ve petrol sanayi gibi alanlarda yoğunlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek maliyetlidir (Swain ve Mohanty, 2018).

2.1.5.Kitosan

Kitin doğada ikinci en çok bulunan biyopolimerdir ve kitosanın sentezlenmesi için gerekli hammaddedir. Kabuklu deniz canlılarında (yengeç, karides kabuğu), böceklerde ve mantarlarda bulunmaktadır, Şekil 2.1'de kitosan kaynakları görülmektedir. Kitosan deasetilasyon (organik bir bileşikten asetil grubu çıkarılması) işlemi ile kitinden sentezlenerek elde edilir. Kitosanın deasetilasyonunda en önemli faktörler işlem süresi, alkali derişimi, kitin kaynağı, kitin-alkali oranı ve sıcaklıktır. Bu parametreler kitosanın özelliklerini belirler. Kitosan suda çözünmez fakat asidik çözeltilerde kolaylıkla çözünür. Kitosandaki katyonik grup varlığı onu diğer polisakkaritlerden farklı kılar. Biyoyumluluk, yenilenebilirlik, toksik olmama ve biyoçözünürlük gibi özellikleri bulunur (Swain ve Mohanty, 2018). Kitin ve kitosanın kimyasal yapıları Şekil 2.2'de gösterildiği gibidir (Younes ve Rinaudo, 2015).



Şekil 2.1. Çeşitli kitosan kaynakları (Pal vd., 2020).



Şekil 2.2. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı.

Kitosan biyoyumluluğu, düşük maliyeti ve çevre dostu özellikleri gibi eşsiz özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tekstil alanında kumaşlarda çekmezlik sağlaması, antimikrobiyal ve antistatik özellik kazandırması için kullanılır. Medikal alan en çok ilgi gördüğü alandır, özellikle yaraların tedavisinde kullanılmaktadır. Yaranın iyileşmesini hızlandırma konusunda önemli rolü vardır. Bunun yanı sıra yapay kan damarları, ilaç salınımı, kontakt lensler, cerrahi dikiş iplikleri için kullanılır. Yapılmış deneyler ile kitosanın insan vücuduna herhangi bir toksik etki yaratmadığı anlaşılmıştır. Atık su arıtımı çalışmalarında biyoçözünür ve çevre dostu özelliklerinden dolayı tercih

edilmektedir. Ağır metallerin ve boyanın giderilmesi gibi işlemlerde kullanılır. Çizelge 2.1’de kitosanın kullanıldığı alanlar gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Kitosanın kullanıldığı alanlar.

Uygulama Alanı	Spesifik Kullanımları
Su arıtımı	Atık sular için koagülasyon ve flokülasyon Atık sudaki metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı
Ziraat	Bitki katkı maddesi Antimikrobiyal madde Bitki tohumu kaplanması Gübre yapımı
Biyoteknoloji	Kromotografik yöntemler Enzim immobilizasyonu
Gıda	Doğal kıvamlaştırıcı Hayvan yemlerinin de içeren yiyecek katkı maddesi Yiyecek işleme Filtreleme ve temizleme Atık yiyeceklerin tekrar işlenmesi
Kozmetik	Saç şekillendirici yapımı Cilt nemlendirme Deodorantlarda koku giderici madde
Medikal alan	Yara bandı Sargı bezi ve yara tedavisi Yanık tedavisi ve acıyı dindirme Kan pıhtılaştırıcı Kontakt lens İlaç salınımı

2.2. İnorganik Bileşen: Kil

Biyonanokompozitler organik/inorganik nanokompozitler olarak da tanımlanabilir. Organik kısım kompozite esneklik, yalıtkanlık ve işlenebilme gibi özellikler katarken inorganik kısım sertlik, termal kararlılık gibi özellikler sağlar. İnorganik bileşen biyopolimerlerin özelliklerini dengeleyerek yardımcı ve doldurucu olarak görev alır. Killer en çok bilinen ve en çok kullanılan inorganik maddelerdir. Oldukça küçük parça boyutuna sahip (2 mikrondan küçük), su ile birleştiğinde plastik özellik gösteren maddelere kil denir. Hiçbir zaman saf şekilde bulunmamaktadır. Killerin içinde demir, magnezyum, kalsiyum, kuvars, organik madde, pirit gibi safsızlıklar bulundurmaktadır, kullanılmadan önce

saflaştırılmaktadır. Kil tanecikleri negatif yüke sahiptir. Doğada bulunabilirliği, çeşidinin bol maliyetinin az olması gibi özellikleri sebebiyle birçok alanda kendi başlarına ya da kompozit oluşturularak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı, şişme, plastisite, su emme, kuruma, refrakterlik, yüksek katyon değişim kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, nano boyutu ve düşük maliyetli olması killerin önemli özelliklerindedir. Killer farklı içerik ve özelliklerinden dolayı birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Genelde bu sınıflandırmalar Çizelge 2.2'deki gibidir. Başlıca kil çeşitleri ile ilgili bilgiler Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.2. Killerin genel sınıflandırılması (Malayoğlu ve Akar, 1995).

Minerolojik Özelliklerine Göre Killer	Kaolin Grubu Smektit (Montmorillonit) Grubu Mika Grubu Klorit Grubu İllit Grubu Attapulgit Grubu
Yapılarına Göre Killer	Amorf Grup Kristal Grup
Kimyasal İçeriklerine Göre Sınıflandırma	Yüksek Alüminyum İçerikli Boksit içerikli Silikat içerikli Demir İçerikli Kalsit İçerikli Karbonat İçerikli
Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırma	Plastik Özelliğine Göre Tane Boyutuna Göre Refrakter Özelliğine Göre Renk Özelliğine Göre

Çizelge 2.3. Başlıca kil çeşitleri ile ilgili bilgiler (Çankaya, 2016).

Tabaka Yapısı	Tabaka Cinsi	Şişme Özelliği	Kil Çeşitleri
1 : 1	Si : Al	Yok	Kaolin Grubu (Kaolinit, Hallosit, Diksit)
2 : 1	Si : Al : Si	Yok	İllit Grubu
2 : 1	Si : Al : Si	Var	Smektit Grubu (Montmorillonit, Biedelit, Nontronit)
2 : 2	Si : Al : Si : Al	Yok	Klorit
Lifli Yapılı Kil Mineralleri			Poligorskit, Sepiyonit

Bazı kil mineralleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.2.1.Kaolin

Kaolin feldspatların bozulması sonucu ortaya çıkan ve farklı oranlarda kuvars, demir, mika, feldspat ve diğer kil minerallerini içerir. Genellikle beyaz ya da krem renktedir. En saf killerden biridir. Suyu absorplamaz ve su ile genişleme göstermez, bu sebeple seramik endüstrisinde tercih edilir (Harraz, 2014). Kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirdiği gibi mineralojik bileşimine (alüminli, demirli, silisli vb.) ve fiziksel özelliklerine göre de (yağlı, sert, plastik, refrakter vb.) sınıflandırılabilir. Kullanım alanları dolgu, kağıt, plastik, boya, kaplama, dolgu, refraktör ve seramik olarak sıralanabilir (Malayoğlu ve Akar, 1995).

2.2.2.İllinit

Yapısı montmorillonit ile benzer özellik gösterir. Fakat iç katmanlarındaki K, Ca, ve Mg kanyonları yapısına su girişini engellemektedir. Su ile karşılaştığında genişleme göstermez (Harraz, 2014).

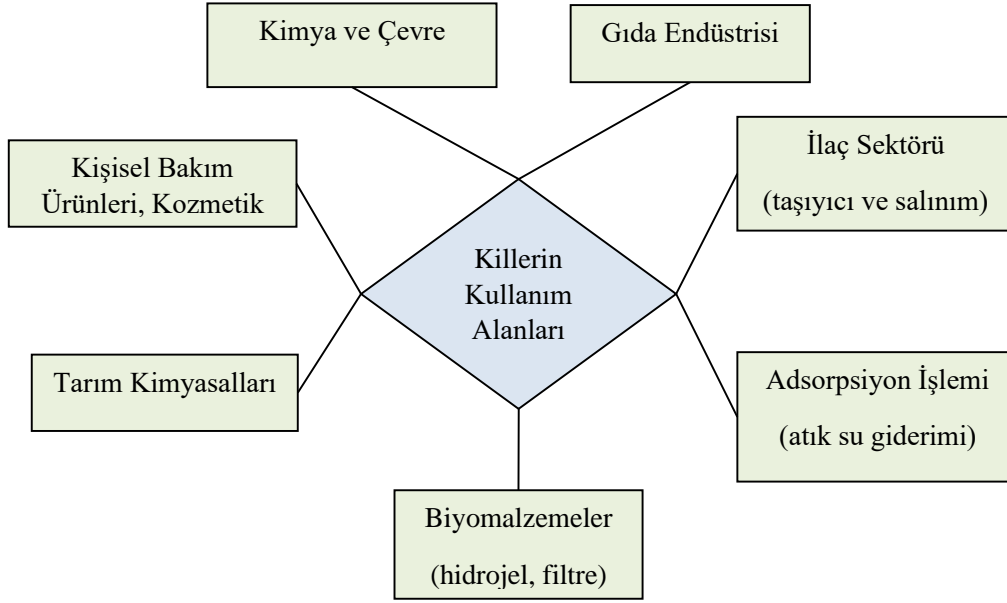
2.2.3. Montmorillonit

Montmorillonit alkali ve toprak alkali metal tuzlarından meydana gelir. Rengi beyaz, kahverengi ya da yeşilimsi sarı renkte olabilir. Yüksek su emme özelliğine sahip olduğu için hacmi büyür ve plastisitesi artar. Yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasitesi, suya karşı ilgisi, kolay elde edilebilmesi gibi sebeplerden polimer kompozitler için uygun bir kildir (Çankaya, 2016). Kullanım alanları gıda, sağlık, atık su giderimi, petrol endüstrisi vb. şeklindedir.

2.2.4. Bentonit

Bentonitler montmorillonit grubu kil minerallerindedir ve volkan küllerinden meydana gelmiştir (Gözütok, 2015). Yumuşaktır ve rengi genellikle beyaz, sarı, bej, pembe veya yeşilimsidir. Tabakaları arasına su ve organik moleküller girerek genişlemesine ve şişmesine sebep olur. Önemli bir iyon değiştiricidir. Dökümcülükte kalıp kumu yapıştırıcısı, refrakter üretiminde bağlayıcı, malzeme mukavemeti arttırıcı, polimer katkısı olarak aynı zamanda sağlık ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır (Kayır, 2007).

Killerin kullanım alanları Şekil 2.3'te genel olarak gösterilmiştir (Awasthi vd., 2019).



Şekil 2.3. Killerin kullanım alanları (Awasthi vd., 2019).

2.3.Biyonanokompozit Oluşturma Yöntemleri

Biyonanokompozitler pek çok farklı bileşen ile oluşturulabilmelerinin yanı sıra pek çok farklı yöntem ile de oluşturulabilmektedir. Sanayiye yönelik, laboratuvar ortamında, bütçeye, koşullara ve bileşenlerin özelliklerine göre değişkenlik gösteren sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

2.3.1. Pultrüzyon

Pultrüzyon sabit enine kesite sahip sürekli uzunluklarda güçlendirilmiş polimerler üretme prosesidir (Anonim, 2018). Çekme ve ekstrüzyon (bir malzemenin bir kesitin bir kalıbı boyunca itilmesi) işlemleri ile yürütülür. Endüstrilerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Basitçe fiberin polimere işlenmesi ile elde edilen fiberle güçlendirilmiş polimer kompozitleri elde edilmektedir. Kompozitler boyutsal kararlılığa, yüksek güç-ağırlık oranına, elektriksel yalıtıma ve korozyon direncine sahip olur (Akbar vd., 2020).

2.3.2. Filament sarma

Filament sarma işlemi otomatik bir cihaz ile bir mandrel (şekillendirme silindiri) üzerine malzemenin sarılması ile yapılır. Gemi direkleri, borular, damar protezleri yapay tendonlar gibi içi boş kompozit malzemeler oluşturulmak için kullanılır (Akbar vd., 2020). Hızlı ve ekonomik bir yöntem olduğu söylenebilir.

2.3.3. Elektrospinnig

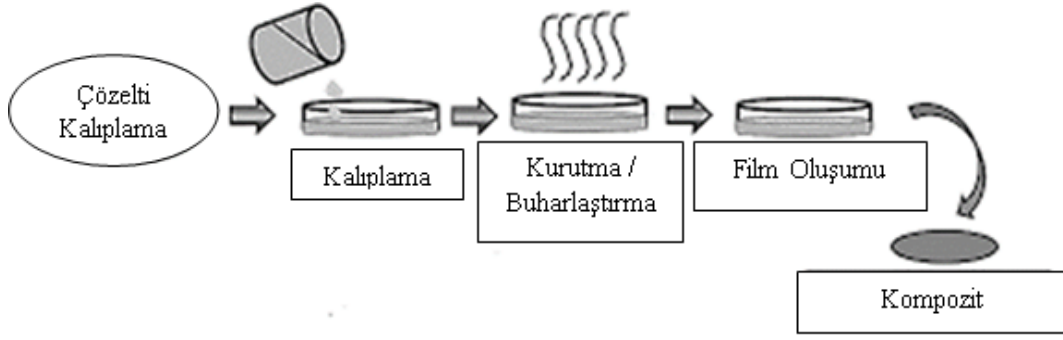
Elektrospinning ince filamentler üretmek amacıyla kullanılan polimer solüsyon bazlı yöntemdir. Fiberleri oluşturabilmek amacıyla elektrik alan kullanılır. Bu yöntem ile yapı iskeleleri, implantlar, yapay organ bileşenleri oluşturulabilir. Büyük ölçekteki yapım olayları için pek uygun değildir, daha küçük miktarlarda üretimler yapmak için kullanılır.

2.3.4. Sıkıştırarak kalıplama

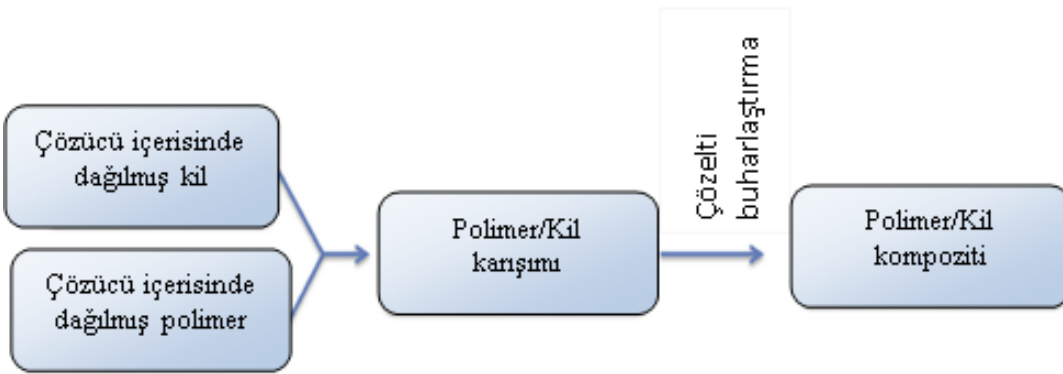
Büyük boyutlarda kıvrımlı ya da düz parçaların oluşturulmasında sıkıştırarak kalıplama kullanılır. Öncelikle malzemeye ön ısıtma uygulanır, kalıplanır ve basınç altında bekletilir. Malzeme şekil aldığı anda kalıptan çıkarılır ve soğutulur. Yüksek dayanıklılığa, pürüzsüz dış yüzeye ve anti korozyon özelliğine sahip kompozitler oluşturulmuş olur.

2.3.5. Çözelti kalıplama

Bu yöntemde çözücü içerisinde çözünen bir polimer kullanılır. Polimerin homojen bir şekilde dağılması sağlanır ve elde edilen çözelti bir kalıba (teflon ya da cam) dökülür ve kurutulur. Genellikle suda çözünen polimerlere bu işlem uygulanır. Laboratuvarlarda ve endüstride sıklıkla kullanılan maliyeti az ve işlemi kolay olan yöntem türüdür (Akbar vd., 2020) Şekil 2.4'te uygulanan işlemler görülmektedir. Şekil 2.5'te ise aynı yöntem ile polimer/kil kompoziti oluşturulması gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Çözelti kalıplama yöntemi.



Şekil 2.5. Çözelti kalıplama yöntemi ile polimer/kil bazlı kompozit oluşturulması. (Orta vd., 2020)

3.ATIK SU: KİRLETİCİLER

Yeni biyonanokompozitlerin geliştirilmesiyle atık su oluşumu sorununun çözümü her geçen gün artmaktadır. Çeşitli sebeplerle kalitesi bozulan sulara atık sular denmektedir. Her endüstri kendi atık suyunu oluşturur. Çalışıldıkları alana göre farklı kirleticiler içerebilirler. Biyonanokompozitlerin çeşitliliği ve araştırma alanının genişliği farklı çeşitlerdeki kirleticilerin giderilmesine olanak sağlamaktadır. Biyonanokompozitler adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılabilir. Kirleticiye uygun adsorban seçimi ile verimli giderim işlemleri yapılmaktadır. Kirleticiler aşağıdaki gibi birkaç başlık altında toplanabilir.

3.1.Metal İyonları

Ağır metal iyonları düşük derişimlerde dahi çok toksik kirleticilerdir. Kurşun, cıva, nikel ve kadmiyum ağır metallere aittir. Biyolojik olarak çözünmezler. Çevre kirliliği, atık sular, yiyecekler, içme suları gibi çeşitli yollar ile insan vücuduna alınmaktadır. Ağır metaller vücudun farklı organ ve dokularında birikir ve bir sınır değeri aştıktan sonra hastalanmaya sebep olurlar. Örneğin kadmiyum böbrekte birikerek hipertansiyona sebep olurken alüminyum beyinde birikerek parkinsona benzer titremelere yol açmaktadır (Yıldız, 2021).

3.2.Bisfenol A

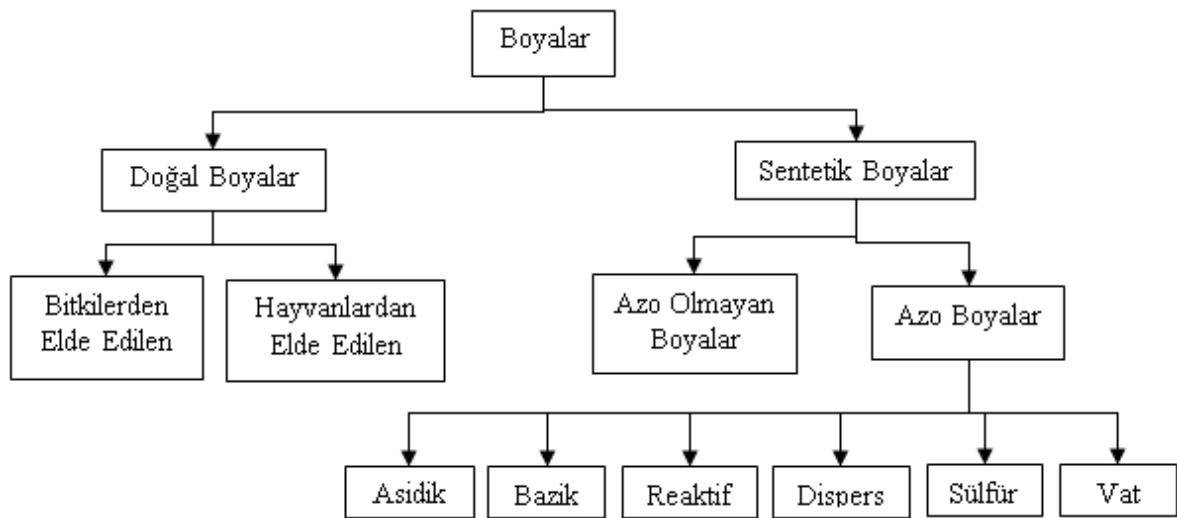
Suda çözünmeyen renksiz, katı, sentetik organik bir bileşiktir. İnsan sağlığına zararlı bir etkisi bulunmaktadır. Çoğunlukla polikarbonat ve epoksi reçine üretiminde kullanılmaktadır. Genellikle elektronik ve medikal cihazlarda, dışçilikte, yiyecek kaplamalarında ve oyuncaklarda ve daha birçok alanda kullanılır. Öğrenme azlığı, hafıza bozukluğu, davranışsal bozukluklar ve üreme sisteminde sorunlar oluşturma gibi etkileri vardır (Durmaz ve Giray, 2013).

3.3.Pestisitler

Pestisitler zararlı, istenmeyen bitki, böcek, küf ve kemirgen türlerinin etkilerini azaltmak veya yok etmek için kullanılan maddelerdir. Elde edildikleri maddelere göre sınıflandırılırlar. Bilinçsiz kullanımı çevresel kirliliğe sebep olmaktadır. Pestisitlerin bazıları insanlar, hayvanlar ve bitkiler için zarar teşkil etmektedir. Tarımda kullanılması sebebiyle en çok etki gösterdiği alan gıda sektörüdür. Maruz kalınması sonucunda sinir sistemine zarar verebilir, mutasyona sebep olabilir ya da kanserojen etki oluşturabilir. Tarımsal alanlarda yanlış, dikkatsiz kullanımdan dolayı toprak ve su kirliliğine sebep olmaktadır (Ülkü, 2021).

3.4.Boyalar

Boya elde edilen ya da yapılan alanlarda (boya, tekstil, kaplama endüstrisi vb.) oluşan atık su çevreye zarar vermektedir. Boya içeren atık suyun alıcı ortamlara deşarj edilebilmesi için kirliliğin belli sınırlar altına tutulması gerekmektedir. İnsana zarar verebilecek yapıda olanları belirli arıtma yöntemleri ile giderilmektedir. Farklı alanlarda kullanıldığı için çok fazla çeşidi bulunan bu boyalar kendi özelliklerine göre sınıflandırılarak uygun giderim işlemi ile suyun temizlenmesi amaçlanır. Boya gideriminde kullanılan yöntemler koagülasyon, membran filtrasyon, biyolojik ayrıştırma ve adsorpsiyon işlemi ve benzeri olarak sıralanabilir. Şekil 3.1’de boya sınıflandırılması gösterilmiştir (Ajmal vd., 2016).



Şekil 3.1. Boya sınıflandırılması (Ajmal vd., 2016).

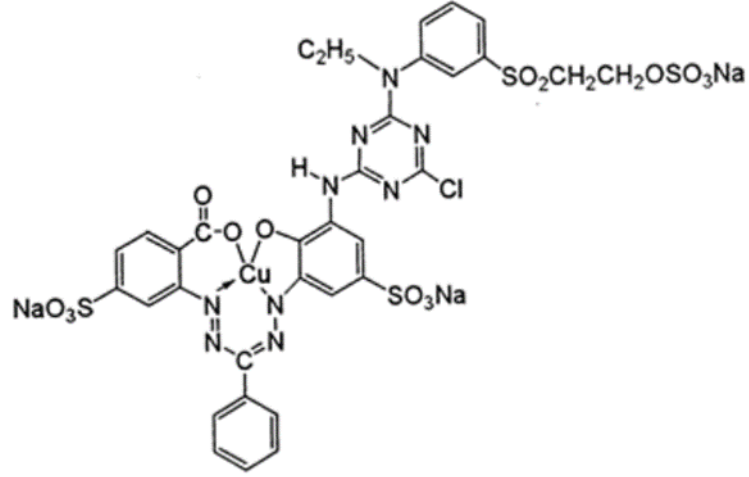
Endüstride en çok kullanılan boyalar azo boyalardır. Yapılarında -N=N- şeklinde azo grubu barındıran sentetik organik bileşiklerdir. Asidik, bazik, reaktif, dispers, sülfür ve vat olarak gruplara ayrılır. Tekstil, kozmetik, gıda, kağıt ve baskı gibi alanlarda uygulamaları vardır (Benkhaya vd., 2020). Azo boyaların içeriğinde bulunan aril aminler kanserojen etki oluşmasına sebep olmaktadır. Sağlık ve çevre açısından belli bir limitin altında kullanılması gereklidir. Sınır aşıldığı takdirde farklı kanser türlerine, solunum yolu hastalıklarına ve mutajenik hastalıklara sebep olabilir. Biyolojik olarak parçalanmayan bu boya çeşidi çeşitli kimyasallara karşı da direnç göstermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı atık sulardan azo boyaların giderilmesi çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Çizelge 3.1’de azo boya çeşitlerinin karakterleri ve kirletici etkileri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Boya çeşitlerinin karakterleri ve kirletici etkileri (Ajmal vd., 2016).

Boya Çeşidi	Karakteri	Kirletici Etkisi
Asidik	Suda çözünen anyonik bileşik	Renk, organik asitler
Bazik	Suda çözünen oldukça parlak boyalar	-
Dispers	Suda çözünmez	Renk, organik asitler, fosfatlar vb.
Reaktif	Suda çözünen anyonik bileşik, en geniş boya sınıfı	Renk, tuz, alkali, yüzey aktif maddeler vb.
Sülfür	Organik bileşikler içeren sülfür	Renk, alkali, oksitleyici vb.
Vat	Eski boyalar, kimyasal olarak karışık, suda çözünmez	Renk, alkali, oksitleyici vb.

Boyalar içerisinde en çok sorun yaratanı reaktif boyalardır. Bunun sebebi suda yüksek oranda çözünürlüğe sahip olması ve uygulama alanının genişliği sebebiyle kullanımlarının artmasıdır. Oldukça parlak renklere sahiptir. Çevreye ve insanlara olan zararları (çevre kirliliği, kanserojen etki) sebebi ile atık sulardan uygun bir yöntem ile arıtımı şarttır. Aerobik şartlarda yapılan biyolojik arıtım bu boya çeşidinde zayıf olmaktadır. Suda iyi çözümlerinden dolayı ise bazı adsorbanlara karşı az ilgi gösterirler. Bu sebeple boyanın özelliklerine uygun bir adsorbanla adsorpsiyon işlemi yapılması boya giderimi için uygun

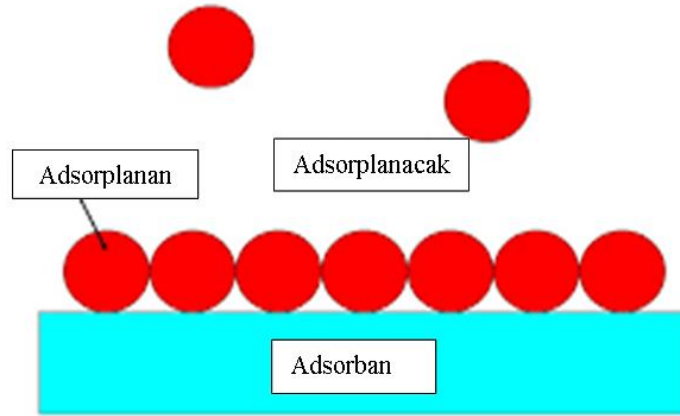
olacaktır (Eren ve Acar, 2004). Reaktif mavi 221 boyar maddesi bu grup içine girmektedir. Moleküler yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Reaktif Mavi 221 boyar maddesinin kimyasal yapısı.

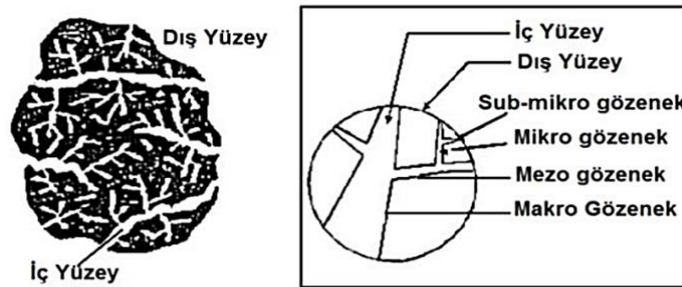
4.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünen bileşenlerin bir yüzey tabakasında tutunması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde üç ana terimden bahsedilebilir bunlar adsorplanan, adsorplanacak ve adsorban olarak isimlendirilmiştir. Adsorplanan terimi yüzeye adsorplanmış haldeki maddeyi temsil eder. Adsorplanacak terimi ise akışkan fazda bulunan ve adsorplanabilen maddedir. Son olarak adsorban yüzey kısmında adsorpsiyon meydana gelen madde olarak tanımlanır. Şekil 4.1’de bu terimler gösterilmiştir. Desorpsiyon ise adsorpsiyonun tam tersi, yani yüzey tabakasından akışkan faza yönelim şeklinde gerçekleşir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon prosesi.

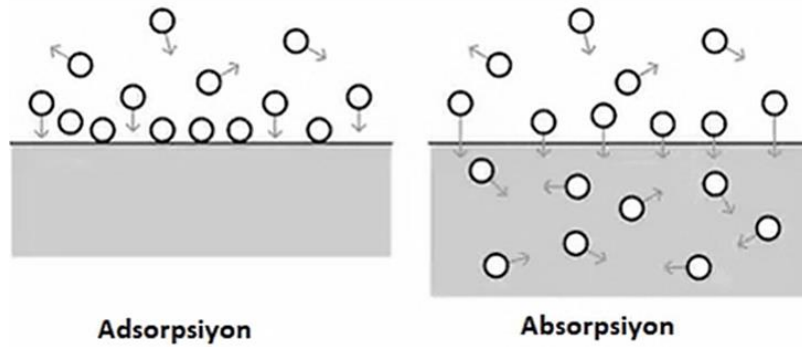
Adsorpsiyon adsorban yüzeyinin yanı sıra adsorbanın gözeneklerinde de gerçekleşir. Adsorban üzerinde gözeneklerin görünümü Şekil 4.2’deki gibidir.



Şekil 4.2. Gözeneklerin görünümü ve isimlendirilmesi (Baltaş, 2021).

Gözeneklerin isimlendirilmesi yarıçaplarının büyüklüğüne göre yapılmaktadır. Gözenek yarıçapı 0,4 nm'den küçük ise submikro, 2 nm'den küçük ise mikro, 2-50 nm arasında ise mezo, 50 nm'den büyük ise makro gözenekli denir.

Adsorpsiyon terimi absorpsiyon terimi ile karıştırılmamalıdır. İki kelime çok benzer görünmesine rağmen farklı anlamlar taşımaktadırlar. Absorpsiyonda emme ve içine alma mekanizması mevcutken adsorpsiyonda yüzeye tutunma olayı vardır. Şekil 4.3'te bu iki olayın farkına değinilmiştir.



Şekil 4.3. Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı.

Atık su arıtımı çalışmalarında adsorpsiyon işlemi çevre dostu olması, farklı adsorban çeşitleriyle uygulanabilmesi, her şart için modifiye edilebilmesi, maliyetinin düşüklüğü sebepleri ile tercih edilmektedir.

4.1.Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşime bağlı olarak üç farklı türde gerçekleşebilir. Bunlar fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

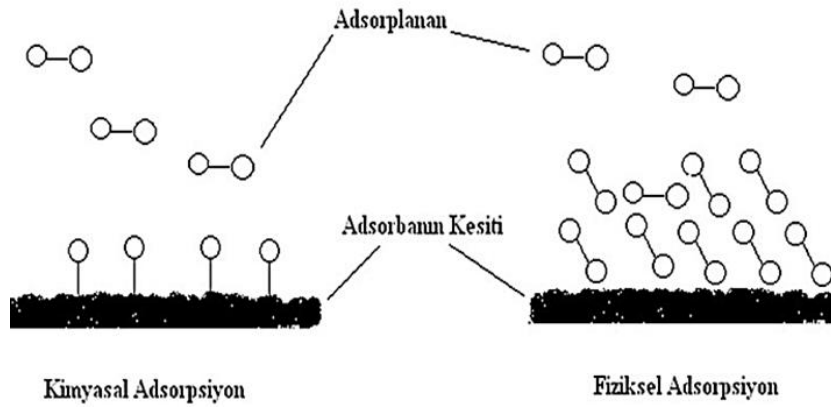
4.1.1.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals etkileşimleri hakimdir. Bu durum zayıf ve uzun mesafeli bağların oluşmasına sebep olur. Adsorban üzerindeki adsorplanan madde sabit değildir, hareket edebilir. Bu adsorpsiyon çeşidinde düşük ısı açığa çıkar, entalpi değişimi (ΔH) 5-50 kJ/mol arasındadır. Hızlı bir süreçtir ancak gözenek boyutu küçük ise

uzun zaman alabilir. Adsorban yüzeyiyle herhangi bir tepkimeye girmez ve denge şartları ortadan kalktığında eski haline döner, tersinirdir. Tek ya da çok tabakalı oluşum gösterebilir.

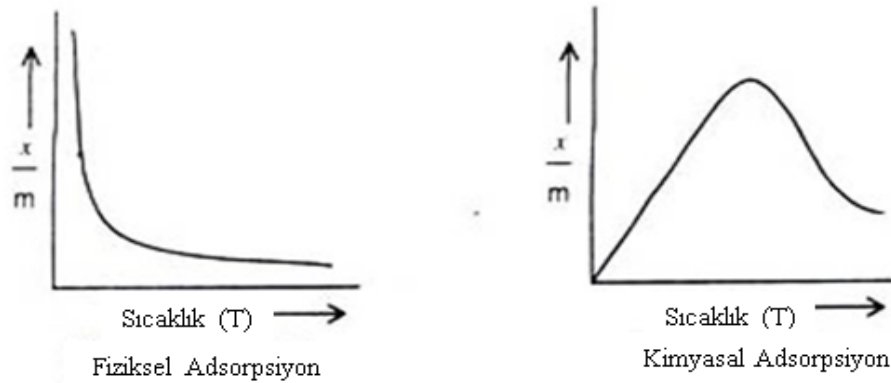
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan kimyasal bağlar bulunur. Bu bağlar güçlü ve kısa mesafelidir. İşlem süresince yüksek ısı açığa çıkar, entalpi değişimi (ΔH) 50-100 kJ/mol arasındadır. Dengeye yavaş ulaşır. Tutunmuş türlerin geriye dönüşümü mümkün değildir böylelikle tersinmez olarak nitelendirilir. Tek tabakalı oluşum gösterir. Şekil 4.4'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon artar. Şekil 4.5'teki grafiklerde bu iki farklı adsorpsiyon türünün sıcaklıkla değişimleri verilmiştir (Kocabaş, 2015).



Şekil 4.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan miktarın sıcaklıkla değişimi.

4.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda akışkan faz içerisindeki adsorplanacak maddenin iyonlarının adsorban yüzeyinde konsantre olması söz konusudur. Elektrostatik kuvvetler etkilidir (Kocabaş, 2015).

4.2. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Sıcaklık, pH, adsorban özellikleri (yüzey alanı, gözenek boyutu, molekül büyüklüğü, iyon yükü vb.), çalkalama hızı, adsorban miktarı ve temas süresi bu faktörler arasında yer almaktadır. Aşağıda bazı faktörler ve adsorpsiyona etkileri açıklanmıştır.

4.2.1. Adsorban özellikleri

Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır. Taneciklerin gözenek büyüklüğü arttığında adsorpsiyon da artmaktadır çünkü adsorplanacak maddenin gözeneklere tutunma şansı artmış olur. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikro, 2-50 nm arasında olanlara mezo, 50 nm'den büyük olanlara makro gözenekli denir. Yüzey alanı büyüdüğünde adsorban ile adsorplanacak madde daha fazla temas edeceğinden adsorpsiyon artar.

4.2.2.pH

Akışkan fazdaki pH iyonlaşma derecelerini ve iyon yüklerini etkilemektedir. Bu da adsorbanın yüzeyindeki elektriksel kuvvetlerin değişmesine sebep olur. Özellikle boya giderimi için yapılan adsorpsiyon işleminde en belirleyici parametre pH'tır. Örneğin anyonik boya çözeltilerinde pH'ın yüksek olması OH⁻ iyonlarının boyanın anyonları ile rekabete girmesine sebep olur böylelikle yüzeyde bir elektriksel itme oluşur (Kocabaş, 2015).

4.2.3.Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemin sırasında çevreye ısı verilir. Bu durum adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu sebeple genellikle sıcaklık düştükçe adsorpsiyon artar. Fakat adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artacaktır. Küçük sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilememektedir (Kocabaş, 2015).

4.2.4.Çalkalama hızı

Çalkalama hızı yüksek olduğunda adsorban ve adsorplanacak maddenin çarpışma olasılığı artar, böylece adsorpsiyon hızlanmış olur.

4.3.Adsorbanlar ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde atık giderimi için kullanılan malzemeye adsorban denir. Adsorbanlar yüksek kapasite ve seçicilik, yeniden kullanılabilme, uygunluk ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli parametrelerdir. Çizelge 4.1'de adsorbanların bazı özelliklerinden bahsedilmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorban özellikleri ve adsorpsiyona etkisi.

Özellik	Adsorpsiyona Etkisi
Seçicilik	Yüksek seçicilik adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. Seçicilik sağlanabilmesi için doğru adsorban ve adsorplanan seçilmesi önemlidir.
Kapasite	Bu terim adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan miktar olarak ifade edilir. Yüksek olması istenir.
Yenilenebilirlik	Adsorbanın yenilenebilir olması sürecin sürdürülebilirliğini ve maliyetini etkiler.
Uygunluk	Uygun adsorban inert ve tersinmez tepkimeye girmeyen adsorbandır. Her süreç için uygun adsorban seçimi önemlidir.
Fiyat	Fiyatın düşük olması istenir.
Yüzey Alanı	Yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlar kapasiteyi arttırdığı için tercih edilir.

Farklı endüstriyel alanlarda kullanılmak üzere birçok adsorban çeşidi bulunmaktadır. Bunlar aktif karbon, zeolit, reçine, silika jel, polimerler ve killer vb. gibi sıralanabilir. Adsorbanlara yeni bir yaklaşım olarak biyonanokompozit adsorbanlar geliştirilmeye başlanmıştır. En iyi adsorban özelliklerini karşılamak için oluşturulan bu biyonanokompozit adsorbanlar sürdürülebilir, çevreye zararsız, biyoyumlu ve biyoçözünür niteliklerde sentezlenmektedir.

Adsorbanların toksik olmaması, çevre dostu olması, dayanıklı ve inert olması, fiyatı düşük ve elde edilebilmesi kolay olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve sürdürülebilir olması istenir. Bu özellikleri taşıyan adsorbanlar doğal olarak bulunabildiği gibi yapay olarak da sentezlenebilmektedir. En uygun özelliklere sahip adsorban elde edildiğinde kirlilik giderim çalışmalarında kullanılabilir (Kocabaş, 2015).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çalışmada kapsamında incelenen makaleler özetlenerek literatür araştırması başlığı altında sunulmuştur.

Zhu vd., anyonik azo boyanın adsorpsiyonla giderilmesi için kitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ kompoziti oluşturmuşlardır. Kompozit, %91,7 deasetilasyon derecesine sahip kitosan, ticari kaolin, %98 saflıkta γ -Fe₂O₃ nanoparçacıkları, emülgatörler ve çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak mikroemülsiyon yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen kompozitin karakterizasyonu TEM, SEM, WAXRD, XRD cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri farklı derişimlerde hazırlanan metil oranj (anyonik azo boya) çözeltileri ile yapılmıştır. Adsorban kapasitesi deneyleri yapılarak farklı pH'lar, farklı adsorban dozajları ve rekabetçi iyonların etkileri incelenmiştir. Adsorban dozajı arttıkça boya gideriminin önce arttığı fakat daha sonra azaldığı, pH değeri arttırıldığında boya gideriminin azaldığı, farklı rekabetçi iyonlar varlığında da boya gideriminin azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak en iyi giderim pH 6 değerinde, 180 dakikada, 20 mg/L metil oranj çözeltisi için 1 g/L kompozit kullanılarak %71'lik boya giderimi ile sağlanmıştır. Bu araştırma sonuçlarının ileride yapılacak düşük maliyetli boya giderimi çalışmalarına yardımcı olacağı kanısına varılmıştır (Zhu vd., 2010).

Wang vd., anyonik kongo kırmızısı boyasının adsorpsiyonunu incelemek üzere N,O-karboksimetil-kitosan/montmorillonit nanokompozitini oluşturmuşlardır. Kompozit için %85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan ve 200 mesh boyutunda montmorillonit (kil) kullanılmıştır. Farklı molar oranlara sahip N,O-karboksimetil-kitosan/montmorillonit nanokompozitleri oluşturulmuş ve karakterizasyon için FTIR, XRD, SEM cihazları kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri farklı pH ve sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH arttıkça ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi aşamasında Langmuir ve Freundlich izoterm denkliklerinden yararlanılmıştır. Sonuç olarak 5:1 molar oranına sahip kompozitin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve atık sudan kongo kırmızısının adsorpsiyonla gideriminde kullanışlı olduğu sonucuna varılmıştır (Wang, 2008).

Zhu vd., farklı kirleticilerin sudan giderimi amacıyla kitosan, hekzadesitrimetilamonyum (HDTMA) ve montmorillonit bazlı kompozitler oluşturmuşlardır. Farklı oranlarda kitosan içerecek şekilde kompozit örneklerinin yanı sıra kitosan kullanılmadan oluşturulan kompozit örnekleri de elde edilmiştir. Karakterizasyon için XRD, FTIR, TG ve Zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Fenol, Cd²⁺, Kongo Kırmızısı ve Kristal Violet kirleticilerinin her birinin farklı derişimleri hazırlanarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kitosanın farklı oranlarıyla hazırlanan kompozitlerin adsorpsiyon üzerine olumlu etkisinin olduğu, hazırlanan adsorbanın farklı kullanım alanlarında kirliliğin kontrolü amacı ile kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Zhu, 2017).

Liu vd., anyonik bir azo boya olan Amido Black 10B'nin adsorpsiyonla giderilmesi için çapraz bağlı kitosan/bentonit (CCS/BT) kompoziti ve yalnızca kitosan/bentonit (CS/BT) kompoziti oluşturmuşlardır. Kompozitler, kitosanın bentonite eklenmesi ve kitosan ile gluteraldehitin (çapraz bağlayıcı) reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Karakterizasyon FTIR, SEM, XRD ve TGA ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmaları için farklı derişimlerde boya çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve izoterm çalışmaları için değişik derişimdeki çözeltiler, farklı pH ve farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. CCS/BT kompoziti CS/BT kompozitine göre daha kararlıdır fakat CS/BT kompoziti daha yüksek şişme oranına sahiptir. Adsorban dozajı arttıkça giderim artmakta, pH arttıkça giderim azalmaktadır. Kitosan sabit tutulup bentonit arttırıldığında giderim önce artmış daha sonra azalmıştır. Adsorpsiyon modeli Langmuir olarak belirlenmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi yüksek sıcaklıklarda ve düşük pH'ta elde edilmiştir. Sonuç olarak hazırlanan kompozitin biyosorbant olarak boya azo boya gideriminde etkili olarak kullanılabileceği kanısına varılmıştır (Liu, 2015).

Pandey vd., solvent casting (çözelti ile kalıplama) yöntemini kullanarak kitosan/organik kil biyonanokompoziti oluşturmuşlardır. Bu kompozit ile sulu çözeltiden altı değerlikli krom giderilmesi araştırılmıştır. Organik kil olarak Cloisite 10A kullanılmıştır. Karakterizasyon için FTIR, XRD, TEM, SEM ve EDAX ölçümleri alınmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda pH 3 iken en yüksek giderim olduğu, adsorban dozu arttırıldıkça krom gideriminin de arttığı, Langmuir modelinin bu çalışma için uygun görülmüştür. Sonuç olarak, kompozitin uygulanabilir ve ekonomik olarak karlı bir ürün olduğu kanısına varılmıştır (Pandey, 2011).

Wang vd., kitosan/montmorillonit nanokompozitinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Kitosan ve montmorillonitin çözülmesi ve dağıtılması için çözücü olarak seyreltik asetik asit kullanılmıştır. Asetik asit kalıntısı bulunan ve bulunmayan kompozitler hazırlanmış, bu kompozitlerin ve saf kitosanın birbirleriyle karşılaştırılması yapılmıştır. Karakterizasyon için XRD ve TEM kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu nano dağılım gösteren kil arttırıldığında termal kararlılık, sertlik ve elastik modülün arttığı gözlenmiştir. Asetik asit kalıntısı bulunduğu takdirde kitosan matriksinde termal dağılma ve kristallikte azalma olduğu görülmüştür, böylelikle kristallik, termal kararlılık ve mekanik özelliklerin kalıntıdan etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır (Wang, 2005).

Erdoğan vd., iki farklı mantar türünden (*Lactarius Vellereus* ve *Phyllophora Ribis*) kitosan özütlenmesi ve üretilmesi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Toplanan mantarlar kurutulmuş, öğütülmüş, mineraller (HCl ile) ve proteinler (NaOH ile) giderilmiş, ardından renksizleştirme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler sonucu elde edilen kitine reflaks uygulanarak kitosan elde edilmiş, kurutulmuş ve karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir. SEM, TGA, XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu iki mantar türünün içerdiği kitin miktarının bazı diğer böcek ve mantar türlerinden daha fazla olduğu, bu türlerin potansiyel kitin kaynakları olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Erdoğan, 2017).

Ospina vd., *Ganoderma Lucidum* mantarından kitosan üreterek biyomedikal uygulamalardaki uygunluğunu araştırmışlardır. Mantar kurutulup öğütülerek proteinlerinden uzaklaştırılmış, ardından diğer işlemler sonucu elde edilen kitin alınarak kitosan üretimi için deasetilasyon yöntemleri uygulanmıştır. İki farklı deasetilasyon yöntemi kullanılarak üretilen kitosanın ikinci yöntemle daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. XDR, FTIR ve TGA ölçümleri ile karakterizasyon yapılmıştır. Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar ile sitotoksisite çalışmaları yürütülmüş ve ürünün biyouyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Kitosanın biyoilaç, kozmetik, gıda gibi birçok kullanım alanında gelecek vaat eden bir biyomalzeme olduğu kanısına varılmıştır (Ospina, 2015).

Kasongo vd., *Termitomyces Titanus* mantarından kitin ve kitosan eldesi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Mantarlar toplanmış, kurutulmuş ve öğütülmüştür. Özütleme yöntemi kısaca proteinlerinden uzaklaştırma, kitin üretimi, deasetilasyon ve kitosan elde edilmesi şeklindedir. Karakterizasyon ve matematiksel modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Bu araştırma sonucunda üretilen kitosanın çoğu alanda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Kasongo, 2020).

Tao Wu, mantardan kitin ve kitosan üretimini araştırmıştır. Bunun için üç farklı mantar türü ile (*A. Bisporus*, *Aspergillus Niger*, *Mucor. Rouxii*) çalışmıştır. Kitin ve kitosan alkali ve asit prosesleri ile üretilmiştir. Deasetilasyon derecesi HPLC, kristallliği FTIR ile ölçülmüştür. Antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir. Sonuç olarak, incelenen bu mantar türlerinin kitin ve kitosan üretiminde büyük bir potansiyeli olduğu görülmüştür (Wu, 2004).

Hassainia vd., *Agaricus Bisporus* (kültür) mantarından iki farklı yöntem ile kitosan üretimini araştırmışlardır. İlk yöntemde dondurularak kurutulmuş mantardan direkt olarak üretim yapılmıştır. İkinci yöntemde ise iki kez proteinlerinden uzaklaştırma işlemi uygulanmış ve asit hidrolizi gerçekleştirilmiştir. İlk yöntemde deasetilasyon %4 iken ikinci yöntemde bu %17,23'tür. Karakterizasyon XRD, SEM, TGA, FTIR, H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. İkinci metodun daha iyi kalitede kitosan üretimi sağladığı ve bu kitosanın medikal ve tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Hassainia, 2019).

Çabuk vd., kitosan/benzaldehit nanokompoziti oluşturarak biyobozunur ve antikanserojen bir malzeme oluşturmayı amaçlamışlardır. Bunun için bentonit tabakaları arasına kitosan/benzaldehit yerleştirilmesi uygun görülmüştür. Öncelikle asit ortamda kil tabakalarının açılması sağlanmış ve kitosanla karıştırılmıştır. Ardından benzaldehitte birleştirilen numuneye alkali işlem uygulanarak nanokompozit hazırlanmıştır. Karakterizasyon işlemleri için FTIR, XRD, TGA ve SEM kullanılmıştır. Sonuç olarak, biyoyumlu, antikanserojen ve çevre dostu olan bu malzemenin çeşitli alanlarda kullanılabileceği görülmüştür (Çabuk, 2011).

Orta vd., yeni ve doğa dostu adsorbanlar olan biyopolimer/kil nanokompozitlerinin çevresel iyileştirilmelerde kullanılması ile ilgili bir araştırma yapmışlardır. Bu araştırmada kil mineralleri, çeşitli biyopolimer/kil nanokompozitlerinin yapıları, farkları ve özellikleri, üretim yöntemleri, kompozitlerin uygulanabileceği alanlar, farklı kirlilik çeşitleri ve biyonanokompozitler ile ilgili geçmiş yıllara ait birçok makaleye yer verilmiştir (Orta, 2020).

El Harmoudi vd., kitin ve kitosan kullanarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesi ile 2,4-D kirleticisinin giderimini amaçlamışlardır. Deniz kabuklularından önce kitin daha sonra deasetilasyon ile kitosan elde edilmiştir. Kitin ve kitosanın karakterizasyonları Kızılötesi Spektroskopisi, NMR, Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerleri, kirletici-adsorban etkileşim süresi ve başlangıçtaki kirletici derişimi üzerine çalışılmıştır. Adsorpsiyon süreci Langmuir ve Freundlich tipi izotermeler ile incelenmiştir. Çalışmalar sonucu kitin ve kitosanın kirliliği önleyici bir adsorban olarak kullanılabilceğı anlaşılmıştır (El Harmoudi, 2014).

Çankaya ve Sökmen, kitosan /kil biyolanokompozitleri üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Biyopolimerlerin yararları, uygulama alanları, kitosan yapısı ve üretimi, kil mineralleri ve özellikleri, karakterizasyon yöntemleri, biyopolimer kil kompozitleri oluşturulması için uygulanabilecek yöntemler, geçmiş yıllara ait biyopolimer/kil nanokompozitleri ile ilgili yararlı ve örnek niteliğindeki makaleler bu araştırma makalesinin konusunu oluşturmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2016).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

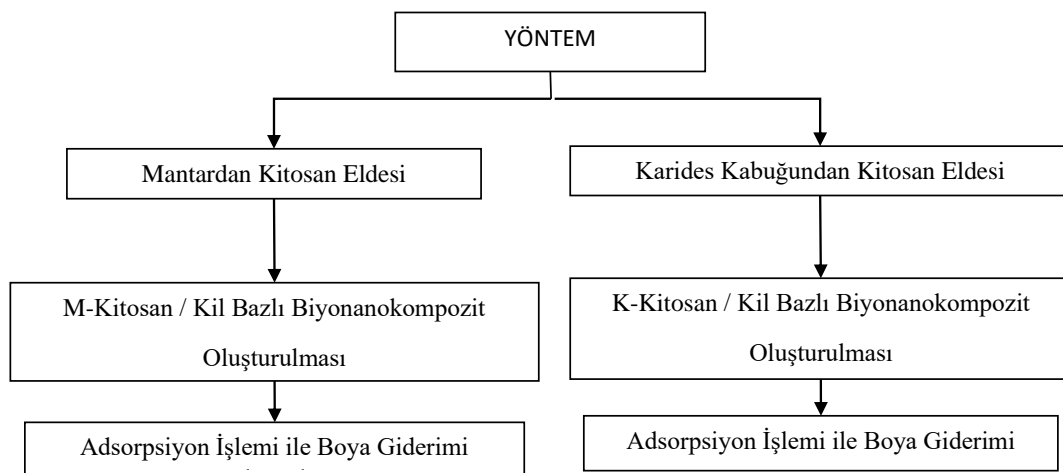
Çalışma süresince izlenen yöntemler başlıca üç basamak altında toplanmaktadır. Öncelikle kültür mantarından kitosan (MK) ve karides kabuğundan kitosan (KK) elde edilmiştir. Ardından biyonanokompozit malzeme oluşturmak amacıyla kil ile kitosan birleştirildi, M-kitosan/kil (MK/BK) ve K-kitosan/kil biyonanokompozitleri (KK/KB) oluşturuldu. Son olarak MK/KB ve KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir.

6.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Bir zincir marketten kültür mantarı, balıkçıdan karides satın alınarak hammaddeler temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar sodyum hidroksit (NaOH), asetik asit (CH_3COOH), hidroklorik asit (HCl), Reaktif Mavi 221 boyar maddesi ve saf sudur. Deneyler için Macherey-Nagel 125 mm fitre kağıdı, Memmert çalkalayıcı, Elektro Mag M815E santrifüj cihazı, Aquamate UV spektrofotometesi, Mettler Toledo pH ölçüm cihazı, etüv, karıştırıcı ve cam laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır.

6.2. Çalışmada İzlenen Yöntemler

Çalışmada izlenen yöntemler kısaca Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Çalışmada izlenen yöntemler.

6.2.1. Mantardan kitosan eldesi (MK)

Kültür mantarları temizlenip oldukça küçük parçalara kesilmiştir ve fanlı fırında 55°C’de kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Öğütülen mantar 1:20 (g/mL) oranında 4 M NaOH çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra 90°C’de 600 rpm’de 2 saat karıştırılarak protein giderimi gerçekleştirilmiştir. Protein giderimi gerçekleştirilen numune filtre edildi ve 4 kez saf su ile yıkanmıştır. Protein giderimi işlemi 2 kere tekrarlanmıştır. Son olarak numune etüve alınarak 50°C’de kurutulmuştur.

Kuruyan numune deasetilasyon işlemi için önce 1:10 (g/mL) oranında %50 NaOH çözeltisi ile 100°C, 600 rpm’de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Numune filtre edildikten sonra 1:15 (g/mL) oranında %50 NaOH çözeltisine eklenerek ve 120 °C’de 600 rpm’de 3 saat karıştırılmıştır. Numune pH’ı yaklaşık 7 olana kadar yıkanmış, filtre edilmiş ve 45°C’de kurutulmuştur. Kitosan (MK) elde edilmiştir (Ospina vd., 2015).

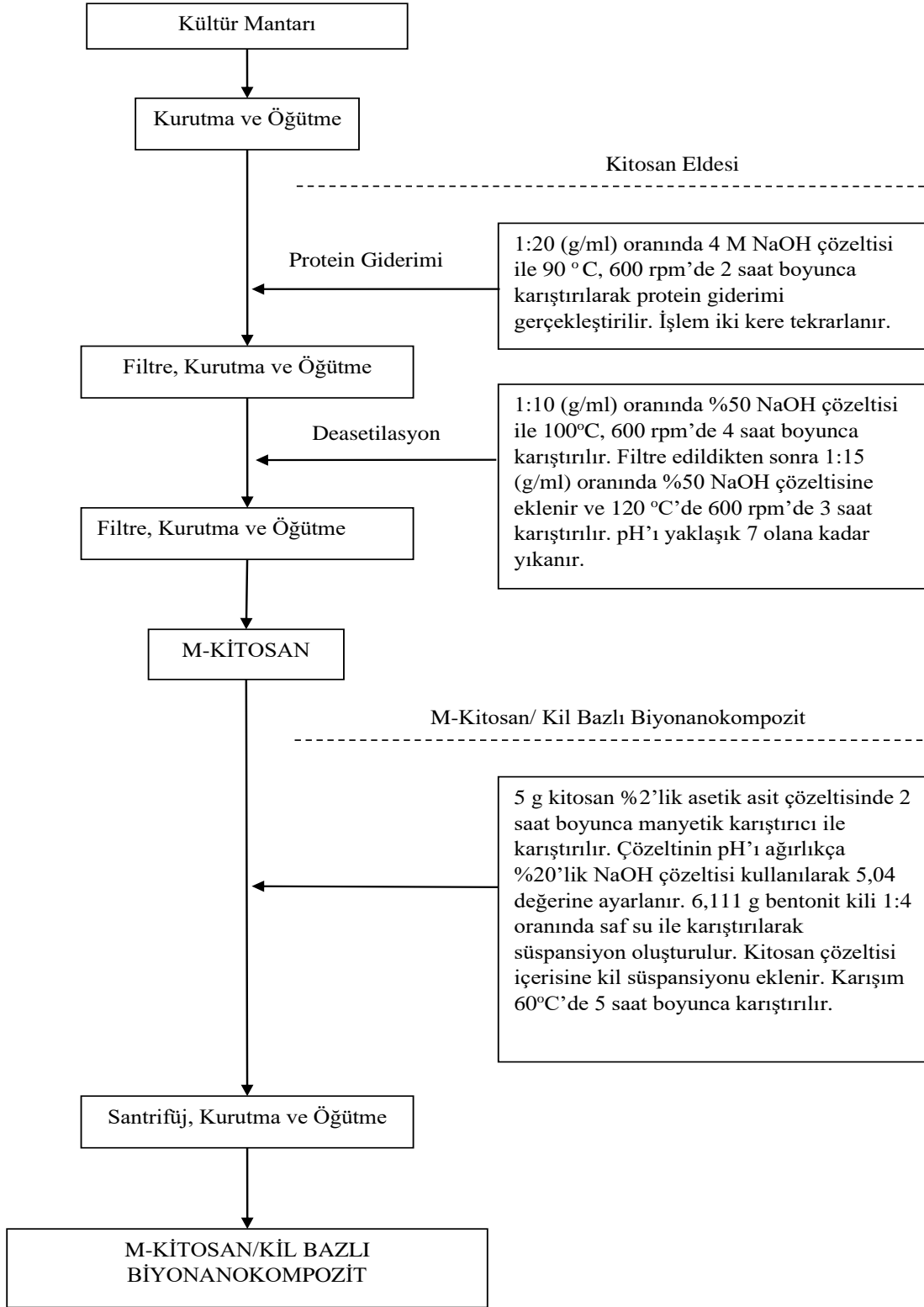
6.2.2. Mantardan kitosan/kil biyonanokompozit eldesi (MK/KB)

5 g kitosan %2’lik asetik asit çözeltisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan kitosan çözeltisinin pH’ı ağırlıkça %20’lik NaOH çözeltisi kullanılarak 5,04 değerine ayarlanmıştır. Daha sonra 6,111 g bentonit kili 1:4 oranında saf su içerisinde karıştırılarak süspansiyon oluşması sağlanmıştır. Kitosan çözeltisi içerisine kil süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 60°C’de 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından 2000 rpm’de santrifüjlenmiş, yıkanmış ve tekrar santrifüj edilmiştir. Elde edilen jelimsi/çamurumsu karışım petri kabına yayılmıştır ve etüvde 60°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak öğütülerek toz haline getirilmiştir (Sezer, 2015). Şekil 6.2’de biyonanokompozitin hazırlanma aşamaları yer almaktadır.



Şekil 6.2. MK/KB a) Kurutulmadan önce jelimsi/çamurumsu hal, b) Kurutulmuş MK/KB, c) Öğütülmüş MK/KB.

Yukarıda bahsedilen MK/KB sentezleme yöntemi Şekil 6.3'te özetlenmiştir.



Şekil 6.3. MK/KB sentezleme yöntemi.

6.2.3. Karides kabuğundan kitosan eldesi (KK)

Karides kabukları temizlenerek 24 saatten uzun bir süre güneşte kurutulmuş sonra öğütülmüştür. Öğütülen karides kabukları 1:10 (g/mL) oranında 1 M HCl ile karıştırılarak mineral giderimi sağlanmıştır. Kabuklar süzülür, pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır, ardından 60°C’de etüvde kurutulmuştur. Mineralleri uzaklaştırılan numune 1:10 (g/mL) oranı ile 1 M NaOH çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra 80°C’de 600 rpm’de 3 saat karıştırılarak protein giderimi gerçekleştirilmiştir. Protein giderimi gerçekleştirilen numune filtre edilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Renk giderimi için etanol ile 15 dakika karıştırılıp süzümüştür. Son olarak numune etüve alınarak kurutulmuştur. Kuruyan numune deasetilasyon işlemi için önce 1:15 (g/mL) oranında %50 NaOH çözeltisi ile 90°C, 600 rpm’de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Numune pH’ı yaklaşık 7 olana kadar yıkanmış, filtre edilmiş ve 45°C’de kurutulmuştur. Karides kabuğundan kitosan (KK) elde edilmiştir.

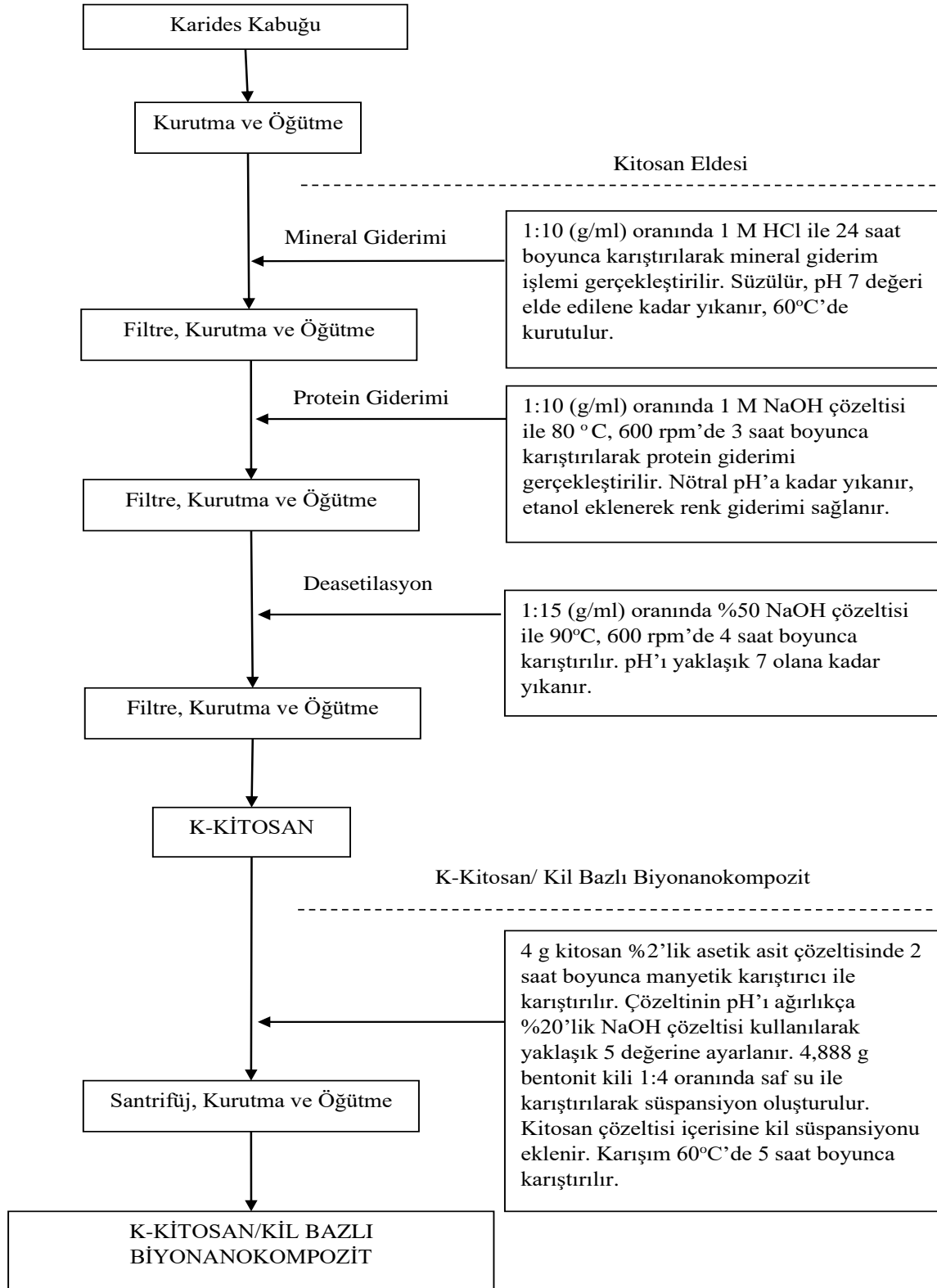
6.2.4. Karides kabuğundan kitosan/kil biyonanokompozit eldesi (KK/KB)

4 g kitosan %2’lik asetik asit çözeltisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan kitosan çözeltisinin pH’ı ağırlıkça %20’lik NaOH çözeltisi kullanılarak yaklaşık 5 değerine ayarlanmıştır. Daha sonra 4,888 g bentonit kili 1:4 oranında saf su içerisinde karıştırılarak süspansiyon oluşması sağlanmıştır. Kitosan çözeltisi içerisinde kil süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 60°C’de 5 saat boyunca karıştırıldı. Ardından 2000 rpm’de santrifüjlenmiş, yıkanmış ve tekrar santrifüj edilmiştir. Elde edilen jelimsi/çamurumsu karışım petri kabına yayılmış ve etüvde 60°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak öğütülerek toz haline getirilmiştir (Sezer, 2015). Şekil 6.4’te biyonanokompozitin hazırlanma aşamaları yer almaktadır.



Şekil 6.4. KK/KB a) Kurutulmadan Önce Jelimsi/Çamurumsu hal, b) Kurutulmuş ve Öğütülmüş KK/KB.

Yukarıda bahsedilen KK/KB sentezleme yöntemi Şekil 6.5'te özetlenmiştir.



Şekil 6.5. KK/KB sentezleme yöntemi.

6.3.Adsorpsiyon Çalışmaları

Üretilen biyonanokompozitlerin atık su arıtımı üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için derişim, pH, sıcaklık, temas süresi ve adsorban miktarı deneyleri yürütülmüştür. Aşağıda bu deneylerin açıklamaları yer almaktadır.

6.3.1. Derişim deneyleri

Stok Reaktif Mavi 221 boya çözeltisinden (1 g/L) farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak derişim deneyleri gerçekleştirildi. MK/KB derişim deneyleri için 100-300 mg/L derişim aralığında 50 mL'lik beş farklı çözelti hazırlanarak içlerine 1'er g biyonanokompozit eklenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün bekletilmiş ardından UV spektrofotometresi ile ölçümleri yapılmıştır. KK/KB içinse aynı şekilde 100-300 mg/L derişim aralığında 25 mL'lik beş farklı çözelti hazırlanmış ve içlerine 0,05'er g biyonanokompozit eklenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün bekletilmiştir ardından UV spektrofotometresi ile 615 nm'de derişimleri ölçülmüştür.

6.3.2. pH deneyleri

MK/KB için stok boya çözeltisinden 250 mg/L derişiminde 50 mL'lik altı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 2 ile 10 arasında ayarlanarak ve içlerine 1'er g biyonanokompozit eklenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün bekletilmiş ardından UV spektrofotometresi ile ölçümleri yapılmıştır. KK/KB içinse stok boya çözeltisinden 250 mg/L derişiminde 25 mL'lik altı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 2 ile 10 arasında ayarlanarak içlerine 0,05'er g biyonanokompozit eklenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün bekletilmiştir ardından UV spektrofotometresi ile ölçümleri yapılmıştır.

6.3.3. Sıcaklık deneyleri

Sıcaklık deneyleri için 25°C, 35°C ve 45°C'de çalışılmıştır. MK/KB deneylerinde her üç sıcaklıkta da önce 100-300 derişim mg/L aralığında 50 mL'lik beş farklı boya çözeltisi hazırlanmış ardından pH'ları 3,85'e ayarlanarak 1'er g biyonanokompozit eklenmiştir.

Sıcaklığı ayarlanmış çalkalayıcıya yerleştirilen numunelerin ölçümleri bir gün sonra UV spektrofotometresi ile yapılmıştır. KK/KB deneylerinde her üç sıcaklıkta da önce 100-500 mg/L derişim aralığında 25 mL'lik beş farklı boya çözeltisi hazırlanmıştır ardından pH'ları 2,25'e ayarlanarak 0,05'er g biyonanokompozit eklenmiştir. Sıcaklığı ayarlanmış çalkalayıcıya yerleştirilen numunelerin ölçümleri bir gün sonra UV spektrofotometresi ile yapılmıştır.

6.3.3.1. Adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi

DeneySEL adsorpsiyon izotermilerinin modellenmesi için Langmuir ve Freundlich İzotermi kullanılmıştır.

Langmuir İzotermi Eşitlik 6.1'deki gibi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (6.1)$$

Langmuir İzoteminin doğrusal formu eşitlik 6.2 ile gösterilmiştir.

$$\frac{C_d}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_d}{q_m} \quad (6.2)$$

Burada C_d , çözünen maddenin denge derişimi (mg/L); q_e , dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_m , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. C_d 'ye karşı C_d/q_e lineer grafiği Langmuir izotermi tanımlar. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi için uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)} \quad (6.3)$$

Burada C_0 başlangıç derişimidir. R_L değeri adsorpsiyonun $R_L > 1$ ise elverişli olmadığını, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise elverişli ve $R_L = 0$ ise tersinmez olduğunu gösterir (Dada vd., 2012).

Freundlich izotermi Eşitlik 6.4'teki gibi matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$q_e = K_F \cdot C_d^{1/n} \quad (6.4)$$

Freundlich izoterminin denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak denklem doğrusal hale getirilmiştir. Bu denklem eşitlik 6.5'te verilmiştir (Boparai vd., 2011).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (6.5)$$

Burada C_d adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan derişim (mg/L), q_e dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_F adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (L/g), n adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabittir.

6.3.3.2. Termodinamik parametrelerin hesaplanması

Adsorpsiyon dengesini incelemek amacıyla termodinamik parametrelerin hesaplanması ve yorumlanması önem taşımaktadır. Adsorpsiyon sistemlerinin yorumlanabilmesi için ise entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest entalpisi değişimi (ΔG) değerlerinin bulunması gerekir. Aşağıda bunların hesaplanmasında kullanılan denklemler verilmiştir.

Çözeltiden adsorpsiyonda Gibbs serbest entalpisi değişimi aşağıdaki eşitlikler ile bulundu.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln b \quad (6.6)$$

Ya da,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6.7)$$

$$\ln b = -\frac{\Delta H}{R.T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (6.8)$$

ΔG : Gibbs Serbest Entalpisi Değişimi (J/mol)

ΔH : Entalpi Değişimi (J/mol)

ΔS : Entropi Değişimi (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

R : İdeal Gaz Sabiti (8,314 J/mol.K)

b : Kesme Noktası

1/T'ye karşı $\ln b$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH ve kesme noktasından ΔS hesaplanmıştır.

6.3.4. Adsorban miktarı deneyleri

MK/KB deneyi için stok boya çözeltisinden 250 mg/L derişiminde 50 mL'lik beş farklı çözelti hazırlanmış, pH değerleri 3,85'e ayarlanmıştır. Adsorban yani biyananokompozit miktarları çözeltilere 0,02 – 0,1 g aralığında eklenmiştir. Oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün geçiren numuneler UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. KK/KB deneyi için stok boya çözeltisinden 400 mg/L derişiminde 25 mL'lik beş farklı çözelti hazırlanmış, pH değerleri 2,25'e ayarlanmıştır. Adsorban yani biyananokompozit miktarları çözeltilere 0,01 – 0,09 g aralığında eklenmiştir. Oda sıcaklığında çalkalayıcıda bir gün geçiren numuneler UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

6.3.5. Temas süresi deneyleri

MK/KB temas süresi deneyi için 250 mL'lik 250 mg/L derişiminde iki tane boya çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerden biri kendi pH değerinde (pH 6,5) bırakılırken diğerinin pH'ı 3,85'e ayarlanmıştır. 0,5'er g biyananokompozit eklenerek deney başlatılmıştır. Ölçümler UV spektrofotometresi ile 15'er ,30'ar ve 60'ar dakikada bir alınmıştır. KK/KB temas süresi deneyi için 125 mL'lik 250 mg/L derişiminde iki tane boya çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden biri kendi pH değerinde (pH 6,5) bırakılırken diğerinin pH'ı 2,25'e ayarlanmıştır. 0,25'er g biyananokompozit eklenerek deney başlatılmıştır. Ölçümler UV spektrofotometresi ile 15'er ,30'ar ve 60'ar dakikada bir alınmıştır.

6.3.5.1. Yalancı (sözde, pseudo) 1. mertebe ve 2. mertebe hız eşitliği modelleri

Çözeltilerden adsorpsiyonda adsorpsiyon kinetiği, katı-sıvı arayüzeyinde adsorplananın tutunması için gerekli alıkonma zamanını kontrol eden çözünenin tutunma hızını tanımlamaktadır. Lagergren tarafından sunulan yalancı (sözde, pseudo) 1. mertebe ve 2. mertebe hız eşitliği modelleri bulunmaktadır.

Yalancı (sözde, pseudo) 1. mertebe hız eşitliği eşitlikleri 6.9 ve 6.10'da verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (6.9)$$

q_e : Dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q : t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_1 : Yalancı 1. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (6.10)$$

Yalancı (sözde, pseudo) 1. mertebe hız eşitliği yönteminde t 'ye (dk) karşı $\log(q_e - q)$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kesme noktasından ise q_e bulunur.

Yalancı (sözde, pseudo) 2. mertebe hız eşitliği eşitlikleri 6.11 ve 6.12'de verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (6.11)$$

q_e : Dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q : t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

k_2 : Yalancı 2. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6.12)$$

Yalancı (sözde, pseudo) 2. mertebe hız eşitliği yönteminde ise t'ye (temas süresi) karşı t/q grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kesme noktasından ise k_2 bulunur.

6.3.6. Adsorpsiyon deney sonuçlarının hesaplanması

Adsorpsiyon deneylerinin hepsinde ortak olarak kullanılan, alınan verilerin işlenmesini ve anlamlandırılmasını sağlayan terimler, denklemler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

UV Spektrofotometresiyle ölçülen değerlerin anlamlandırılabilmesi için eşitlik 6.13 kullanılır. Böylelikle adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktar yani q (mg/g) bulunur. Bu değer ile çalışılan parametre arasında ilişki kurularak bir değerlendirme yapılmaktadır.

$$q = \frac{(C_o - C_d) \cdot V}{m} \quad (6.13)$$

C_o : Başlangıç derişimi (mg/L)

C_d : Adsorpsiyon işleminden sonra ölçülen derişim (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Biyanokompozit adsorban miktarı (g)

UV spektrofotometresinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan yüzde giderim ise eşitlik 6.14 ile hesaplanmaktadır.

$$\%Giderim = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad (6.14)$$

C_o : Başlangıç derişimi (mg/L)

C_d : Adsorpsiyon işleminden sonra ölçülen derişim (mg/L)

6.4. Deasetilasyon Derecesi Bulma

Elde edilen kitosanların deasetilasyon derecesinin (kitosanın kalitesinin) bulunması amacıyla titrasyon yöntemi kullanılmıştır. 0,2 g kitosan üzerine 20 mL 0,1 M HCl ve 25 mL saf su eklenerek 1 saat karıştırılmıştır. Ardından tekrar 25 mL saf su eklenmiş ve 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Kitosan tamamen çözündüğünde 0,1 mol/L NaOH ile titrasyon gerçekleştirilmiştir. Harcanan her 1 mL NaOH için pH ölçümleri alınmıştır. Verilerden grafik oluşturularak ani pH artış noktaları belirlenmiştir. Bu noktalar eşitlik 6.15'te yerine konulmuş ve deasetilasyon derecesi bulunmuştur (Czechowska-Biskup vd., 2012).

$$\%Deasetilasyon\ Derecesi = 2,03 \cdot \frac{V_2 - V_1}{m + 0,0042 \cdot (V_2 - V_1)} \quad (6.15)$$

m : Numune miktarı (g)

V₁ : pH değerinin ilk artış gösterdiği hacim (mL)

V₂ : pH değerinin ikinci kez artış gösterdiği hacim (mL)

2,03 : Kitinin monomer biriminin moleküler ağırlığından kaynaklanan katsayı

0,0042 : kitin ve kitosan monomer birimlerinin moleküler ağırlıkları arasındaki farktan kaynaklanan katsayı

6.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen MK, KK, MK/KB ve KK/KB'nin karakterizasyon işlemleri N₂ adsorpsiyonu, fourier dönüşümlü kızılötesi spektrokopisi (FTIR) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

6.5.1. N₂ adsorpsiyonu

N₂ adsorpsiyonu ile MK, KK, MK/KB, KK/KB ve bentonit kilinin yüzey alanları ve gözenek özellikleri belirlenmiştir. Quantachrome Autosorb 1C cihazı kullanılmıştır. Numuneler 50 °C'de 12 saat boyunca vakum altında bırakılarak şartlandırılmıştır. 0-1 bağıl basınç (P/P₀) aralığında azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

Örneklerin yüzey alanları BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi, gözenek boyut dağılımı BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi bağıl basıncın 0,99 değerinde adsorplanan azot hacminde ve mikro gözenek hacmi DR (Dubinin-Radushkevich) metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar kullanılan cihazın programı ile yapılmıştır.

6.5.2. Fourier Dönüümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

MK, MK/KB, temas süresi deneyi sonrası MK/KB, KK, KK/KB ve temas süresi deneyi sonrası KK/KB'nin yapılarında bulunan bağların anlaşılabilmesi için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında bulunan PerkinElmer Spectrum Two cihazı (spektrum aralığı $4000-400\text{ cm}^{-1}$) kullanılmıştır.

6.5.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve EDS Analizi

MK, MK/KB, temas süresi deneyi sonrası MK/KB, KK, KK/KB ve temas süresi deneyi sonrası KK/KB'nin yüzeyindeki yapısal özelliklerin öğrenilmesi için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında bulunan Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazı ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki elementel analiz ise aynı cihazın dedektörü ile yapılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma sonucu elde edilen bulgular aşağıdaki başlıklar altında toplandı.

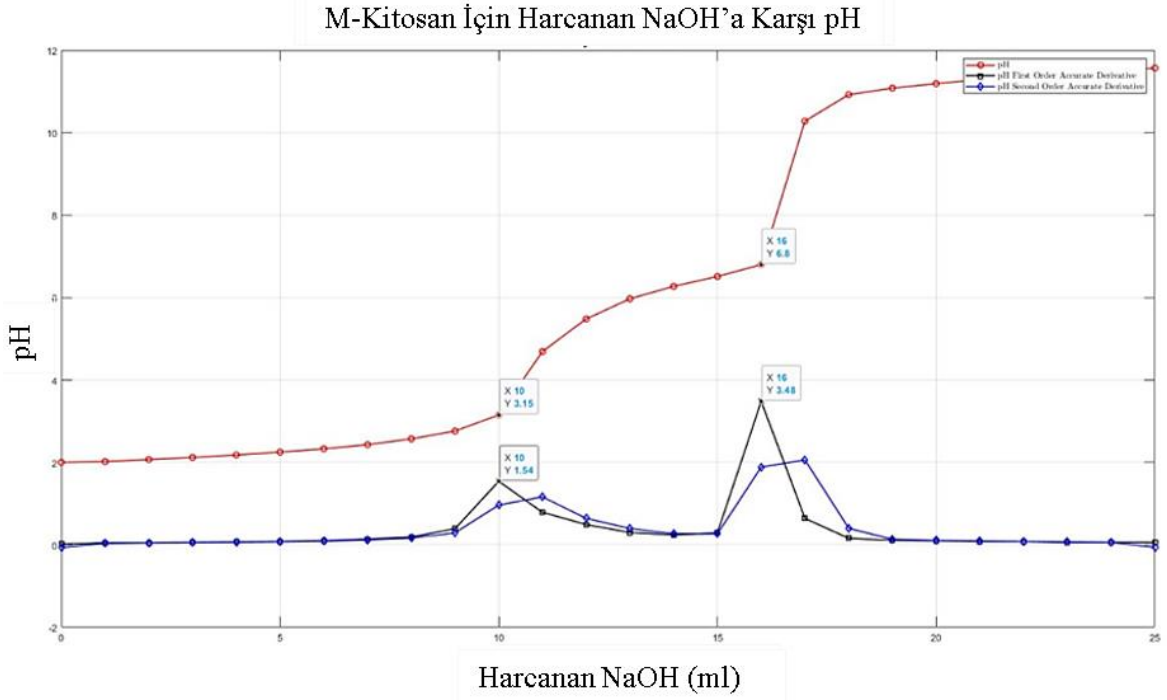
7.1.Deasetilasyon Derecesi

MK ve KK'nın deasetilasyon dereceleri eşitlik 6.15 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 7.1'de her iki kitosan için yapılan titrasyon deneyinin verileri yer almaktadır.

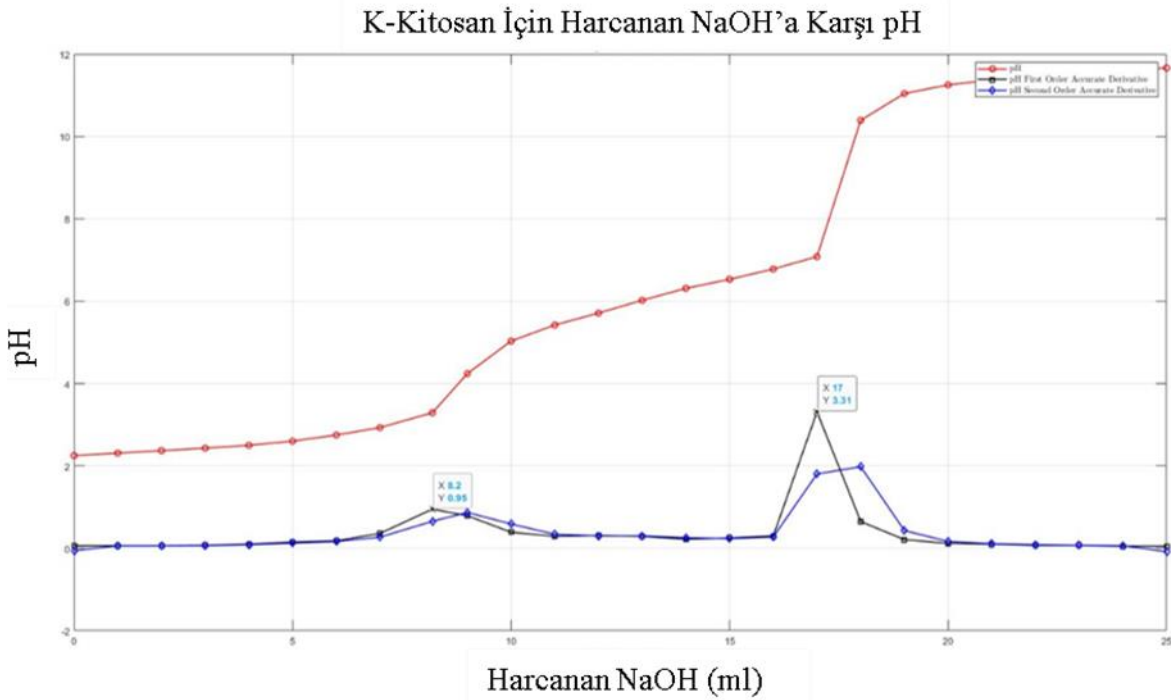
Çizelge 7.1. MK ve KK için titrasyon sonuçları.

MK		KK	
Harcanan NaOH miktarı (mL)	pH	Harcanan NaOH miktarı (mL)	pH
0	2,06	0	2,25
1	2,1	1	2,31
2	2,14	2	2,37
3	2,19	3	2,43
4	2,25	4	2,50
5	2,33	5	2,60
6	2,43	6	2,75
7	2,55	7	2,93
8	2,73	8,2	3,29
9	3,05	9	4,24
10	4,2	10	5,03
11	5,19	11	5,42
12	5,65	12	5,71
13	6,06	13	6,02
14	6,35	14	6,31
15	6,59	15	6,53
16	6,83	16	6,78
17	8,76	17	7,08
18	10,7	18	10,39
19	11	19	11,04
20	11,13	20	11,25
21	11,23	21	11,37
22	11,31	22	11,47
23	11,39	23	11,54
24	11,46	24	11,61
25	11,52	25	11,66

Şekil 7.1’de MK için, Şekil 7.2’de ise KK için oluşturulan grafik verilmiştir.



Şekil 7.1. MK titrasyon deneyi sonucu harcanan NaOH’a karşı pH grafiği.



Şekil 7.2. KK titrasyon deneyi sonucu harcanan NaOH’a karşı pH grafiği.

MK için $V_1=10$ mL ve $V_2=16$ mL alındığında yapılan hesaplama ile deasetilasyon derecesi %53,99 yani yaklaşık %54 olarak bulunmuştur. KK için $V_1=8,2$ mL ve $V_2=17$ mL alındığında yapılan hesaplama ile deasetilasyon derecesi %75,39 olarak bulunmuştur.

He vd.'nin (2015) yapmış olduğu çalışmadaki bilgilere göre deasetilasyon derecesi %55-%70 arasında ise düşük, %70-%85 arasında orta, %85-%95 arasında yüksek ve %95-%100 arasında ultra yüksek olarak değerlendirilmektedir. Buna göre MK %54 ile düşük, KK %75 ile orta deasetilasyon derecesine sahip grupta yer alır yorumu yapılabilir.

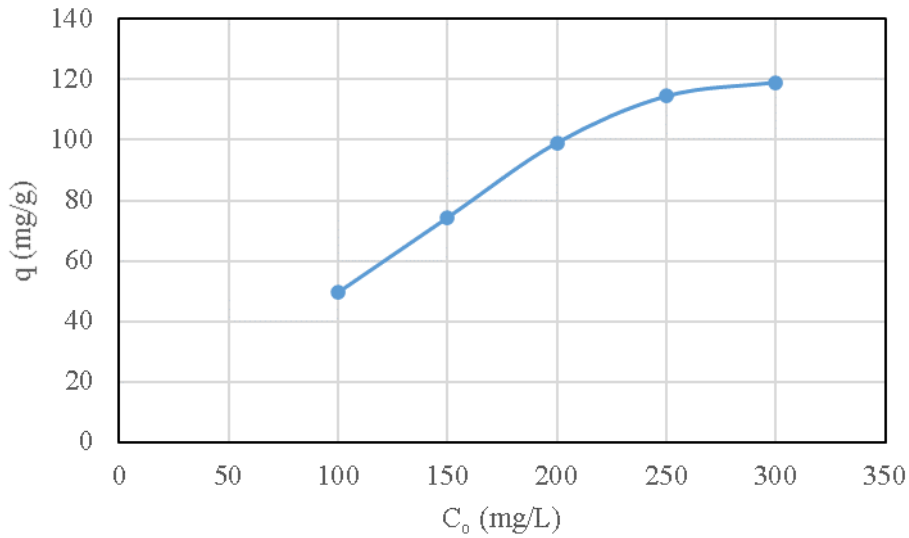
7.2. Mantardan Kitosan/Kil Biyanokompozit Adsorpsiyon Çalışmaları

7.2.1. Derişim etkisi

MK/KB'nin kullanıldığı çalışmalar için öncelikle derişimin adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktar (q) üzerine etkisi araştırıldı. Çizelge 7.2'de hesaplanan q ve % giderim değerleri verilmiştir. Şekil 7.3'te ise bu değerler kullanılarak oluşturulan izoterm görülmektedir.

Çizelge 7.2. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu q ve % giderim değerleri.

C_o (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	0,81	49,59	99,19
150	1,43	74,27	99,05
200	1,93	99,04	99,04
250	21,08	114,46	91,57
300	61,95	119,03	79,35



Şekil 7.3. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Derişim etkisi deneyi sonucunda derişim arttıkça adsorplanan miktarın arttığı görüldü. 200 mg/L başlangıç derişimine kadar olan çözeltilerde %99'luk bir giderime ulaşıldı. 250 mg/L'lik derişimden itibaren derişim arttıkça adsorplanan miktarın hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendi. Böylelikle adsorpsiyonla ilgili bilinen, adsorpsiyon seyreltik çözeltilerde konsantr çözeltilere göre daha fazladır durumu doğrulanmıştır.

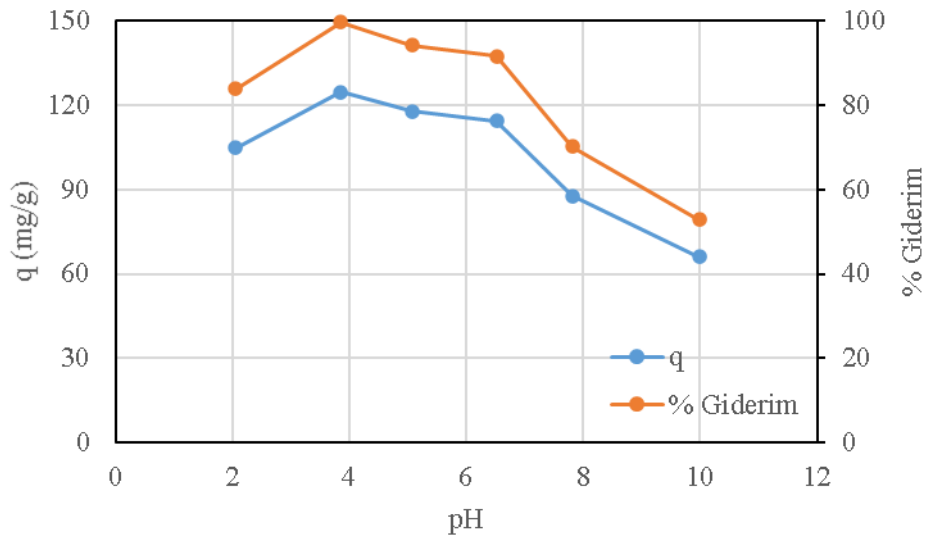
7.2.2. pH etkisi

MK/KB'nin kullanıldığı çalışmalarda boya çözeltilisinin pH'ı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden bir tanesidir. Farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon deneylerini yürütmek için 250 mg/L derişimindeki boya çözeltilisine 0,1'er g kitosan/kil bazlı biyolanokompozit adsorban eklendi. Başlangıç pH değerleri 2-10 aralığında incelendi. Çizelge 7.3'te adsorpsiyon sonucu elde edilen değerler yer almaktadır.

Çizelge 7.3. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu pH'ın q ve % giderime etkisi.

pH	C_d	q (mg/g)	% Giderim
2,05	40,34	104,83	83,86
3,85	0,92	124,54	99,63
5,07	14,61	117,69	94,15
6,52	21,08	114,46	91,57
7,81	74,70	87,65	70,12
9,99	117,96	66,02	52,82

Adsorpsiyon deneyi sonucu 6 farklı pH değerinin 3'ünde %90 üzerinde giderim sağlandı. pH 2,05-6,52 değerleri arasında giderimin %80'in üzerinde olduğu görüldü. Şekil 7.4'te adsorbanın birim kütlesi tarafından en yüksek adsorplanan miktarın pH 3,85'te olduğu görülmektedir. Böylelikle en uygun çalışma pH'ı Reaktif Mavi 221 boyası için 3,85 olarak seçildi. Ayrıca, madde elektriksel yönden yüklü bir iyon ise pH'ın etkisi önemli bir parametredir bilgisi doğrulanmıştır.



Şekil 7.4. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

7.2.3. Sıcaklık etkisi

MK/KB ile boya çözeltilisinin adsorpsiyonu pH 3,85 değerinde farklı sıcaklıklar altında incelendi. Üç farklı sıcaklık değerinde (25°C, 35°C ve 45°C) çeşitli başlangıç derişimlerinde boya çözeltileri ile çalışma gerçekleştirildi. Sıcaklığın adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktara (q) ve yüzde giderime etkisi araştırıldı. Çizelge 7.4-7.6'da elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 25°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

25°C			
C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	1,12	49,44	98,88
150	2,03	73,99	98,65
200	9,76	95,12	95,12
250	25,55	112,23	89,78
300	70,34	114,83	76,55

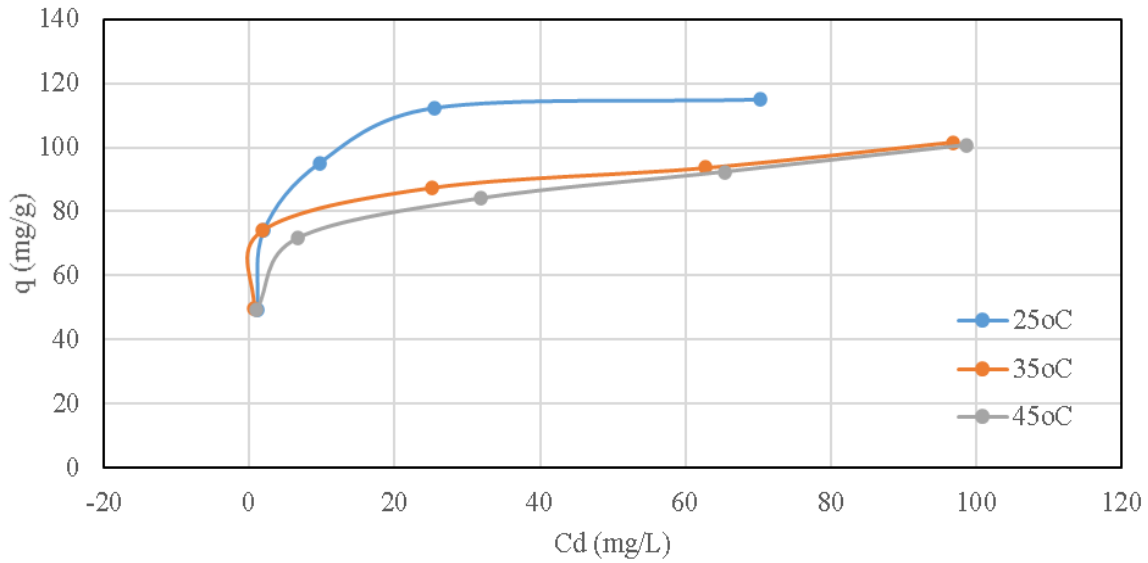
Çizelge 7.5. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 35°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

35°C			
C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	0,59	49,70	99,40
150	1,79	74,10	98,81
200	25,15	87,42	87,42
250	62,81	93,59	74,86
300	96,87	101,57	67,71

Çizelge 7.6. MK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 45°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

C _o (mg/L)	45°C		
	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	1,04	49,48	98,96
150	6,55	71,67	95,56
200	31,84	84,08	84,08
250	65,38	92,31	73,85
300	98,63	100,69	67,12

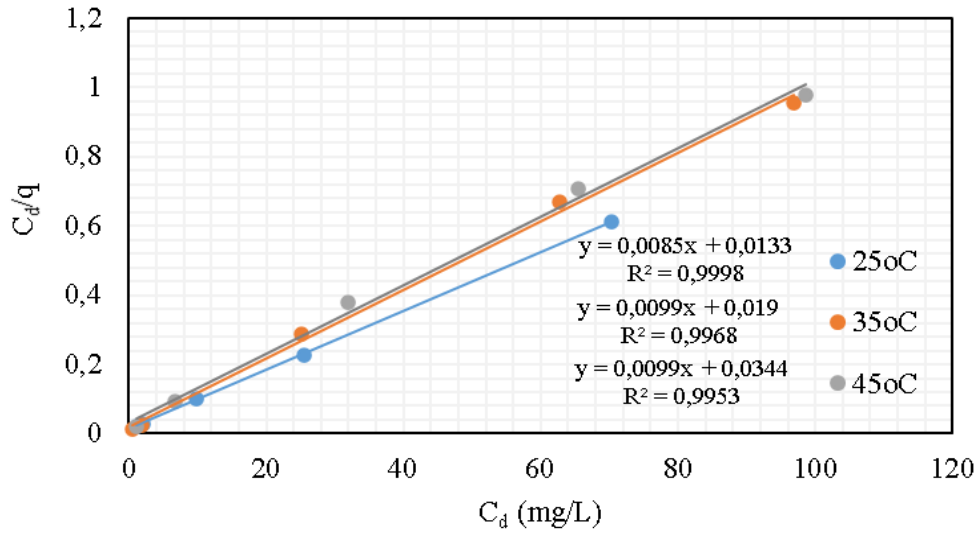
Bu sıcaklık değerlerinin her biri için C_d'ye (adsorpsiyondan sonra ölçülen derişim değeri) karşı adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktar grafiğe geçirildi ve Şekil 7.5'te gösterildi.



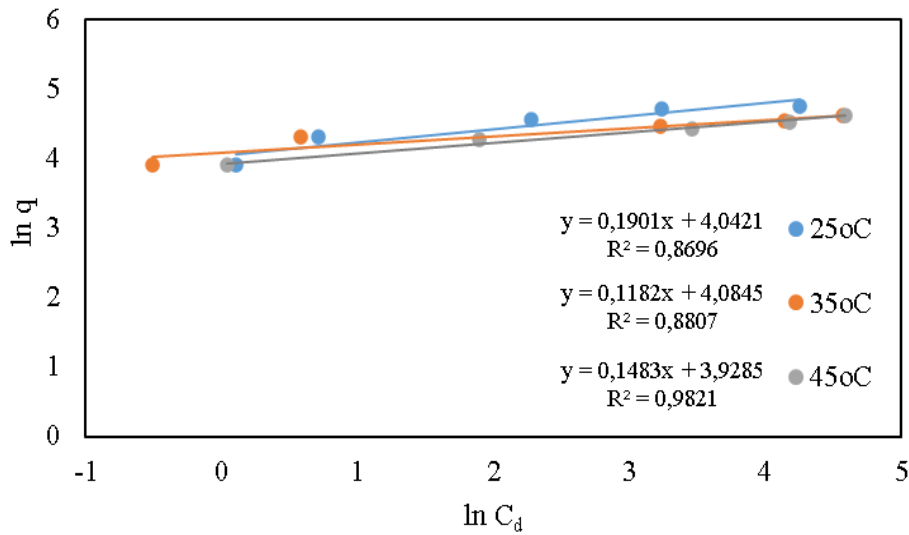
Şekil 7.5. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

Deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça giderimin azaldığı görüldü. Bu da adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanabileceğini göstermektedir.

Elde edilen verilerin hangi adsorpsiyon izoterm çeşidinde inceleneceğinin belirlenebilmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich İzotermi oluşturuldu. Şekil 7.6 ve 7.7’de izoterm doğruları gösterilmektedir.



Şekil 7.6. MK/KB için Langmuir İzoterm doğruları, denklemleri ve R² değerleri.



Şekil 7.7. MK/KB için Freundlich İzoterm doğruları, denklemleri ve R² değerleri.

Langmuir ve Freundlich İzoterm doğruları oluşturularak elde edilen eğim ve kesim noktaları bulunarak Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.

T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	b (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²	K _F	n	R ²
25	0,639	117,46	0,9998	56,95	5,26	0,8696
35	0,521	101,00	0,9968	59,41	8,46	0,8807
45	0,287	101,34	0,9953	50,83	6,75	0,9821

Elde edilen grafiğin hangi izoterm çeşidine uygun olduğunu görmek amacıyla R² değerleri karşılaştırıldı. R² değerinin 1'e yakın olduğu değer her üç sıcaklıkta da Langmuir izoterm doğrusunda olduğu belirlendi. Böylelikle verilerin Langmuir ile incelenmesi daha doğru olur sonucuna varıldı.

7.2.3.1 Termodinamik hesaplamalar

MK/KB'nin termodinamik hesaplamaları için eşitlik 6.7 kullanılarak ΔG , eşitlik 6.8 yardımıyla ΔH ve ΔS hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. MK/KB deneyleri sonucu hesaplanan ΔG , ΔH ve ΔS değerleri.

T (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
25	1108,6	-31,36	-108,90
35	1670,6		
45	3299,6		

Fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğinde dışarıya 5-50 kJ/mol aralığında ısı açığa çıkmaktadır. MK/KB ile boya giderim çalışması sonucu hesaplanan $\Delta H = -31,36$ kJ/mol değeri ile adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon olduğu yorumu yapılabilir.

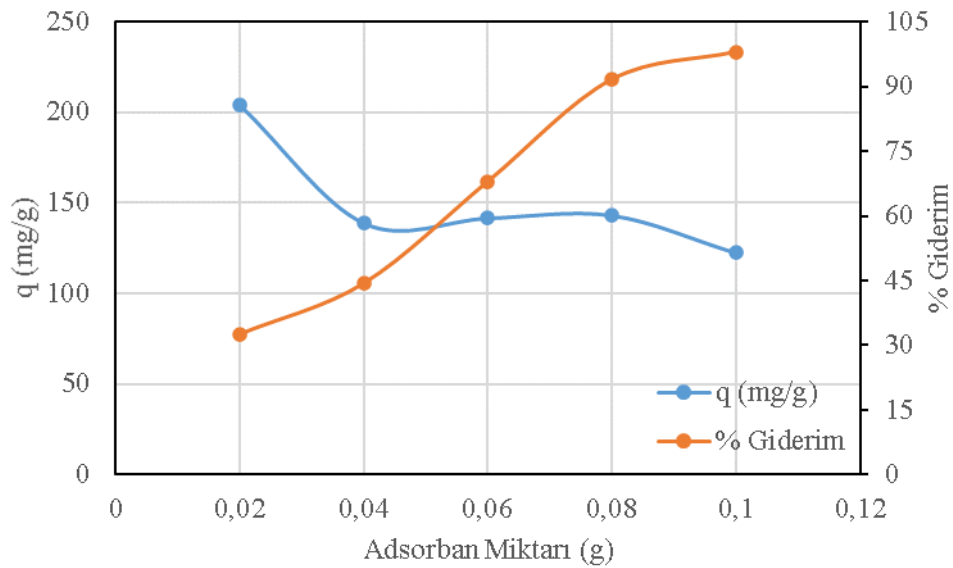
7.2.4. Adsorban miktarının etkisi

MK/KB kullanım miktarının adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktara ve yüzde giderime etkisi, 250 mg/L derişimindeki boya çözeltilisinde ve 0,02-0,1 g

adsorban miktarı aralığında incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 7.9’da verilmiştir. Şekil 7.8’de q ve yüzde giderim grafiği görülmektedir.

Çizelge 7.9. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi.

Adsorban Miktarı (g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
0,02	168,45	203,89	32,62
0,04	138,99	138,76	44,40
0,06	80,09	141,59	67,97
0,08	21,09	143,07	91,57
0,1	5,13	122,43	97,95



Şekil 7.8. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi.

Biyonanokompozit miktarı arttıkça adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktarın azaldığı ve yüzde giderimin arttığı görüldü.

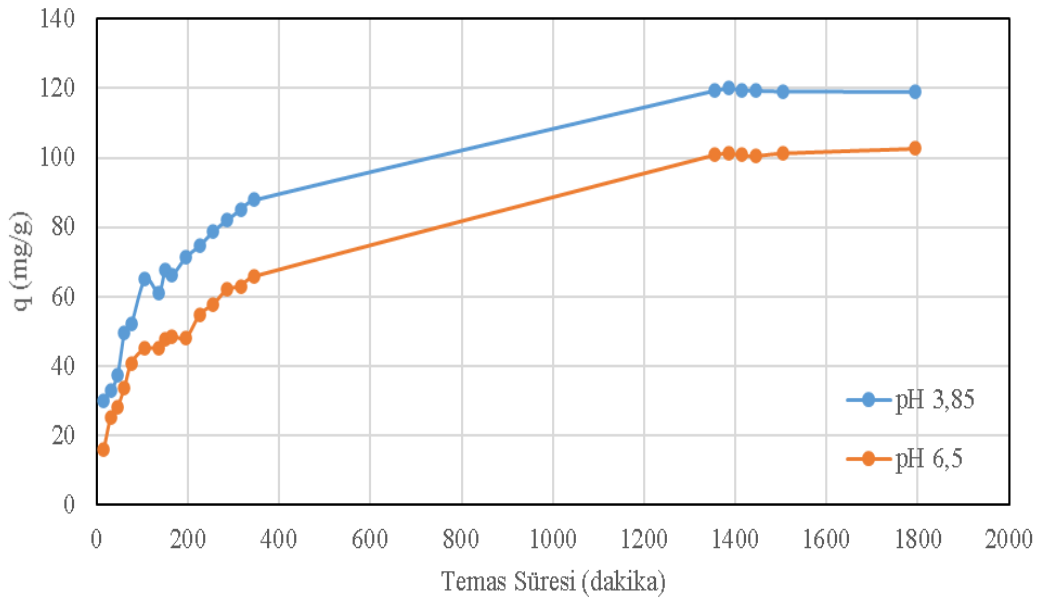
7.2.5. Temas süresi etkisi

MK/KB ile gerçekleştirilen giderim işleminde temas süresinin adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktarına (q) ve yüzde giderime etkisi araştırıldı. Çizelge 7.10 elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 7.10. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 3,85 ve pH 6,5'te C_d , q ve % giderim değerleri.

Temas Süresi (Dakika)	C_d (mg/L)		q (mg/g)		% Giderim	
	pH 3,85	pH 6,5	pH 3,85	pH 6,5	pH 3,85	pH 6,5
15	189,59	217,88	30,21	16,06	24,17	12,85
30	184,199	199,17	32,90	25,42	26,32	20,33
45	175,03	193,47	37,49	28,27	29,99	22,61
60	150,49	182,23	49,75	33,89	39,80	27,11
75	145,7	168,16	52,15	40,92	41,72	32,74
105	119,98	160	65,01	45	52,01	36
135	127,57	159,69	61,22	45,16	48,97	36,12
150	114,26	154,72	67,87	47,64	54,29	38,11
165	117,34	152,67	66,33	48,67	53,07	38,93
195	107,18	153,58	71,41	48,21	57,13	38,57
225	100,6	140,21	74,7	54,89	59,76	43,92
255	92,37	134,31	78,82	57,85	63,05	46,28
285	85,84	125,71	82,08	62,15	65,67	49,72
315	79,83	124,05	85,09	62,98	68,07	50,38
345	74,29	118,25	87,86	65,88	70,29	52,70
1355	11,19	48,18	119,40	100,91	95,52	80,73
1385	10,01	47,42	119,99	101,29	95,99	81,03
1415	10,98	48,49	119,51	100,75	95,61	80,60
1445	11,34	48,86	119,33	100,57	95,46	80,46
1505	11,66	47,34	119,17	101,33	95,34	81,06
1795	11,96	44,63	119,02	102,69	95,22	82,15

Temas süresine karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 7.9'de gösterilmiştir.



Şekil 7.9. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 3,85 ve pH 6,5'te temas süresine karşı q değerleri.

Temas süresi deneyleri sonucunda her iki pH değerinde de adsorpsiyonun yaklaşık 24 saatte dengeye ulaştığı görüldü. Deneysel q_e değeri pH 3,85 için 120 mg/g, kendi pH'ı için 102 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon mekanizmasının yalancı 1. mertebe ya da 2. mertebeye uygunluğunu belirlemek için yapılan çalışmalarda izlenen yol ve sonuçları aşağıda verilmiştir. Yalancı 1. mertebe hız eşitliği yönteminde t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kesme noktasından ise q_e bulundu. Yalancı (sözde, pseudo) 2. mertebe hız eşitliği yönteminde ise t 'ye (temas süresi) karşı t/q grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kesme noktasından ise k_2 bulundu. Çizelge 7.11'de yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için bulunan veriler bulunmaktadır.

Çizelge 7.11. MK/KB için yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için hesaplanan ve deneysel veriler (pH=3,85 ve 6,5).

	Deneysel q _e (mg/g)	Yalancı 1. mertebeden hız eşitliği için bulunan değerler			Yalancı 2. mertebeden hız eşitliği için bulunan değerler		
		k ₁ (dk ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _e (mg/g)	R ²
pH 3,85	120	0,00368	97,57	0,9934	5,9361.10 ⁻⁵	129,87	0,993
Kendi pH'ı	102	0,00346	92,83	0,9916	4,8278.10 ⁻⁵	112,36	0,9827

Çalışmanın hangi eşitlik ile inceleneceğinin belirlenebilmesi için deneysel verilerden elde edilen q_e değeri ve teorik olarak hesaplanan q_e değerinin birbirlerine ve R² değerinin 1'e yakın olması gereklidir.

pH 3,85'te yapılan çalışma neticesinde 1. mertebeden hız eşitliği denklemleri ile hesaplanan teorik q_e değeri 97,5663 mg/g, 2. mertebeden hız eşitliğinde bulunan değer 129,8701 mg/g'dir. pH 3,85'in deneysel q_e değeri de 120 mg/g olarak belirlendiğinden 2. mertebeden hız eşitliği bu çalışma için uygundur.

Kendi pH'ında yapılan çalışma neticesinde 1. mertebeden hız eşitliği denklemleri ile hesaplanan teorik q_e değeri 92,8325 mg/g, 2. mertebeden hız eşitliğinde bulunan değer 112,3596 mg/g'dir. Kendi pH'ının deneysel q_e değeri de 102 mg/g olarak belirlendiğinden 1. mertebeden hız eşitliği bu çalışma için uygundur.

Böylelikle pH 3,85 için 2. mertebeden hız eşitliğinin uygun olduğu, kendi pH değeri için ise 1. mertebeden hız eşitliğinin uygun olduğu görülmüştür.

7.3. Karides Kabuğundan Kitosan/Kil Biyonanokompozit Adsorpsiyon Çalışmaları

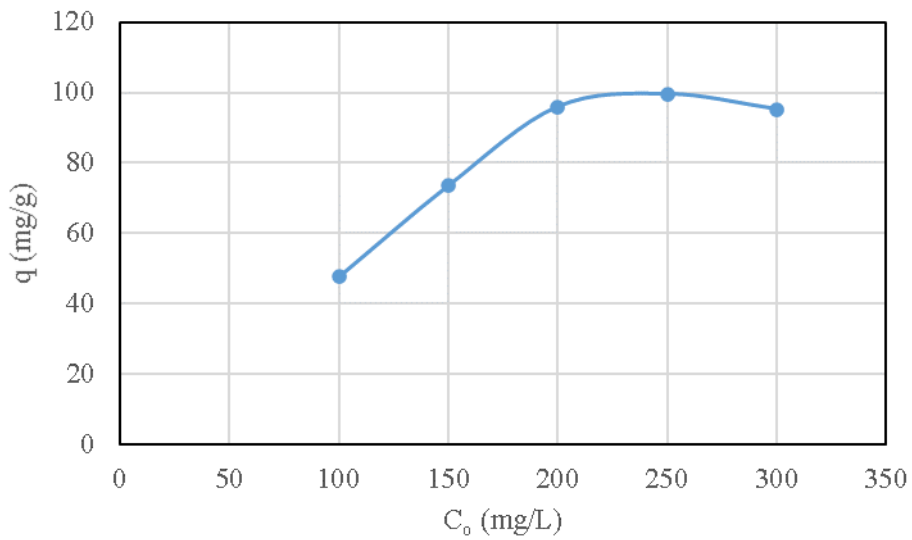
7.3.1. Derişim etkisi

KK/KB'nin kullanıldığı çalışmalar için öncelikle derişimin adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktar (q) üzerine etkisi araştırıldı. Çizelge 7.12'de hesaplanan q ve

% giderim değerleri verilmiştir. Şekil 7.10'da ise bu değerler kullanılarak oluşturulan izoterm görülmektedir.

izelge 7.12. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu q ve % giderim değerleri.

C_o (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	%Giderim
100	4,61	47,69	95,39
150	3,01	73,49	97,99
200	8,19	95,90	95,90
250	50,84	99,58	79,66
300	109,41	95,29	63,53



Şekil 7.10. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Derişim etkisi deneyi sonucunda derişim arttıka adsorplanan miktarın arttıkı görüldü. 200 mg/L başlangı derişimine kadar olan zeltelerde %99'luk bir giderime ulaşıldı. 200 mg/L'lik derişimden itibaren derişim arttıka adsorplanan miktarın hemen hemen sabit kaldıkı gözlendi. Böylelikle adsorpsiyonla ilgili bilinen, adsorpsiyon seyreltik zeltelerde konsantr zeltelere göre daha fazladır durumu doğrulanmıştır.

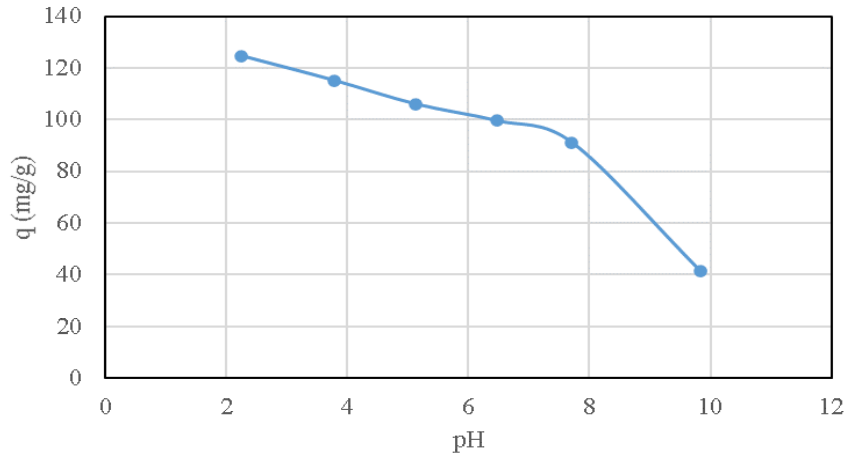
7.3.2. pH etkisi

KK/KB'nin kullanıldığı çalışmalarda boya çözeltisinin pH'ı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden bir tanesidir. Farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon deneylerini yürütmek için 250 mg/L derişimindeki boya çözeltisine 0,05'er g kitosan/kil bazlı biyonanokompozit adsorban eklendi. Başlangıç pH değerleri 2-10 aralığında incelendi. Çizelge 7.13'te adsorpsiyon sonucu elde edilen değerler yer almaktadır.

Çizelge 7.13. MK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH etkisi sonucu q ve % giderim değerleri.

pH	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
2,25	0,66	124,67	99,74
3,78	19,65	115,18	92,14
5,12	37,84	106,08	84,86
6,48	50,84	99,58	79,66
7,71	67,68	91,16	72,93
9,84	167,49	41,26	33,00

Adsorpsiyon deneyi sonucu 6 farklı pH değerinin 2'sinde %90 üzerinde giderim sağlandı. pH 2,25–5,12 değerleri arasında giderimin %80'in üzerinde olduğu görüldü. Şekil 7.11'de adsorbanın birim kütlesi tarafından en yüksek adsorplanan miktarın pH 2,25'te olduğu görülmektedir. Böylelikle en uygun çalışma pH'ı Reaktif Mavi 221 boyası için 2,25 olarak seçildi. Ayrıca, madde elektriksel yönden yüklü bir iyon ise pH'ın etkisi önemli bir parametredir bilgisi doğrulanmıştır.



Şekil 7.11. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

7.3.3. Sıcaklık etkisi

KK/KB ile boya çözeltisinin adsorpsiyonu pH 2,25 değerinde farklı sıcaklıklar altında incelendi. Çizelge 7.14-7.16'da elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 7.14. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 25°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

	25°C		
C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	0,012	49,99	99,99
200	1,29	99,35	99,35
300	3,61	148,19	98,79
400	19,86	190,07	95,04
500	91,38	204,31	81,72

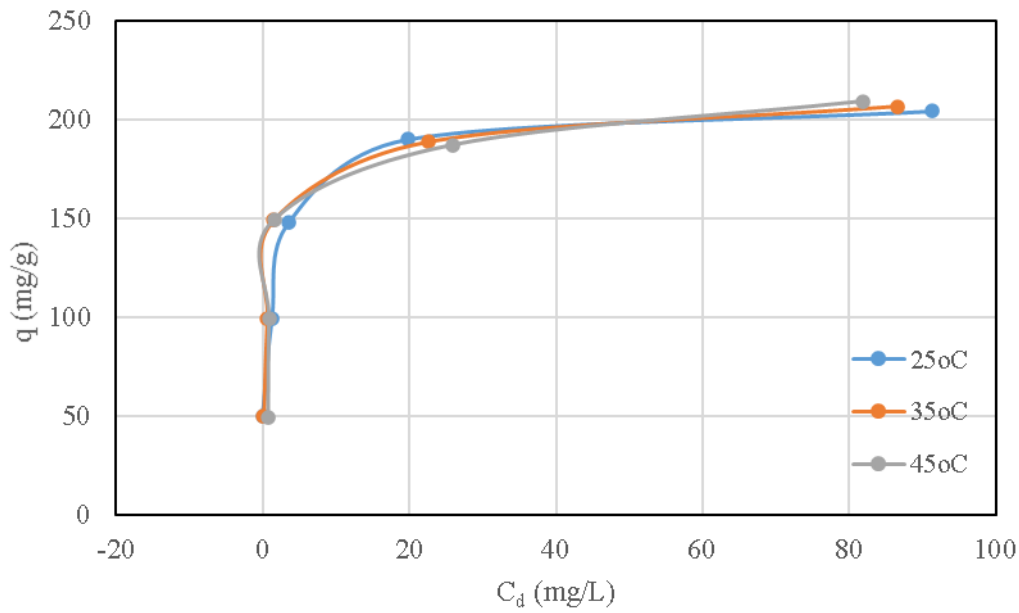
Çizelge 7.15. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 35°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

	35°C		
C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	0,1166	49,9417	99,8834
200	0,5726	99,7137	99,7137
300	1,4689	149,2656	99,51037
400	22,576	188,712	94,356
500	86,652	206,674	82,6696

Çizelge 7.16. KK/KB ile Reaktif Mavi 221'in 45°C'de adsorpsiyonu sonucu elde edilen q ve % giderim değerleri.

45°C			
C _o (mg/L)	C _d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
100	0,78	49,61	99,22
200	0,89	99,56	99,56
300	1,55	149,22	99,48
400	25,91	187,05	93,52
500	81,82	209,08	83,64

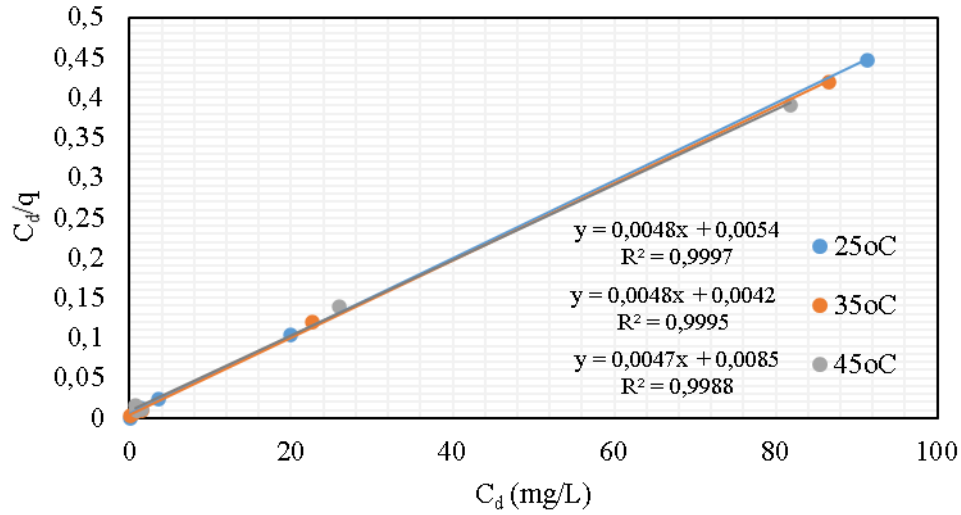
Bu sıcaklık değerlerinin her biri için C_d'ye (adsorpsiyondan sonra ölçülen derişim değeri) karşı adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktar grafiğe geçirildi ve Şekil 7.12'de gösterildi.



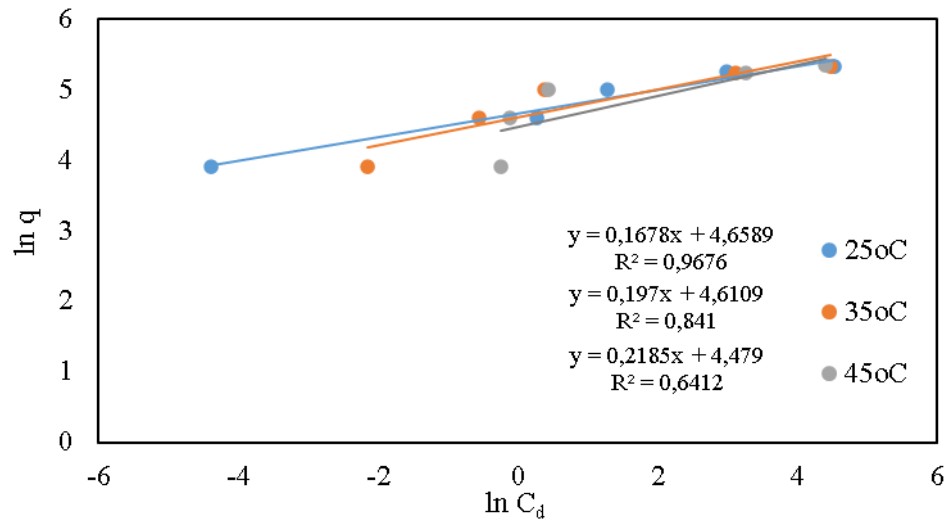
Şekil 7.12. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

Deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça giderimde büyük bir değişiklik olmadığı görüldü.

Elde edilen verilerin hangi adsorpsiyon izoterm çeşidinde inceleneceğinin belirlenebilmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermi oluşturuldu. Şekil 7.13 ve 7.14'te izoterm doğruları gösterilmektedir.



Şekil 7.13. KK/KB için Langmuir İzoterm doğruları, denklemleri ve R² değerleri.



Şekil 7.14. KK/KB için Freundlich İzoterm doğruları, denklemleri ve R² değerleri.

Langmuir ve Freundlich İzoterm doğruları oluşturularak elde edilen eğim ve kesim noktaları bulunarak Çizelge 7.17'de verilmiştir.

Çizelge 7.17. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri.

T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	b (L/mg)	q _m (mg/g)	R ²	K _F	n	R ²
25	0,905	206,45	0,9997	105,52	5,96	0,9676
35	1,143	207,9	0,9995	100,58	5,08	0,8410
45	0,554	212,38	0,9988	88,14	4,58	0,6412

Elde edilen grafiğin hangi izoterm çeşidine uygun olduğunu görmek amacıyla R² değerleri karşılaştırıldı. R² değerinin 1'e yakın olduğu değer her üç sıcaklıkta da Langmuir izoterm doğrusunda olduğu belirlendi. Böylelikle verilerin Langmuir ile incelenmesi daha doğru olur sonucuna varıldı.

7.3.3.1. Termodinamik Hesaplamalar

KK/KB'nin termodinamik hesaplamaları için eşitlik 6.7 kullanılarak ΔG , eşitlik 6.8 yardımıyla ΔH ve ΔS hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 7.18'de verilmiştir.

Çizelge 7.18. MK/KB deneyleri sonucu hesaplanan ΔG , ΔH ve ΔS değerleri.

T (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
25	246,9	-8,67	-62,91
35	-342,4		
45	1559,1		

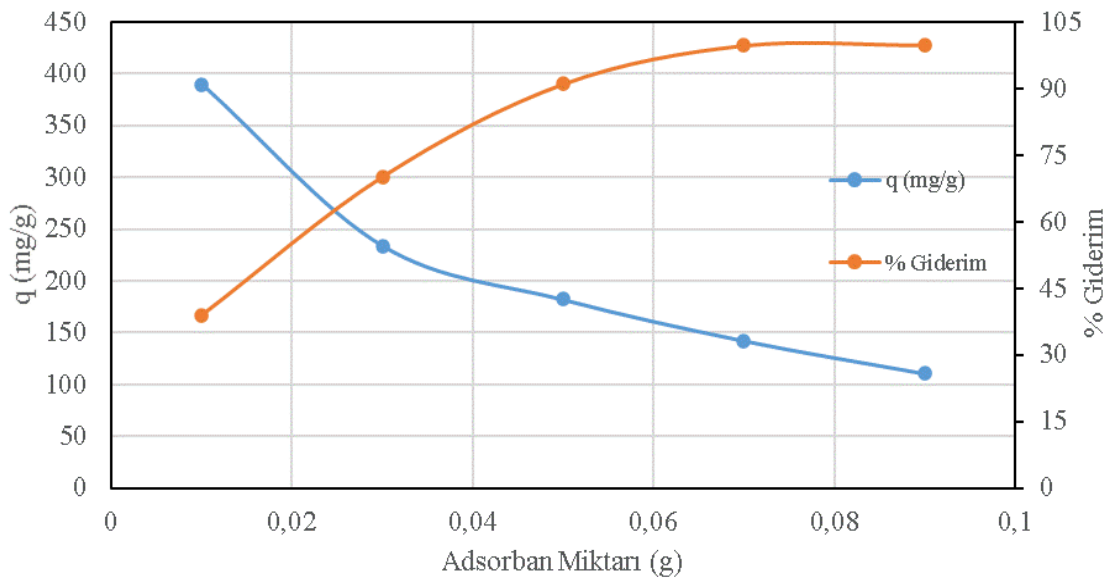
Fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğinde dışarıya 5-50 kJ/mol aralığında ısı açığa çıkmaktadır. MK/KB ile boya giderim çalışması sonucu hesaplanan $\Delta H = -8,67$ kJ/mol değeri ile adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon olduğu yorumu yapılabilir.

7.3.4. Adsorban miktarının etkisi

KK/KB kullanım miktarının q ve % giderime etkisi, 400 mg/L derişimindeki boya çözeltilisinde ve 0,01-0,09 g adsorban miktarı aralığında incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 7.19'da verilmiştir. Şekil 7.15'te q ve yüzde giderim grafiği görölmektedir.

Çizelge 7.19. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi.

Adsorban Miktarı (g)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% Giderim
0,01	244,25	389,38	38,94
0,03	119,41	233,83	70,15
0,05	35,86	182,07	91,036
0,07	1,10	142,46	99,72
0,09	0,70	110,92	99,82



Şekil 7.15. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonu sonucu adsorban miktarının q ve % giderime etkisi.

Biyonanokompozit miktarı arttıkça adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktarın azaldığı ve yüzde giderimin arttığı görüldü.

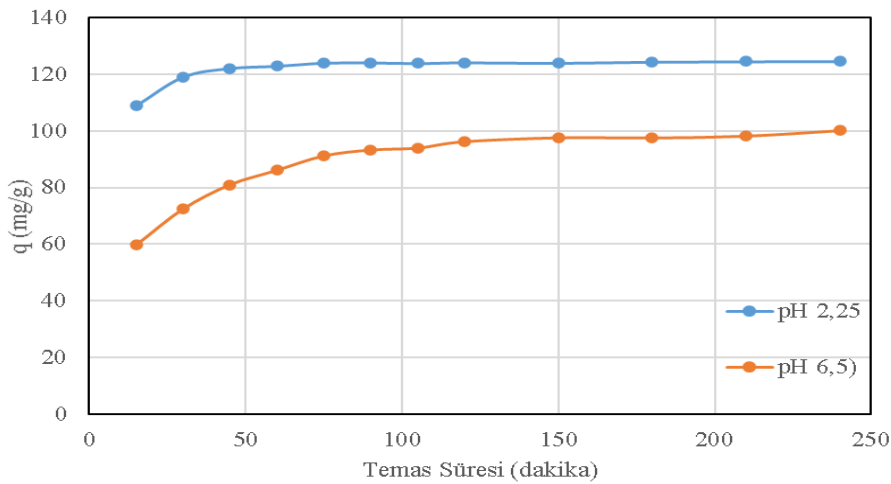
7.3.5. Temas süresi etkisi

KK/KB ile gerçekleştirilen giderim işleminde temas süresinin adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan miktarına (q) ve yüzde giderime etkisi araştırıldı. Çizelge 7.20’de elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 7.20. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 2,25 ve pH 6,5’te C_d , q ve % giderim değerleri.

Temas Süresi (Dakika)	C_d (mg/L)		q (mg/g)		% Giderim	
	pH 2,25	pH 6,5	pH 2,25	pH 6,5	pH 2,25	pH 6,5
15	32,36	130,63	108,82	59,69	87,057	47,75
30	11,91	105,16	119,04	72,42	95,23	57,94
45	5,72	87,96	122,14	81,02	97,71	64,82
60	4,14	77,74	122,93	86,13	98,35	68,90
75	1,92	67,58	124,04	91,21	99,23	72,97
90	1,75	63,38	124,13	93,31	99,30	74,65
105	2,22	62,02	123,89	93,99	99,11	75,19
120	1,67	57,50	124,17	96,25	99,33	76,99
150	2,02	54,79	123,99	97,61	99,19	78,08
180	1,20	54,88	124,39	97,56	99,52	78,049
210	0,93	53,62	124,54	98,19	99,63	78,55
240	0,75	49,73	124,63	100,13	99,70	80,11

Temas süresine karşı q değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 7.16’da gösterilmiştir.



Şekil 7.16. KK/KB ile Reaktif Mavi 221 adsorpsiyonunda pH 2,25 ve pH 6,5’te temas süresine karşı q değerleri.

Temas süresi deneyleri sonucunda pH 2,25'te adsorpsiyonun yaklaşık 1 saatte dengeye ulaştığı görüldü, pH 6,5'ta ise yaklaşık 3,5 saatte dengeye ulaşmıştır. Deneysel q_e değeri pH 2,25 için 125 mg/g, kendi pH'ı için 100 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon mekanizmasının yalancı 1. mertebe ya da 2. mertebeye uygunluğunu belirlemek için yapılan çalışmalarda izlenen yol ve sonuçları aşağıda verilmiştir. Yalancı 1. mertebe hız eşitliği yönteminde t'ye karşı $\log(q_e - q)$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kesme noktasından ise q_e bulundu. Yalancı 2. mertebe hız eşitliği yönteminde ise t'ye (temas süresi) karşı t/q grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kesme noktasından ise k_2 bulundu.

Çizelge 7.21'de yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için hesaplanan değerler verilmiştir.

Çizelge 7.21. KK/KB için yalancı 1. ve 2. mertebeden hız eşitlikleri için hesaplanan ve deneysel değerler (pH=2,25 ve 6,5).

	Deneysel	Yalancı (sözde,p pseudo) 1. mertebeden hız eşitliği için bulunan değerler			Yalancı (sözde,p pseudo) 2. mertebeden hız eşitliği için bulunan değerler		
		q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)
pH 2,25	125	0,01313	5,81	0,7428	0,7079	125	1
Kendi pH'ı	100	0,01635	36,83	0,9383	0,0850	104,17	0,9996

Çalışmanın hangi eşitlik ile inceleneceğinin belirlenebilmesi için deneysel verilerden elde edilen q_e değeri ve teorik olarak hesaplanan q_e değerinin birbirlerine ve R^2 değerinin 1'e yakın olması gereklidir.

pH 2,25'te yapılan çalışma neticesinde 1. mertebeden hız eşitliği denklemleri ile hesaplanan teorik q_e değeri 5,81 mg/g, 2. mertebeden hız eşitliğinde bulunan değer 125 mg/g'dir. pH 2,25'in deneysel q_e değeri de 125 mg/g olarak belirlendiğinden 2. mertebeden hız eşitliği bu çalışma için uygundur.

Kendi pH'ında yapılan çalışma neticesinde 1. mertebeden hız eşitliği denklemleri ile hesaplanan teorik q_e değeri 36,83 mg/g, 2. mertebeden hız eşitliğinde bulunan değer 104,17 mg/g'dir. Kendi pH'ının deneysel q_e değeri de 100 mg/g olarak belirlendiğinden 2. mertebeden hız eşitliği bu çalışma için uygundur.

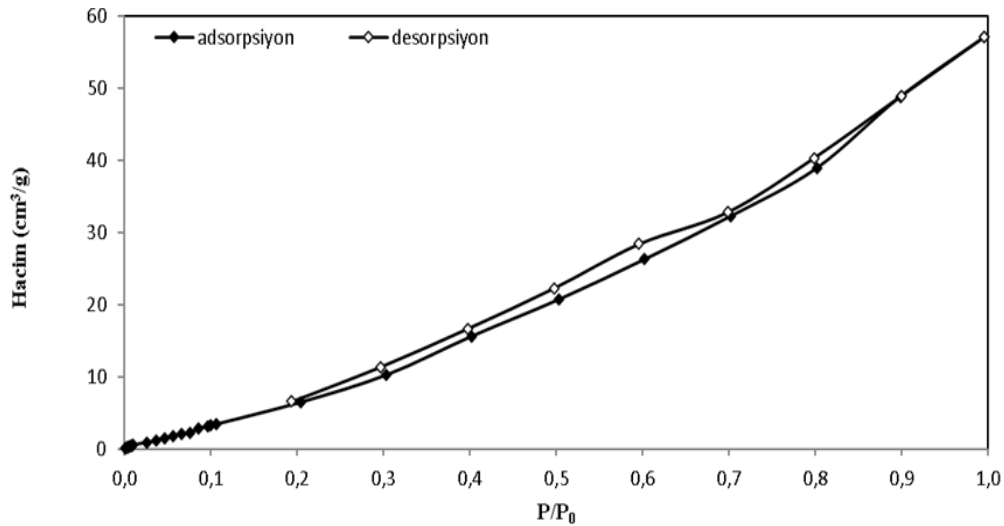
Böylelikle her iki pH değerinde de 2. mertebeden hız eşitliğinin kullanılmasının daha doğru olacağı sonucuna varılmıştır.

7.4. Karakterizasyon Çalışması Sonuçları

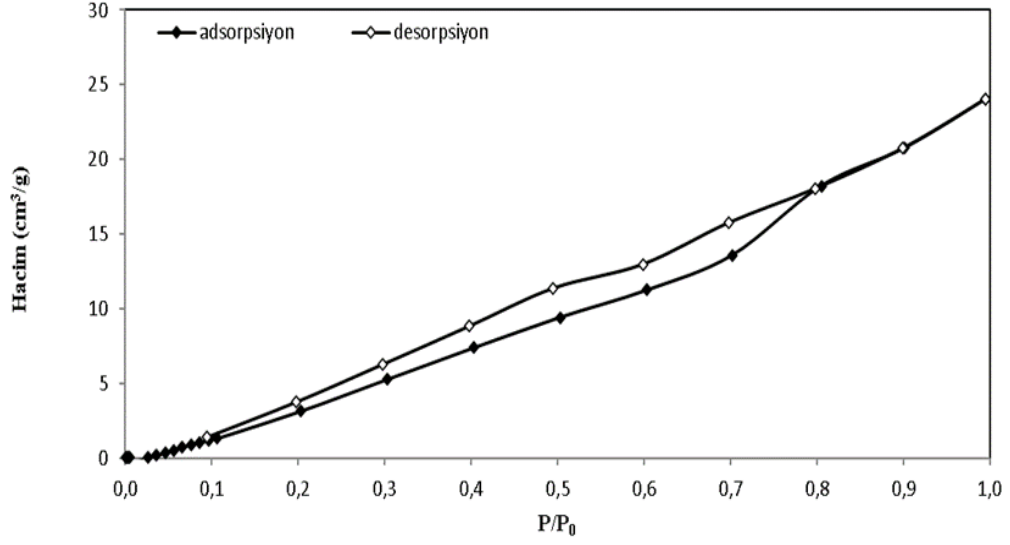
Numunelerin analizleri ile elde edilen N_2 adsorpsiyon, FTIR ve FE-SEM sonuçları aşağıda verilmiştir.

7.4.1. N_2 adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve gözenek özellikleri belirlenmesi

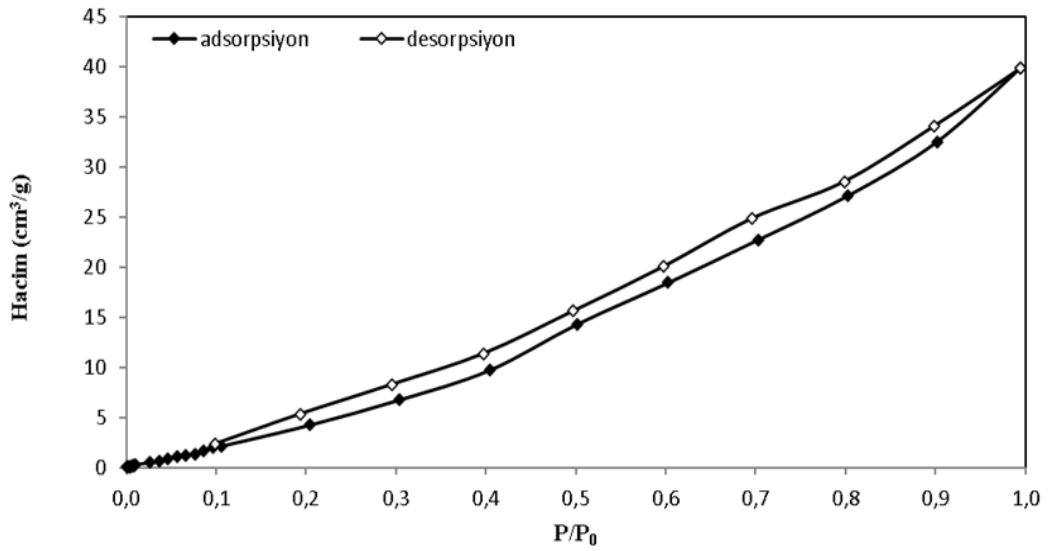
MK, KK, MK/KB, KK/KB ve bentonit kilinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 7.17- 7.21'de gösterilmiştir.



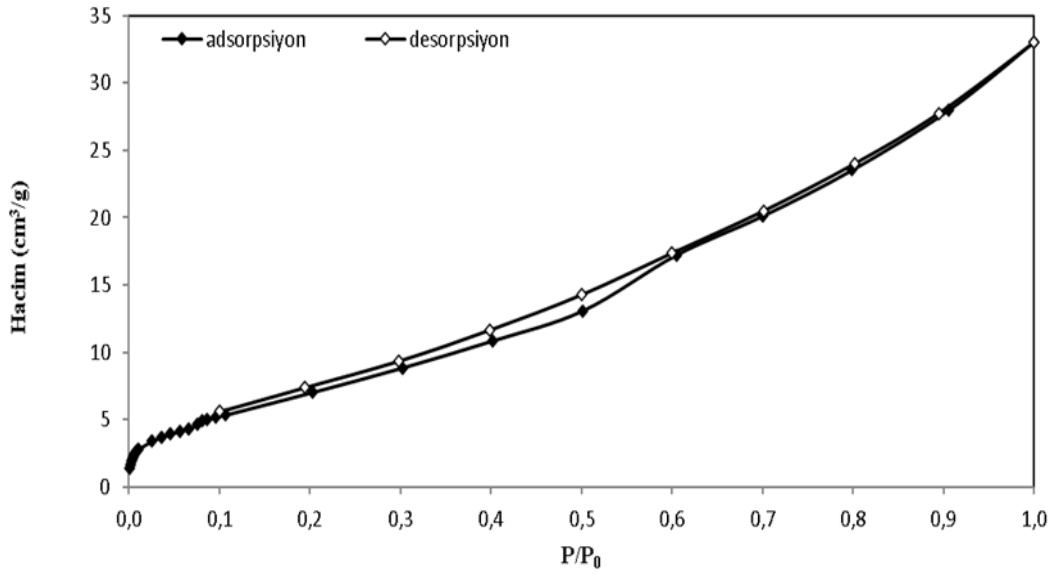
Şekil 7.17. MK için N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



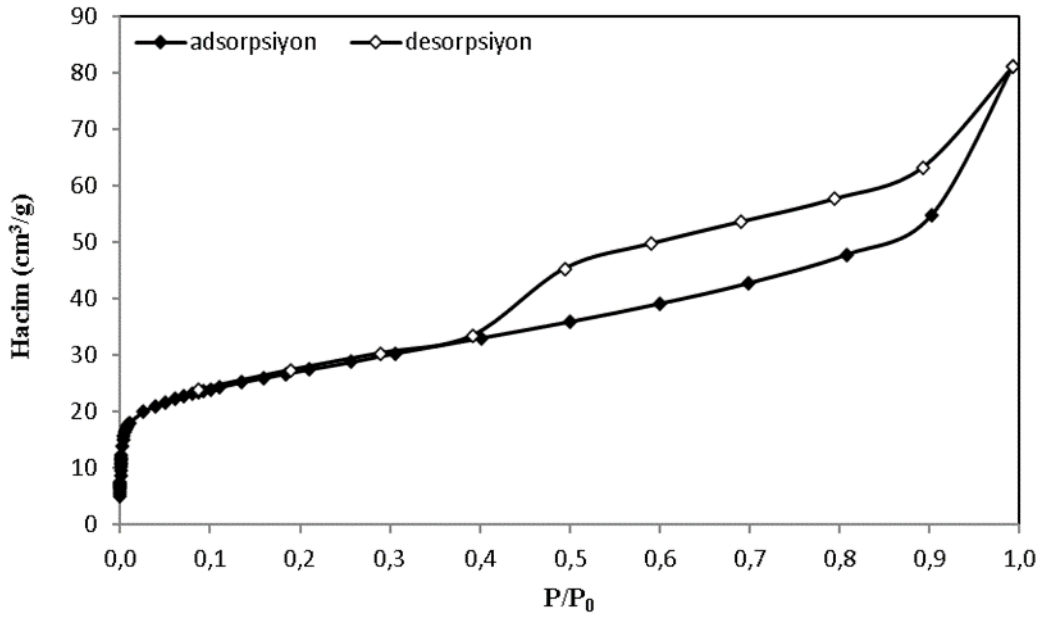
Şekil 7.18. MK/KB için N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.19. KK için N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.20. KK/KB için N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

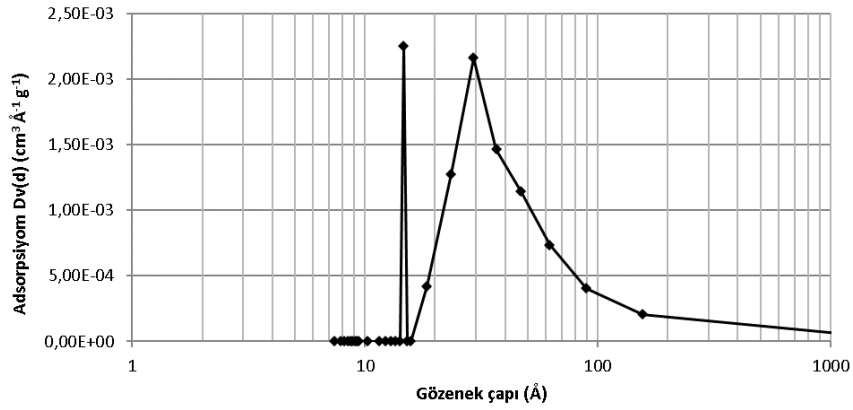


Şekil 7.21. Bentonit kili için N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

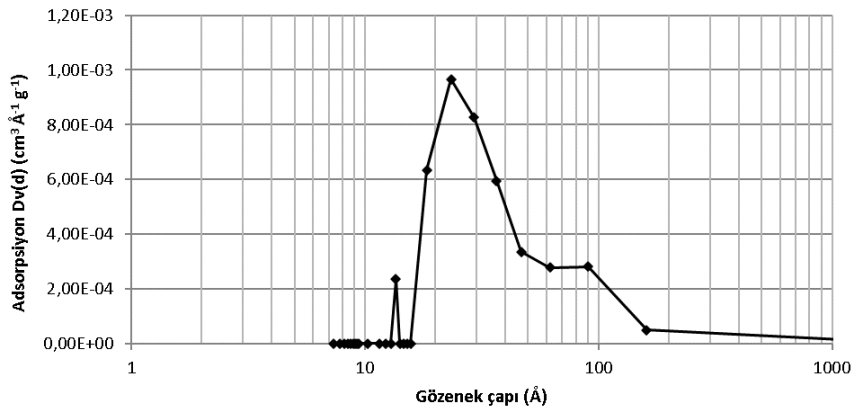
Elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) sınıflandırılmasına göre incelendiğinde MK, MK/KB, KK ve KK/KB izotermi tip V olarak, bentonit kili izotermi ise tip IV olarak adlandırılır. Tip V izotermi bük görülmemektedir bu durum oldukça zayıf adsorban ve adsorplanan etkileşimi olduğunu gösterir. Bağıl basınç arttığında adsorplanan azot hacmi artar. Tip IV

izotermide bu da mezo ve makro gözenekler bulunur. Bu tipte kapiler yoğuşma gerçekleşir, basınç arttıkça gözenek içindeki buhar yoğunlaşır. Böylelikle histeresis halkası görülür.

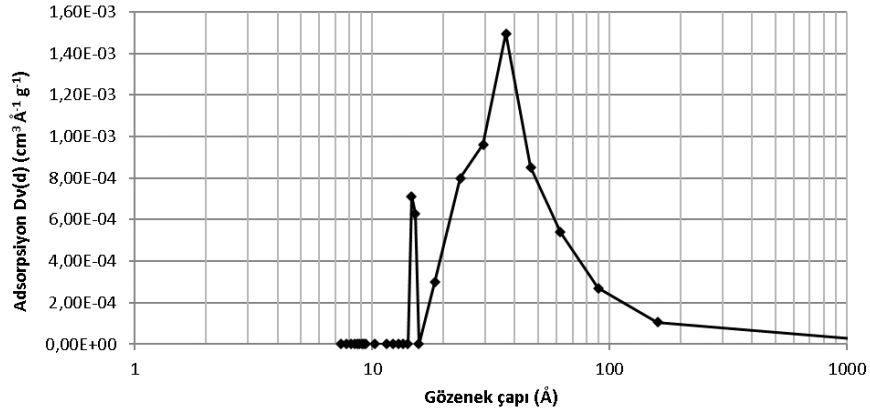
MK, MK/KB, KK, KK/KB ve kil için gözenek boyut dağılımları Şekil 7.22-7.26'da gösterilmiştir.



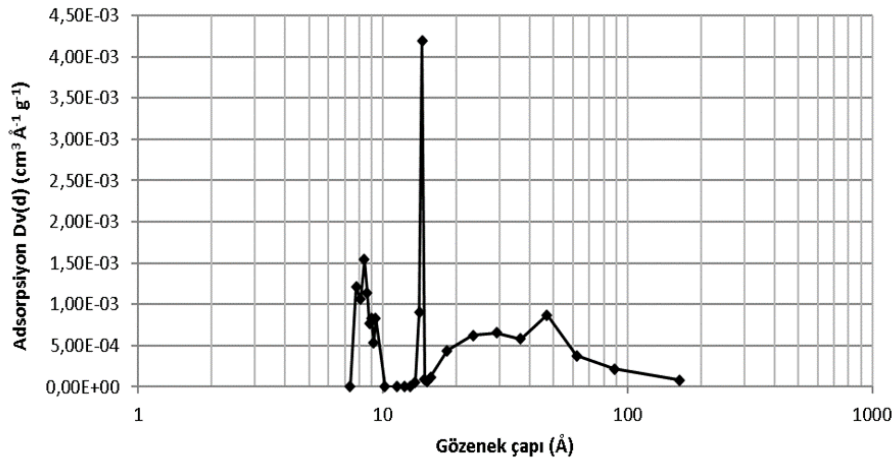
Şekil 7.22. MK gözenek boyut dağılımı.



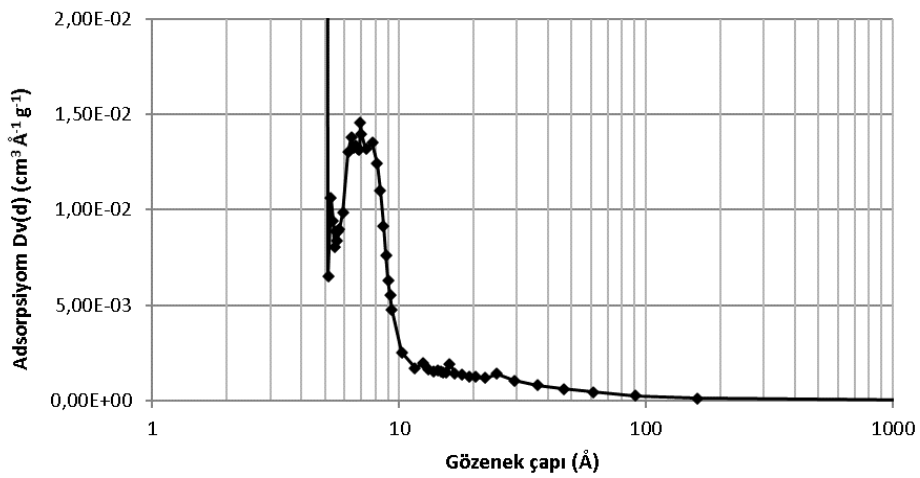
Şekil 7.23. MK/KB gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.24. KK gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.25. KK/KB gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.26. Bentonit kili gözenek boyut dağılımı.

Gözenek boyut dağılımı (VT) Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile, mikro gözenek hacmi (V_{mikro}) DR yöntemi ile bulunmuştur. Çizelge 7.22’de tüm numunelerin yüzey alanı ve gözenek özellikleri verilmiştir.

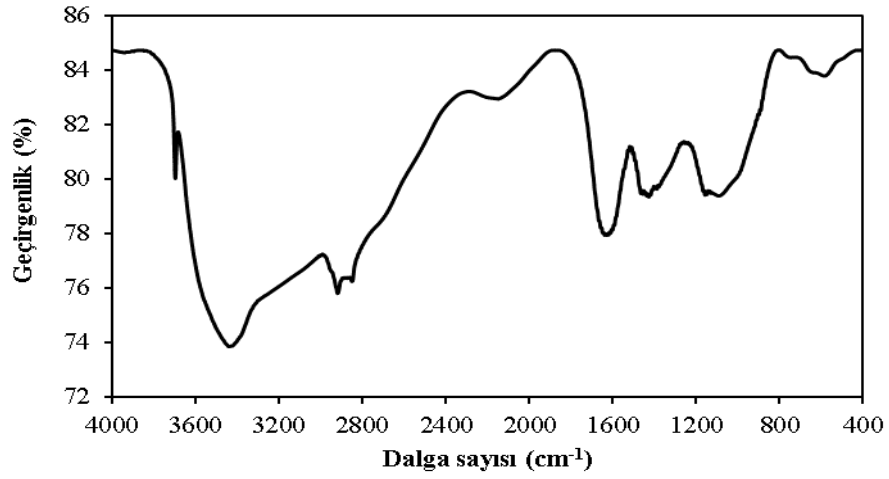
Çizelge 7.22. Numunelerin yüzey alanı ve gözenek boyutları.

Numune	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi, VT (cm^3/g)	Mikro Gözenek Hacmi, V_{mikro} (cm^3/g)	Mezo Gözenek Hacmi, V_{mezo} (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı, D_p (nm)
MK	52,97	0,0884	0,0035	0,0849	6,67
MK/KB	47,13	0,0373	0,0001	0,0372	3,16
KK	44,63	0,0618	0,00571	0,05609	5,54
KK/KB	30,19	0,0512	0,00778	0,04342	6,78
Bentonit	93,98	0,0322	0,0936	0,1258	5,33

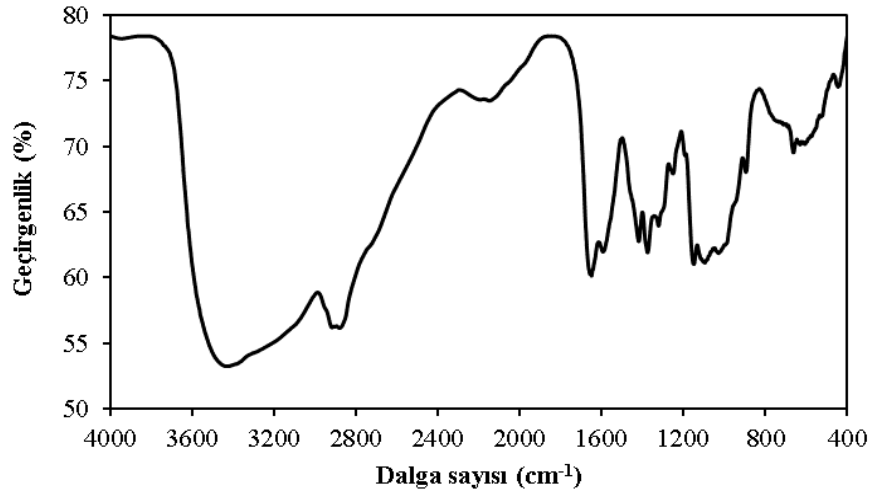
Gözenek genişliği 2-50 nm arasında olan gözeneklere mezo gözenek denir. Çizelge 7.22’de görüldüğü gibi her numune bu aralıkta bulunmaktadır. Böylelikle numunelerin mezo gözenekli yapılar olduğu anlaşılır. MK ve KK’nın yüzey alanları biyonanokompozit oluşturulduktan sonra azalmıştır. Bunun sebebi olarak kilin kitosan gözeneklerini doldurması gösterilebilir.

7.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları

MK ve KK için FTIR analizi sonrası elde edilen sonuçlar Şekil 7.27 ve 7.28’de verilmiştir.



Şekil 7.27. MK için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği.



Şekil 7.28. KK için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği.

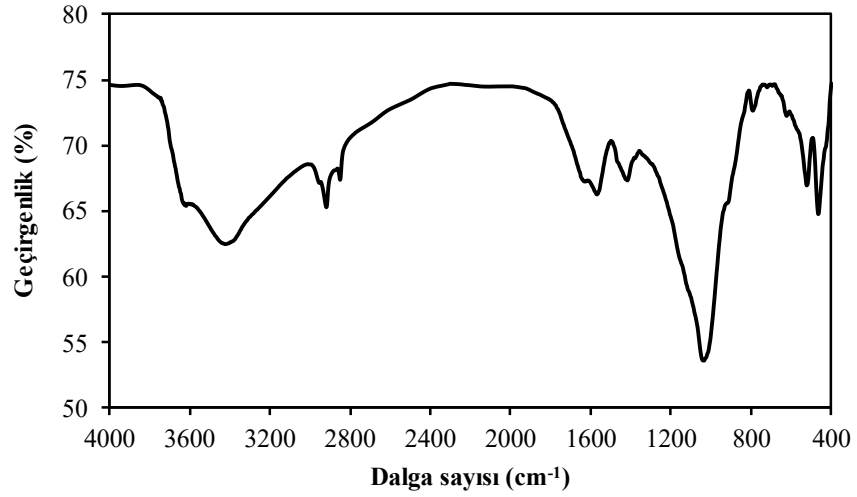
FTIR analizi fonksiyonel grupların varlığının belirlenmesinde kullanılır. Çizelge 7.23'te Ospina vd.'nin (2015) çalışmasında bulunan literatür ve standart kitosan verileri ile bu çalışmada üretilen MK ve KK'nın verileri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 7.23. Ospina vd.'nin (2015) elde ettiği kitosanlar ve MK, KK FTIR analizi sonuçları.

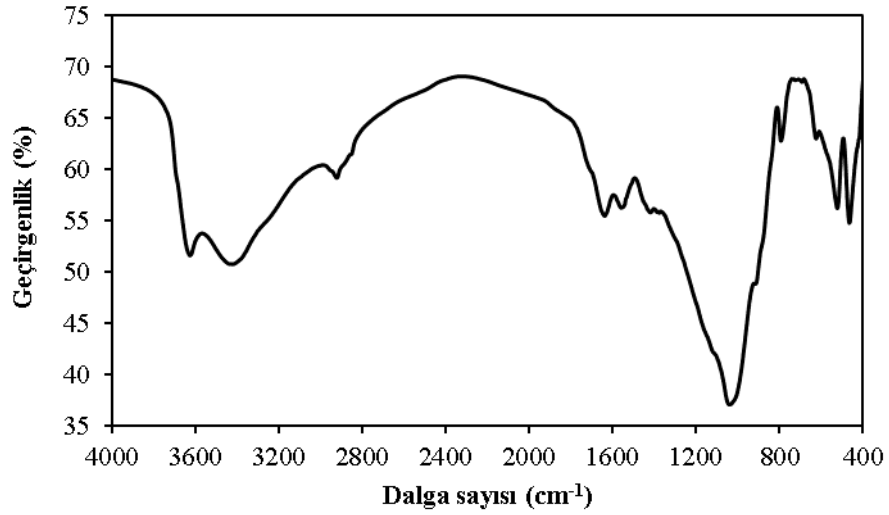
Molekül	Literatürdeki kitosan (cm ⁻¹)	Standart kitosan (cm ⁻¹)	MK (cm ⁻¹)	KK (cm ⁻¹)
-OH grubu gerilmesi	3450	3445	3440	3440
N-H grubu gerilmesi	3292	-	-	-
C-H grubu gerilmesi	2919 ve 2868	2925 ve 2897	2920 ve 2850	2920 ve 2884
Amid I	1655	1660	1630	1651
CH ₃ gerilmesi	1430	1440	1428	1420
-NH ₂ grubunun iki katına çıkması	1550	1590	-	1592
Amid III	1313	1312	-	1325
C-O-C antisimetrik gerilme köprüsü	1154	1160	1157	1151
C-O gerilmesi	1080 ve 1029	1073 ve 1029	1092	1097 ve 1029
CH anomerik grup gerilmesi	896	890	-	893

MK'nın FTIR sonuçlarına bakıldığında 3440 cm⁻¹'de -OH grubu gerilimi, 2920 ve 2850 cm⁻¹'de C-H grubu gerilimi, 1428 cm⁻¹'de CH₃ grubu gerilmesi, 1092 cm⁻¹'de ise C-O gerilmesi görülmektedir. KK'nın FTIR sonuçlarına bakıldığında ise 3440 cm⁻¹'de -OH grubu gerilimi, 2920 ve 2884 cm⁻¹'de C-H grubu gerilimi, 1420 cm⁻¹'de CH₃ grubu gerilmesi, 1097 ve 1029 cm⁻¹'de ise C-O gerilmesi görülmektedir. Sonuç olarak literatür ile uyumlu kitosanlar elde edilmiştir yorumu yapılır.

MK/KB ve KK/KB için FTIR analizi sonrası elde edilen sonuçlar Şekil 7.29 ve 7.30'da verilmiştir.



Şekil 7.29. MK/KB için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği.



Şekil 7.30. KK/KB için dalga sayısına karşı geçirgenlik grafiği.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.24'te verilmiştir.

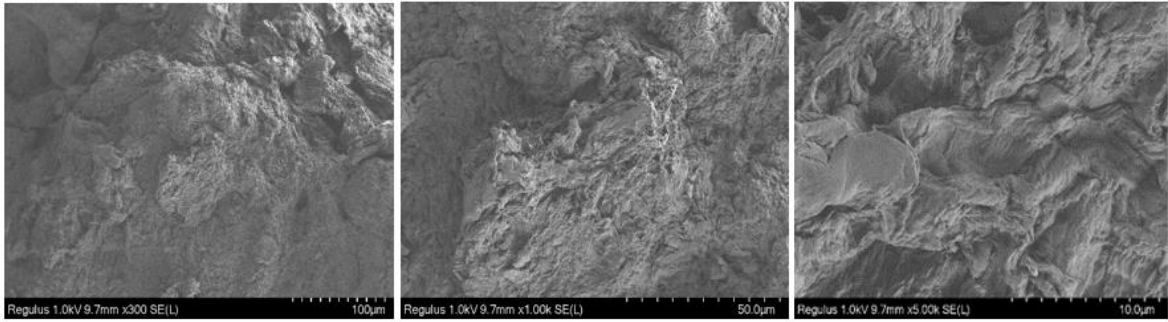
Çizelge 7.24. MK/KB, KK/KB'nın FTIR sonuçları.

Molekül	MK/KB (cm ⁻¹)	KK/KB (cm ⁻¹)
-OH grubu gerilmesi	3424	3425
C-H grubu gerilmesi	2920	2925
-NH ₂ grubu gerilmesi	1418	1421
Al-OH grubu gerilmesi	792	794
Si-O grubu gerilmesi	523	524

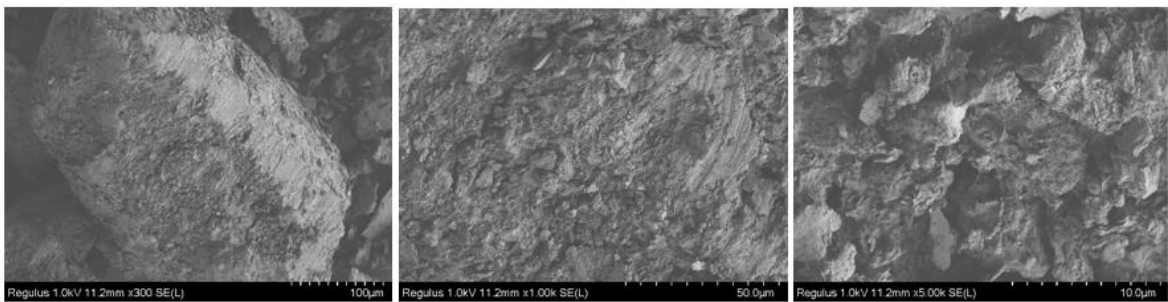
MK/KB'nin FTIR sonuçlarına bakıldığında 3424 cm^{-1} 'de -OH grubu gerilmesi, 2920 cm^{-1} 'de C-H grubu gerilmesi görülmüştür. 1418 cm^{-1} 'de -NH₂ grubuna ait pik bulunmaktadır. 792 cm^{-1} 'de Al-OH grubu gerilmesi, 523 cm^{-1} 'de Si-O grubu gerilimi bulunmaktadır. KK/KB'nin FTIR sonuçlarına bakıldığında ise 3425 cm^{-1} 'de -OH grubu gerilmesi, 2925 cm^{-1} 'de C-H grubu gerilmesi görülmüştür. 1421 cm^{-1} 'de -NH₂ grubuna ait pik bulunmaktadır. 794 cm^{-1} 'de Al-OH grubu gerilmesi, 524 cm^{-1} 'de Si-O grubu gerilimi bulunmaktadır. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında literatürdekine benzer biyonanokompozitler elde edilmiştir yorumu yapılır.

7.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analiz sonuçları

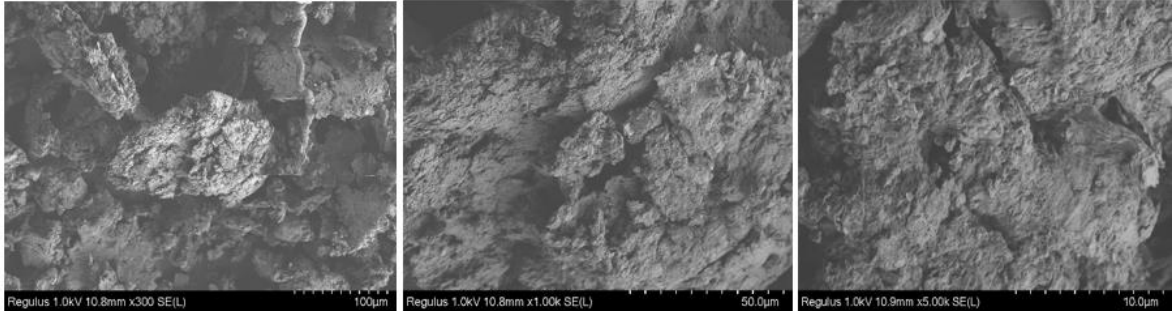
MK, MK/KB, adsorpsiyon sonrası MK/KB, KK, KK/KB ve adsorpsiyon sonrası KK/KB numuneleri için FE-SEM görüntüleri Şekil 7.31-7.36'da verilmiştir.



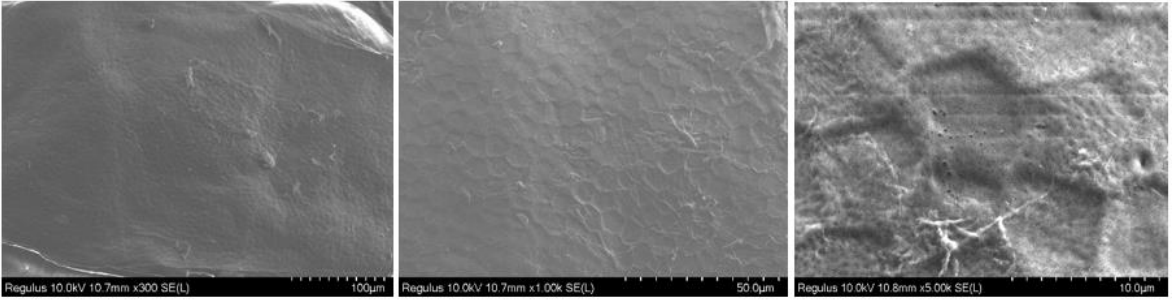
Şekil 7.31. MK için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).



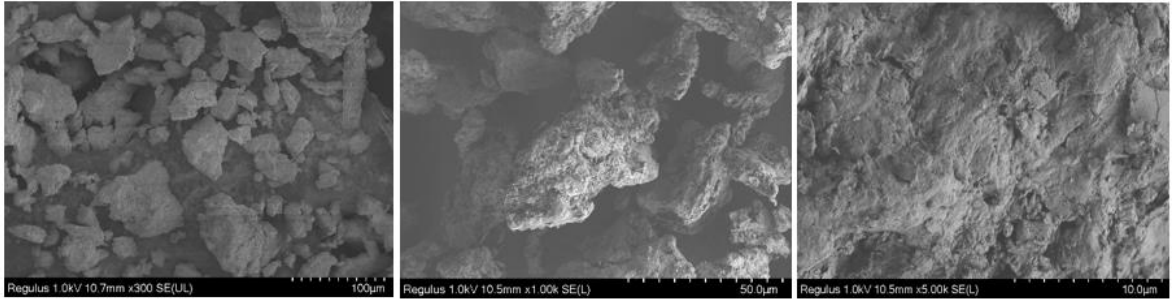
Şekil 7.32. MK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).



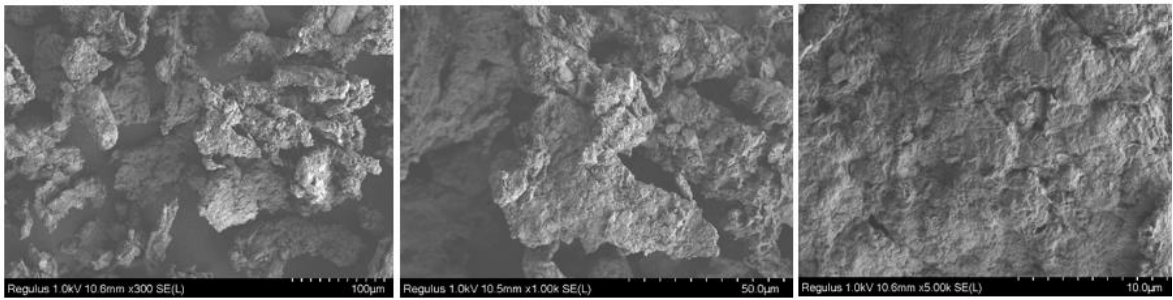
Şekil 7.33. Adsorpsiyon sonrası MK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).



Şekil 7.34. KK için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).



Şekil 7.35. KK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).



Şekil 7.36. Adsorpsiyon sonrası KK/KB için FE-SEM görüntüleri (x300, x1000 ve x5000).

Numunelerin yapılarının incelenebilmesi ve karşılaştırılması için FE-SEM görüntüleri alınmıştır. Her bir numune birbirinden farklı yüzey yapısı göstermektedir. MK ve KK incelendiğinde kompozit oluşturulmadan önce daha boşluklu yapıya sahip olduğu fakat kil ile MK/KB ve KK/KB adsorbanları oluşturulduğunda bunların yüzeylerinin kil ile doldurulduğu görülmektedir. Bir deniz ürününden elde edilen KK'nın altıgen şeklindeki yapısı oldukça ilgi çekicidir. Numunelerin EDS elementel analizleri Çizelge 7.25'te verilmiştir.

Çizelge 7.25. EDS elementel analiz sonuçları.

Element (Ağırlıkça %)	MK	MK/KB	Adsorpsiyon Sonrası MK/KB	KK	KK/KB	Adsorpsiyon Sonrası KK/KB
C (Karbon)	58,83	42,76	49,37	47,54	14,97	41,41
N (Azot)	5,35	-	-	13,05	-	-
O (Oksijen)	35,82	35,70	28,06	39,41	41,62	32,93
Al (Alüminyum)	-	11,07	8,91	-	10,27	7,45
Si (Silisyum)	-	10,47	13,66	-	28,93	18,21
Na (Sodyum)	-	-	-	-	0,95	-
Mg (Magnezyum)	-	-	-	-	1,02	-
K (Potasyum)	-	-	-	-	2,23	-
Toplam	100	100	100	100	100	100

Karbon elementinin adsorpsiyon sonrası MK/KB ve KK/KB adsorbanlarında artmış olması boyanın adsorbana yüklenmiş olduğunun bir göstergesidir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada mantardan ve karides kabuğundan kitosan elde edildi ve bu iki kitosan bentonit kili ile birleştirilerek yeni biyonanokompozitler sentezlendi. Bu sentez sonucu elde edilen biyonanokompozitler adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanıldı. Reaktif mavi 221 boyasının adsorpsiyonla giderimi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar neticesinde giderim için en uygun şartlar belirlendi. Kitosan ve biyonanokompozit malzemelerin karakterizasyon işlemleri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM), enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) ve fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile yapıldı. Sonuç olarak yapılması planlanan biyoyumlu, biyoparçalanır, ekonomik, doğal kaynaklardan elde edilebilen, sürdürülebilir ve oldukça etkili biyonanokompozit adsorbanlar oluşturulmuştur. Aynı zamanda birçok çalışmada kullanılan ticari kitosan (deniz kabuklularından elde edilen) yerine mantardan elde edilen kitosanın kullanılabilceği de bu çalışma sayesinde kanıtlanmıştır. Çalışma ile ilgili sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

Mantardan elde edilen kitosan (MK) ve karides kabuğundan elde edilen kitosan (KK) için sırasıyla deasetilasyon dereceleri %54 ve %75'tir. MK düşük, KK orta derecede deasetilasyon derecesine sahiptir.

MK/KB kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemleri ile beş farklı parametre incelendi. Bunlar derişim, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresidir. Derişim etkisi deneyi ile beş farklı başlangıç derişiminin dördünde %90'ın üzerinde giderim gözlemlendi. pH etkisi deneyi ile altı farklı pH değerinin dördünde %90 üzerinde giderim sağlanırken en yüksek giderimin pH 3,85'te sağlandığı görüldü. Sıcaklık etkisi deneyinde adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça bir miktar azaldığı fakat genel olarak sıcaklıkla değişmediği yorumu yapıldı. Her sıcaklıkta Langmuir İzotermi'nin bu çalışma için uygun olduğu belirlendi. Adsorpsiyon çeşidinin fiziksel adsorpsiyon olduğu yorumu yapıldı. Adsorban miktarı deneyinde en iyi giderim 0,1 g MK/KB kullanımında sağlandı. Temas süresi etkisi deneyinde adsorpsiyonun her iki pH değerinde de 24 saatte dengeye geldiği saptandı. pH 3,85 değerinde deneysel q_e değeri 120 mg/g olarak bulundu ve yalancı 1. ve 2. mertebenden hız eşitlikleri denklemleri ile yapılan hesaplamalar sonucu 2. mertebenden hız eşitliğinin uygun olduğu görüldü. Kendi pH değerinde (6,5) deneysel q_e değeri de 102 mg/g olarak bulundu ve yalancı 1. ve 2.

mertebenden hız eşitlikleri denklemleri ile yapılan hesaplamalar sonucu 1. mertebeden hız eşitliğinin uygun olduğu görüldü.

KK/KB kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemleri ile beş farklı parametre incelendi. Bunlar derişim, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresidir. Derişim etkisi deneyi ile beş farklı başlangıç derişiminin üçünde %90'ın üzerinde giderim gözlemlendi. pH etkisi deneyi ile altı farklı pH değerinin ikisinde %90 üzerinde giderim sağlanırken en yüksek giderimin pH 2,25'te sağlandığı görüldü. Sıcaklık etkisi deneyinde adsorpsiyonun sıcaklıkla değişmediği yorumu yapıldı. Her sıcaklık için Langmuir İzotermi'nin bu çalışma için uygun olduğu belirlendi. Yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu adsorpsiyon çeşidinin fiziksel adsorpsiyon olduğu yorumu yapıldı. Adsorban miktarı deneyi ile en iyi giderim 0,09 g adsorban kullanımında sağlandı. Temas süresi etkisi deneyinde pH 2,25'te adsorpsiyonun 1 saatte, pH 6,5'te 3,5 saatte dengeye geldiği saptandı. pH 2,25 değerinde deneysel q_e değeri 125 mg/g olarak bulundu ve yalancı 1. ve 2. mertebenden hız eşitlikleri denklemleri ile yapılan hesaplamalar sonucu 2. mertebeden hız eşitliğinin uygun olduğu görüldü. Kendi pH değerinde (6,5) deneysel q_e değeri de 98 mg/g olarak bulundu ve yalancı 1. ve 2. mertebenden hız eşitlikleri denklemleri ile yapılan hesaplamalar sonucu 2. mertebeden hız eşitliğinin uygun olduğu görüldü.

IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) sınıflandırılmasına göre incelenen MK, MK/KB, KK ve KK/KB izotermi tip V olarak, bentonit kili izotermi ise tip IV olarak adlandırıldı. Kitosan ve biyonanokompozitlerin mezo gözenekli yapılar olduğu anlaşıldı. MK ve KK'nın FTIR analizleri sonucunda literatür ile uyumlu kitosanlar elde edildiği anlaşıldı. MK/KB ve KK/KB'nin FTIR analizleri sonucunda da literatür ile benzer biyonanokompozitler elde edildiği görüldü. MK ve KK'nın FE-SEM görüntüleri incelendiğinde kompozit oluşturulmadan önce daha boşluklu yapıya sahip olduğu fakat kil ile MK/KB ve KK/KB adsorbanları oluşturulduğunda bunların yüzeylerinin kil ile doldurulduğu görülmektedir. Karbon elementinin (C) adsorpsiyon sonrası MK/KB ve KK/KB adsorbanlarında artış göstermesi boyanın adsorbana yüklenmiş olduğunun bir kanıtıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ajmal, A., Majeed I., Malik, R.N., Iqbal, M., Arif Nadeem, M., Hussain I., Yousuf, S., Mustafa, G., Zafar, M.I., Amtiaz Nadeem, M., 2016, Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders, Journal of Environmental Chemical Engineering.
- Akbar, M.U., Rehman, F., Ibrahim, M., Barikani, M., Mohammadi, M., Sobhani, H., Mohammadi, A., Farrukh, M.A., 2020, Chapter 4: Processing methods of bionanocomposites, Bionanocomposites.
- Anonim, 2018, Pultrüzyon nedir, <http://pultruzyonmakinesi.com/blog/pultruzyon-nedir>, erişim tarihi: 16.06.2021.
- Awasthi, A., Jadhao, P., Kumari, K., 2019, Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment, Springer.
- Baltaş, A., 2021, Kömür kaynaklı metan gazı ve Zonguldak havzasında yapılan çalışmalar, https://unece.org/fileadmin/DAM/energy/images/CMM/CMM_CE/Turkey_2019/18.TK%C4%B0_UNECE_10_Haziran_Sunumu-son.pdf, erişim tarihi: 18.06.2021.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A., 2020, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, Heliyon, Cell Press.
- Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M., 2011, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, Journal of Hazardous Materials, 458-465.
- Czechowska-Biskup, R., Jarosinska, D., Rokita, Bozena, Ulanski, P., Rosiak, J.M., 2012, Determination of degree of deacetylation of chitosan- comparison of methods, Research Gate.
- Çabuk, M., Yavuz, M., Hlavac, J., 2011, Biyobozunur ve anti-kanserojen kitosan/benzaldehit modifikasyonu ve nanokompozitinin hazırlanması, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27, 247-251.
- Çankaya, N., Sökmen, Ö., 2016, Kitosan-kil biyonanokompozitleri, Politeknik Dergisi, 19, 283-295.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk, Journal of Applied Chemistry, 38-45.
- Durmaz, E., Giray, B.K., 2013, Çevresel bir endokrin bozucu: Bisfenol A ve toksik etkilerinin değerlendirilmesi, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi, 56, 192-199.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- El Harmoudi, H., El Gaini, L., Daoudi, E., Rhazi, M., Boughaleb, Y., El Mhammedi, M.A., Migalsa-Zalas, A., Bakasse, M., 2014, Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties, *Optical Materials*.
- Erdoğan, S., Kaya, M., Akata, I., 2017, Chitin extraction and chitosan production from cell wall of two mushroom species (*Lactarius Vellereus* and *Phyllophora Ribis*), *AIP Conference Proceedings*, 1809.
- Eren, Z., Acar, F.N., 2004, Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, 253-258.
- Gözütok, T., 2015, Kil ve kil mineralleri, <https://www.slideshare.net/tolgaztk/kil-ve-kil-mineralleri>, erişim tarihi: 16.06.2021.
- Harraz, H.Z., 2014, Clay mineralogy, <https://www.slideshare.net/hzharraz/clay-mineralogy-31812642>, erişim tarihi: 15.06.2021.
- Hassainia, A., Satha, H., Sami, B., 2019, Two routes to produce chitosan from *Agaricus Bisporus*, *Journal of Renewable Materials*.
- He, X., Li, K., Xing, R., Liu, S., Hu, L., Li, P., 2016, The production of fully deacetylated chitosan by compression method, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, Elsevier.
- Kasongo, K.J., Tubadi, D.J., Bampole, L.D., Kaniki, T.A., Kanda, N.J.M., Lukumu, M.E., 2020, Extraction and characterization of chitin and chitosan from *Termitomyces titanicus*, Springer Nature Switzerland.
- Kayır, Y.Z., 2007, Bentonit nedir, *Endüstriyel Fırınlar ve Refrakter Sempozyumu*, Sakarya.
- Kocabaş, B.B., 2015, Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık sulardan brilliant blue r boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi, Hitit Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Çorum.
- Koçer, İ., 2015, Farklı yöntemlerle kitosan eldesi ve karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., Huang, R., 2015, Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1129-1135.
- Lone, I.H., Akhter, A., 2018, Chapter 1: Overview of bionanocomposites, *Handbook of Bionanocomposites Green and Sustainable Materials*, S. Ahmed, S. Kanchi (Eds.), Pan Stanford Publishing, 1-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Malayoğlu, U., Akar, A., 1995, Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Orta, M.M., Martin, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Carrasco, S.M., Alonso, E., 2020, Biopolymer-claynanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation, *Applied Clay Science*, 198.
- Ospina, N.M., Alvarez, S.P.O., Sierra, D.M.E., Vahos, D.F.R., Ocampo, P.A.Z., Orozco, C.P.O., 2015, Isolation of chitosan from *Ganoderma lucidum* mushroom for biomedical applications, *Journal of Materials in Medicine*, 26, 135.
- Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., Yadav, B.K., 2020, Applications of chitosan in environmental remediation: A review, *Chemosphere*, Elsevier.
- Pandey, S., Mishra, S.B., 2011, Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 509-520.
- Sezer, K., 2015, Atıksulardaki kadmiyum (II) ve nikel (II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara.
- Singh S.B., 2018, Chapter 3: Bionanocomposites and their novel application in water remediation, *Handbook of Bionanocomposites Green and Sustainable Materials*, S. Ahmed, S. Kanchi (Eds.), Pan Stanford Publishing, 68-85.
- Swain, S.K., Mohanty, F., 2018, Chapter 10: Polysaccharides-based bionanocomposites for food packaging applications, *Bionanocomposites for Packaging Applications*, M. Jawaid, S.K. Swain (Eds.), Springer International Publishing, 195-200.
- Turan, D., Gunes, G., Kilic, A., 2018, Chapter 1: Perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Bionanocomposites for Packaging Applications*, M. Jawaid, S.K. Swain (Eds.), Springer International Publishing, 1-24.
- Tümsek, F., 2021, Adsorpsiyon ve katıların yüzey karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ders notları, Eskişehir.
- Ülkü, Y., 2021, Pestisit nedir, insan ve çevreye etkisi, <https://bioeasy.com.tr/pestisit-nedir-insan-ve-cevreye-etkisi/>, erişim tarihi: 17.06.2021.
- Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., Lim, P.Q., Liu, T.X., 2005, Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 123-131.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, T., 2004, Production and characterization of fungal chitin and chitosan. " Master's Thesis, University of Tennessee.
- Yıldız, R., 2021, Ağır metal zehirlenmesi ve arınma, <http://drridvanyildiz.com/agir-metal-zehirlenmesi-ve-arinma>, erişim tarihi: 17.06.2021.
- Younes, I., Rinaudo, M., 2015, Chitin and chitosan preparation from marine sources, structure, properties and applications, *Marine Drugs*, 13, 1133-1174.
- Zhu, H., Jiang, R., Xiao, L., 2010, Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites, *Applied Clay Science*, 522-526.
- Zhu, L., Wang, L., Xu, Y., 2017, Chitosan and surfactant co-modified montmorillonite: A multifunctional adsorbent for contaminant removal, *Applied Clay Science*, 35-42.