

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KİTOSAN BAZLI POLİMERİK JEL PARTİKÜLLERİN ÜRETİMİ
VE SORPSİYON-DESORPSİYON ETKİNLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Hülya DEMİRTAŞ

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

ŞUBAT 2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

KİTOSAN BAZLI POLİMERİK JEL PARTİKÜLLERİN ÜRETİMİ VE SORPSİYON-DESORPSİYON ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tez Yazarı
Hülya DEMİRTAŞ

Danışman
Prof. Dr. Ahmet ÖZER

ŞUBAT 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi ve Sorpsiyon-Desorpsiyon Etkinliklerinin Araştırılması

Yazarı: Hülya DEMİRTAŞ

İlk Teslim Tarihi: 6.1.2020

Savunma Tarihi: 3.2.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza
Onayladım

Başkan: Prof. Dr. Dursun ÖZER
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Prof. Dr. Ahmet ÖZER
Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Üye: Dr. Öğrt. Üyesi Adil KOÇ
İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi ve Sorpsiyon-Desorpsiyon Etkinliklerinin Araştırılması ” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

3/2/2020

Hülya DEMİRTAŞ



ÖNSÖZ

Bu çalışmada kitosanın pozitif yüklü (zayıf bazik graplardan dolayı) hidrofilik bir polimer olma özelliğinden hareketle, kitosan esaslı jel partikül üretimi ve sorbent olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Kitosandan iki farklı metotla (çöktürme-toplama metodu ve emülsiyon çapraz bağlama metodu) polimerik partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen partiküller uygun enstrümantal ve analitik metotlarla karakterize edilmiştir. Son olarak partiküllerin bazik boyar madde (bazik mavi 41, BB41), su ve yağ asidi (oleik asit) sorpsiyon etkinlikleri araştırılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun, çapraz bağlanma mekanizmasının sorpsiyon verimi üzerine etkisi tartışılmıştır. Ayrıca bu çalışmada kitosan bazlı partiküllerin karakteristik özellikleri ve sorpsiyon etkinliği üzerine deasetilasyon derecesinin ve molekül ağırlığının etkisi yorumlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve görüşlerinden yararlandığım, tez çalışmam sırasında beni yönlendiren saygı değer Hocam Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında ve tez yazım sürecinde sabır ve hoşgörü ile beni yönlendiren Arş. Gör. Dr. Şeyda TAŞAR'a teşekkür ederim. Hayatım boyunca bana destek olan değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Hülya DEMİRTAŞ
ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ	x
EKLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Kitosan ve Kitin Hakkındaki Genel Bilgiler.....	3
2.1.1. Kitin ve türevleri	3
2.1.2. Kitosanın Yapısı ve Özellikleri	6
2.1.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Faktörler	8
2.1.4. Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları	9
2.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	12
2.2.1. Adsorpsiyon tanımı	12
2.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	12
2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	13
2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	23
2.3. Literatür Özeti	25
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. Hammadde Temini ve Ön işlemler	30
3.2. Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi	31
3.2.1. Çöktürme/toplanma yöntemi.....	31
3.2.2. Emülsiyon çapraz-bağlama yöntemi	33
3.3. Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Karakterizasyonu Ve Boyar Madde Sorpsiyonu	34
3.3.1. SEM analizi.....	34
3.3.2. FTIR analizi	34
3.3.3. Jel partiküllerin boyut tayini.....	35
3.3.4. Su ve yağ asidi tutma kapasitesi testleri	35
3.3.5. Boyar madde sorpsiyon deneyleri	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Hammaddenin Karakterizasyonu.....	38
4.2. Kitosan Partiküllerin Karakterizasyonu	41
4.2.1. Boyut Tayini.....	41
4.2.2. Kitosan partiküllerin su ve yağ asidi tutma kapasiteleri	42
4.2.3. Kitosan partiküllerin boyar madde sorpsiyonu.....	44
4.2.4. Desorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesi	60
4.2.5. Kitosan partiküllerin FTIR spektrumları	61
4.2.6. Kitosan partiküllerin SEM görüntüleri	63

5. SONUÇLAR	64
ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi ve Sorpsiyon-Desorpsiyon Etkinliklerinin Araştırılması

Hülya DEMİRTAŞ

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2020, Sayfa: xiii + 077

Bu çalışmada kitosanın pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik bir polimer olma özelliğinden hareketle, kitosan esaslı jel partikül üretimi ve sorbent olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Kitosandan iki farklı metotla (çöktürme-toplama metodu ve emülsiyon çapraz bağlama metodu) polimerik partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen partiküller uygun enstrümantal ve analitik metotlarla karakterize edilmiştir. Son olarak partiküllerin bazik boyar madde (bazik mavi 41, BB41), su ve yağ asidi (oleik asit) sorpsiyon etkinlikleri araştırılmıştır.

BB41 boyar maddesinin sorpsiyon verimi üzerine sorpsiyon parametrelerinin (sıcaklık, başlangıç pH değeri, kitosan miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi vb.) etkisinin belirlendiği adımda çöktürme toplama metodu ile üretilen kitosan partiküller kullanılarak optimum sorpsiyon şartları belirlenmiştir. Deney sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Bu aşamada elde edilen verilerin Langmuir izotermi modeline oldukça iyi derecede uyduğu belirlenmiştir. Çalışmada kinetik parametreleri hesaplamak ve adsorpsiyon sürecinin ideal mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece model eşitlikleri kullanılmıştır. Yalancı ikinci dereceden modelin deneysel verileri açıklamak için daha uygun olduğu gözlenmiştir.

BB41 boyar maddesinin sorpsiyon verimi üzerine kitosan partikül üretim şartlarının irdelendiği ikinci adımda, partikül üretim şartları (çapraz bağlayıcı türü, oranı, çapraz bağlanma süresi, kitosanın deasetilasyon derecesi, kitosanın molekül ağırlığı vb.) optimize edilen sorpsiyon şartlarında araştırıldı. Bu adımda emülsiyon ile çapraz bağlanmış partiküller kullanılmıştır. Sentez şartlarının BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Sunulan çalışmada iki farklı metotla üretilen partiküllerin karakterizasyonu ve sorpsiyon etkinliği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun, çapraz bağlanma mekanizmasının sorpsiyon verimi üzerine etkisi tartışılmıştır. Ayrıca bu çalışmada kitosan bazlı partiküllerin karakteristik özellikleri ve sorpsiyon etkinliği üzerine deasetilasyon derecesinin ve molekül ağırlığının etkisi yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Polimerik partikül, Sorpsiyon, Deasetilasyon derecesi, Çapraz bağ yoğunluğu.

ABSTRACT

Production of Chitosan-Based Polymeric Gel Particles and Investigation on Its Sorption-Desorption Efficiency

Hülya DEMİRTAŞ

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

February 2020, Pages: xiii + 077

In this study, chitosane-based gel particles were manufactured and evaluated as a sorbent due to chitosan's positive charge (because of weak primary group) hydrophilic polymer. Polymer particles were produced by two different methods from chitosane in the study (Method of precipitation-collection/Method of emulsion crosslinking method). Finally, sorption activities of the particle were tested for basic dye solution (basic blue 41, BB41), water and fatty acid (oleic acid).

In the step where the effect of sorption parameters (temperature, initial pH value, chitosan concentration, initial dye concentration, contact time, etc.) on sorption yield of BB41 dye was determined, chitosan particles produced by precipitation collection method were used. The sorption experimental data were evaluated using applying the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. It was determined that the Langmuir was more suitable for isotherm the process. Pseudo first order, pseudo second order kinetic models were used to calculate the kinetic parameters. It was concluded that the pseudo second-order kinetic model was described the adsorption data very well.

In the second step which the effect of chitosan particle production conditions on the BB41 dye molecules sorption yield was examined, the particle production conditions were investigated (cross-linker type, ratio, cross-linking time, acetylation degree of chitosan, molar mass of chitosan, etc.) under optimized sorption conditions. Emulsion of cross-linked particles was used in these step. The effect of synthesis conditions on sorption of BB41 dye was tried to be determined.

In the present study, the characterization and sorption efficiency of the particles produced by two different methods were examined comparatively. The effect of crosslinking density on sorption yield of crosslinking mechanism was discussed. In addition, the effect of the degree of acetylation and molecular weight on the characteristics and sorption efficiency of chitosan-based particles were also evaluated in this study.

Keywords: Chitosan, Poymeric particle, Sorption, Deacetylation degree, Crosslink density.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapıları	4
Şekil 2.2. Kitin ve kitosanın deniz kabuklularından eldesi	4
Şekil 2.3. Mantarlardan kimyasal yolla kitin eldesi	5
Şekil 2.4. Kitinden kitosan eldesi.....	6
Şekil 2.5. Karakteristik adsorpsiyon izotermi.....	17
Şekil 3.1. % 75 Deasetilasyon derecesine sahip kitosan numunesi, % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan jel partiküller.	32
Şekil 3.2. % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan numunesi, % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan jel partiküller.	33
Şekil 4.1. Kitosan örneklerinin FTIR spektrumu	40
Şekil 4.2. Çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi	44
Şekil 4.3. Kitosan miktarının etkisi.....	45
Şekil 4.4. Çözelti sıcaklığının etkisi.....	46
Şekil 4.5. Kinetik modeller	47
Şekil 4.6. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun etkisi	49
Şekil 4.7. İzoterm modelleri.....	50
Şekil 4.8. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanma mekanizması	52
Şekil 4.9. Kitosanın epiklorhidrin ile çapraz bağlanma mekanizması	53
Şekil 4.10. Çapraz bağlayıcı türünün etkisi	54
Şekil 4.11. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	55
Şekil 4.12. Epiklorhidrin çapraz bağlayıcı çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi	56
Şekil 4.13. Glutaraldehit çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanma süresinin etkisi	57
Şekil 4.14. Epiklorhidrin çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanma süresinin etkisi.....	57
Şekil 4.15. Deasetilasyon derecesinin etkisi	58
Şekil 4.16. Molekül ağırlığının etkisi.....	60
Şekil 4.17. Kitosan partikülleri; (a) desorpsiyon işleminden önce (b) desorpsiyon işleminden sonra	61
Şekil 4.18. Kitosan partiküllerin FTIR spektrumları.....	62
Şekil 4.19. Saf kitosan ve kitosan partiküllerin SEM görüntüleri.....	63

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri	7
Tablo 2.2. Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları	10
Tablo 2.3. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar	13
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	30
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kitosan örneklerinin kül ve nem içerikleri (% wt)	38
Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan kitosan örneklerinin su ve yağ asidi (oleik asit) tutma kapasiteleri	39
Tablo 4.3. Kitosan jel çözeltilerinin viskoziteleri	41
Tablo 4.4. Üretilen kitosan partiküllerinin boyutları, kütleleri ve yoğunlukları	42
Tablo 4.5. Üretilen kitosan partiküllerin su ve yağ asidi (oleik asit) sorpsiyon kapasiteleri	43
Tablo 4.6. Kinetik model parametreleri	48
Tablo 4.7. Termodinamik model parametreleri	51
Tablo 4.8. Kitosan partiküllerin BB41 boya moleküllerinin desorpsiyonuna ilişkin veriler.....	61

EKLER LİSTESİ

Sayfa

Ek- 1:	Boyarmadde sorpsiyon çalışmadogrusu.....	79
---------------	--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

b	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit, (l/mg) .
b	: Langmuir sabiti
β	: Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)
B	: Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir(J/mol)
C_0	:Adsorplananın başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l)
C_e	: Adsorplananın çözeltideki denge konsantrasyonunu (mg/l)
ΔG°	: Serbest enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişiminin
ϵ	: Polanyi potansiyeli
K	: Adsorpsiyon denge sabitidir
K_f (mg/g)	: Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan Freundlich sabitidir.
K_t	: Temkin izoterm sabiti(L/g)
$k_{1,ad}$	: Birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (l/dk)
$k_{2,ad}$	: İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir(g/mg.dak)
M	: Adsorbent miktarı (g)
m/V	: Gerekli adsorbent dozu (g/l)
R	: Boyutsuz bir ayırma faktörü
R	: Universal gaz sabitidir (8.314 Jmol/K).
q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
X	: Adsorplanan madde miktarı (mg)

Kısaltmalar

BB41	: Bazik mavi 41
BİS	: N-N metilen bis akrilamid
DD	: Deasetilasyon derecesi
DMA	: Düşük molekül ağırlıklı kitosan örneği
EGDM	: Etilenglukoldimetakrilat
EKH	: Epiklorhidrin
GLA	: Gutaraldehit
OMA	: Orta molekül ağırlıklı kitosan örneği
YMA	: Yüksek molekül ağırlıklı kitosan örneği

1. GİRİŞ

Günümüzde polimer kimyası diğer kimya bilimlerine kıyasla daha fazla gelişme trendine sahiptir. Önceleri sadece gündelik eşyaların üretiminde ve en temel endüstriyel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımında, biyotıp alanında yapay organ üretiminde ve uzay teknolojisindeki araştırmalarda kullanılmaktadır.

Temel hammadde petrol olan sentetik polimerik mamullerin kullanım sahasının yaygınlaşmasına bağlı olarak, iki temel problem gündeme gelmeye başlamıştır. Bunlar; (i) petrol rezervinin sınırlı olması ve enerji dar boğazına girileceği öngörüsü (ii) biyolojik olarak zor bozunan sentetik polimerlerin doğada/çevrede birikmesi ile çevre kirliliğinin hızlı bir şekilde artış göstermesidir. Gündeme gelen iki temel probleminden dolayı, doğada kendiliğinden bozunma yeteneğine sahip olmayan, petrol esaslı sentetik polimerler yerine biyobozunur (doğada kendiliğinden bozunma yeteneğine sahip) özellikteki doğal polimerlerin kullanımının yaygınlaşması, özellikle sentetik polimerlerin kullanımından kaynaklı çevresel sorunların çözümünde umut vaat eden bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, özellikle son yıllarda polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlara yönelik olarak biyobozunur özellik gösteren doğal polimerik mamullerin geliştirilmesi için yürütülen çalışmalara hız verilmiştir. Bu kapsamda yürütülen çalışmalar özellikle nişasta, kitin, kitosan, hemiselüloz, jelatin vb. gibi doğal polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Kitosan katyonik bir polisakkarit olup yenilenebilir özelliktedir. Tabiatta bol miktarda bulunmaktadır. Kitosan makromolekülü diğer doğal polimerlerin aksine, pozitif yüklü olup (zayıf bazik gruptan dolayı), hidrofilik karakterli bir polimerdir. Bu yüzden kitosan, negatif yüklü polimerler, makromoleküller, polianyonlar vs. gibi maddelerle kolaylıkla etkileşime girebilme özelliğine sahiptir. Kitosan makromolekülü protein ve lipid gibi birçok biyoaktif madde ile bağ yapabilir. Ayrıca negatif yüklü aljinat gibi birçok polimerlede ağ veya matris oluşumuna katılabilir. Ayrıca vücuttaki önemli fonksiyonel karbonhidratlarla (hyalüronik asit, mukopolisakkaritler) uyumludur. Biyo uyumludur ve toksik değildir (Lee vd., 2004). Antifungal, antioksidant ve antimikrobiyal etkilere sahiptir (Qi vd., 2004a). Ayrıca kitosan biyopolimerinin yağ ve su tutma kapasitesi son derece yüksektir (Dutta vd., 2002; Kumar, 2000; Rinaudo, 2006).

1990'ların başına kadar bitki büyümesi ve su arıtımı gibi alanlarında sınırlı kullanıma sahip olan kitosan, daha sonraki yıllarda kitosan üzerine yapılan çalışmaların artması ve kitosanın yukarıda ifade edilen bazı spesifik özelliklerinin keşfedilmesi ile yeni nesil bir polimer olarak dikkat çekmiştir. Yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı, katyonik bir polimer olması ve farklı boyutlarda partikül üretimine uygun olması nedeniyle kitosan, özellikle biyomedikal uygulamalar (Chen vd., 2002; Diinesh vd., 2000; Grenha vd., 2005), arıtma işlemleri (Zhi vd., 2005; Qi vd., 2004b; Hu vd., 2006), farmasötik (Katas ve Alpar, 2006; Fernandez vd., 1999; Xu ve Du, 2002;

Zhang vd., 2004), kozmetik, gıda vb. sektörlerde oldukça ilgi uyandırmıştır (Moralioğlu, 2015; Ergün, 2014; Çabuk, 2012; Montazer ve Afjeh, 2007; Demir ve Seventekin, 2009). Ancak kitosan biyopolimerinin ülkemizdeki kullanımı gelişmiş ülkelere oranla oldukça düşüktür ve kullanım sahası arttırılması gereken bir biyopolimer olma niteliğini günümüzde de korumaktadır.

Son on beş yılda, ülkemizde ağırlıklı olarak atıklardan kitin üretimi ve türevlendirilmesi ile kitosan biyopolimerinin üretimine yönelik çalışmalar (tezler, makaleler) yapılmaktadır (Koçer, 2015; Bingöl, 2013; Dudaklı, 2015; Tokatlı, 2016; Çarıkcı, 2015; Özbay, 2012; Gökçe, 2008). Kitin ve türevlerinin üretim ve karakterizasyonu sonucu elde edilen veriler ışığında, kitosan esaslı polimerik jel partikül ve filmlerin üretim süreçleri ve karakterizasyonunun ayrıntılı olarak irdelenmesi/araştırılması gerekmektedir. Özellikle son beş yılda yapılan çalışmaların bu yöne kaydığı gözlenmektedir. Ancak bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar, özellikle de tez çalışmaları, biyomalzeme, biyoteknoloji, doku mühendisliği ve ilaç salınımı uygulamaları ile sınırlı kalmıştır (Büyük, 2017; Yılmaz, 2017; Öztekin, 2017; Demir, 2016).

Yapılan bu çalışmada öncelikle, ticari işletmelerden farklı deasetilasyon derecelerine ve molekül ağırlığına sahip kitosan örnekleri temin edilmiş ve kitosan jel partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmalarda kitosandan iki farklı metot (çöktürme-toplama metodu/emülsiyon çapraz bağlama metodu) kullanılarak polimerik jel partikül üretilmiştir. Üretilen jel partiküllerin uygun enstrümantal metotlarla karakterize edilmiştir.

Kitosan bazlı jel partikül üretimi ve jel partiküllerin karakteristik özellikleri üzerine deasetilasyon derecesinin ve molekül ağırlığının etkisinin incelendiği bir çalışma literatürde mevcut değildir. Yapılan bu çalışma ile deasetilasyon derecesine bağlı olarak değişmesi beklenen çapraz bağlanma yoğunluğunun, sorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi deneysel olarak gözlemlenmeye ve yorumlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca, jel partikül üretiminde kullanılan çapraz bağlanma içermeyen çöktürme-toplama metodu ile çapraz bağlı ağ yapı oluşumu esasına dayalı emülsiyon-çapraz bağlama metodu kullanılarak jel partikül üretimi yapılmıştır. Elde edilen jel partiküllerin sorpsiyon etkinliği karşılaştırmalı olarak ortaya koyulmuştur. Bu kapsamda literatürde benzer bir çalışma bulunmamaktadır. Yürütülen çalışma ile çapraz bağ yoğunluğunun ve çapraz bağlanmanın sorpsiyon üzerine etkisi sunulmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

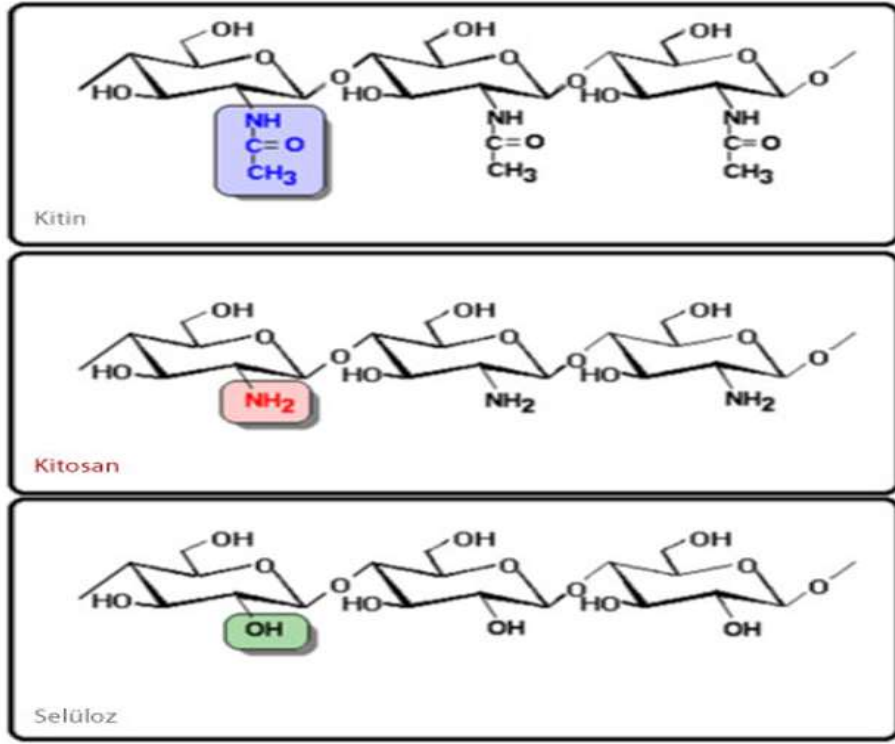
Kitin köken olarak yunancadır ve kelime anlamı zırhdır (Göze, 2013). Kitin, selülozdan sonra doğada en çok bulunan polisakkaritlerden biridir. Suda ve karada yaşayan omurgasız hayvanlar (yengeç, karides, eklembacaklılar, solucanlar) ile mantarların yapısında bulunan kitin $[(C_8H_{13}O_5N)_n]$, tekrarlanan N-asetil- β -D-glukozaminin birimlerinden oluşmaktadır (Akkaya, 2007). Kitosan $[(C_6H_{11}O_4N)_n]$, kitinin en önemli türevidir ve bazık ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir (Öztürk, 2014). Kitosan yapısında bulunan amino grupları sayesinde katyonik bir polielektrolit olma özelliği göstermektedir (Olcay, 2015).

2.1. Kitosan ve Kitin Hakkındaki Genel Bilgiler

2.1.1. Kitin ve türevleri

Kitin ve kitosanın kimyasal özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları veya hidrofobik etkileşimler nedeniyle kitin, kitosana kıyasla kimyasal olarak daha yüksek stabiliteye sahiptir. Ayrıca kitin daha az reaktiftir (Mazeau ve Rinaudo, 2004; Moraloğlu, 2015). Kitin, kitosan ve selüloz kimyasal olarak birbirlerine benzerlik gösterebilir (Şekil 2.1), ikinci karbon atomuna bağlı olan fonksiyonel grupları farklıdır. Selüloz makromolekülü hidroksil (-OH), kitin asetamid (-NHCOCH₃) ve kitosan amin (-NH₂) grubu içermektedir (Karaer, 2010).

Genel olarak, yengeç, ıstakoz ve karides gibi kabuklu deniz canlılarının kabuk kısımları % 30-40 protein, % 30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ile % 20-30'u kitinden oluşmaktadır. Kabuklu deniz canlılarının kabuk yapısındaki kitinin elde edilebilmesi için, kabuk atıklarının alkali ve asit ile muamele edilerek yapıdan protein ve mineral maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Yüksek kalitede kitin elde edilebilmesi için uygun muamele metotlarının uygulanması şarttır (Pinelli vd., 1998). Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki protein bazı insanlarda alerjiye sebep olabilmektedir. Dolayısıyla, proteinlerin tamamen uzaklaştırılması kitin ve türevlerinin özellikle biyomedikal alanda kullanımı açısından son derece önemlidir (Guang, 2002; Demir ve Seventekin, 2009). Şekil 2.2'de deniz kabuklularından kitin ve kitosanın elde edilme basamakları gösterilmiştir (İmamoğlu, 2011; Yıldız ve Yangılar, 2014).



Şekil 2.1. Kitin, kitosan ve selülozun kimyasal yapıları (Allan vd., 1977; Moraloğlu, 2015)



Şekil 2.2. Kitin ve kitosanın deniz kabuklularından eldesi

Mantarlar klorofilsiz, heterotrof, iplikli yapıda, spor oluşturan, parazit, saprofit ve simbiyotik olarak yaşayan organizmalardır (Adams, 2004). Mantarların hücre duvarlarında yoğun şekilde kitin, kitosan ve glukoz gibi maddeler bulunur. Özellikle, Basidiomycetes Chytridiomycetesler, Zygomycetesler ve Ascomycetesler mantar türlerinde kitin yoğun miktarlarda bulunur (Arda, 2015). Mantarların türüne göre değişkenlik göstermekle birlikte, genel olarak hücre duvarlarında % 22-% 44 kitin bulunmaktadır. Mantarlardan elde edilen kitin, kabuklu deniz canlılarından elde edilen kitine kıyasla daha az miktardadır. Ancak kitosanın genişleyen kullanım alanları nedeniyle mantarlardan da ticari olarak kitin ve kitosan üretimi yapılmaktadır (Patil vd., 2000). Mantarlardan kimyasal yolla kitin eldesi Şekil 2.3’de özetlenmiştir.

İnsan sağlığı açısından tehdit oluşturan birçok mantar türünden elimine edilen kitin ve türevleri, hammadde kaynaklarının aksine zehirli değildir (Varlık ve Üçok, 2006). Kitin miktarının kabuklu canlılara göre mantarlarda daha az olması, zehirli içeriğe sahip olacağı kaygıları, mantarın gıda ürünü olarak kullanılması, kabuklu deniz ürünlerinin atıklarının kitin ve türevlerinin üretiminde ön plana çıkmasına yol açmıştır (Üçgül vd., 2016).



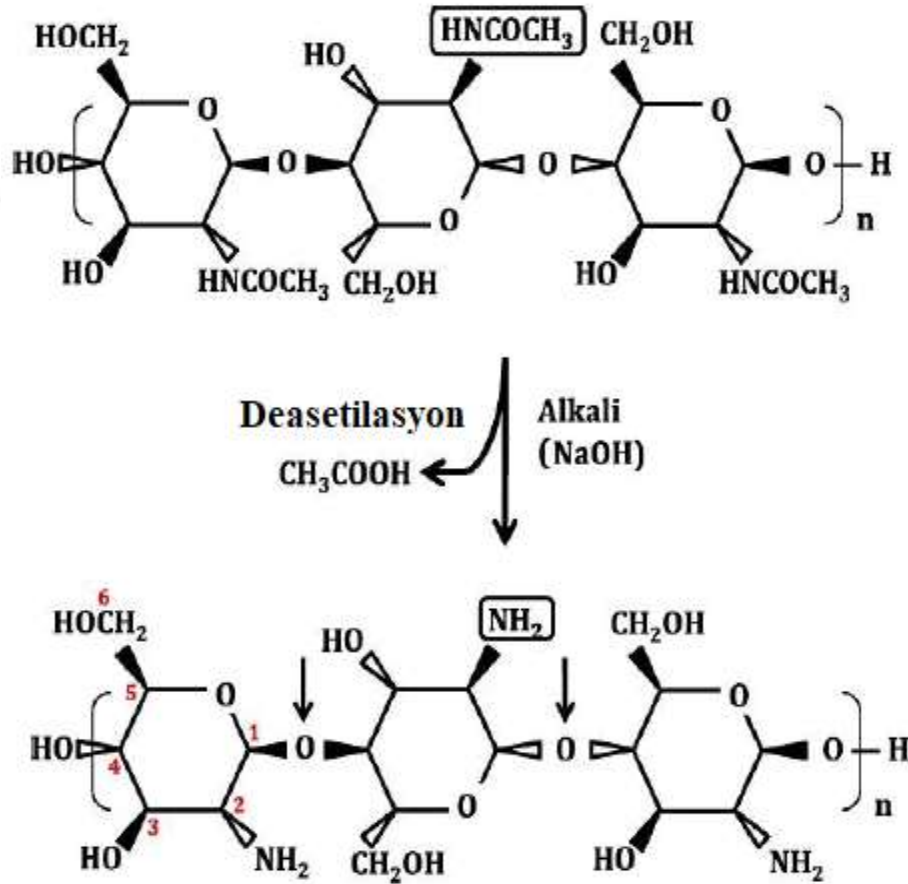
Şekil 2.3. Mantarlardan kimyasal yolla kitin eldesi (Demir ve Seventekin, 2009).

2.1.2. Kitosanın Yapısı ve Özellikleri

Kitinin en önemli türevi olan kitosan, kitinin bazık ortamda deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Hoppe-Seyler, 1894’de 180 °C’de kitini potasyum hidroksit ile muamele etmiş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan kitosanı elde etmiştir (Elmas, 2014).

Kitinin $[(C_8H_{13}O_5N)_n]$ N-deasetile edilmiş türevi kitosan $[(C_6H_{11}O_4N)_n]$ sahip olduğu amino grupları ile doğada çok az bulunan katyonik bir polielektrolittir (Şekil 2.4). Bu sayede kitosan biyouyumluluk, antibakteriyel özellik, ağır metal iyonuna bağlanma, jel oluşturma ve hidrofillik yapı gibi eşsiz kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir (Olcay, 2015).

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kilo Dalton (kDa) arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan diye sınıflandırılır. Kitinin deasetillenmesi sonucu elde edilen kitosanın deasetilasyon derecesi, % 40 ile % 100 aralığında değişmektedir.



Şekil 2.4. Kitinden kitosan eldesi (Çulcu, 2015)

Kitosan suda çözünmez, ancak asidik ortamda ($\text{pH} < 6.5$) iyi çözünür. Fosforik ve sülfürik asit çözeltileri kitosan için iyi çözücüler değildir, ancak kitosan; formik, sitearik ve asetik asidin seyreltik çözeltilerinde iyi çözünür. Çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit çözeltisi kullanılır. Çözünürlüğü deasetilasyon derecesi, derişim, asitin cinsi ve pH 'a bağlıdır. Asit derişiminin azalması ile çözünürlük azalmaktadır. Kitosanın kitin ve selülozdan farklı olarak sahip olduğu amin grubu, çözünme sırasında protonlanır ve bundan dolayı da kitosan pozitif yüklenmiş olur (Alyüz ve Veli, 2005). Bu özellik, kitosanın katyonik bir polisakkarit olduğunu gösterir. Diğer polimerlerin aksine kitosan, pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik bir polimerdir. Bu özelliklerden dolayı, negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle, polianyonlarla vs. etkileşim yeteneğine sahiptir. Kitosan, lipitler, proteinler ve birçok biyoaktif madde ile bağlanabilir. Negatif yüklü polimerlerle (alginat gibi) ağ veya matris oluşumu gerçekleştirebilir. Vücuttaki önemli fonksiyonel karbonhidratlarla (hyalüronik asit, mukopolisakkaritler) uyumludur.

Kitosan yenilenebilirdir, toksik değildir, biyo uyumludur ve biyo bozunurdur. Asit giderici, antiülser, antitümör, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri vardır. Bu özelliklerinin yanında su ve yağ bağlama kapasitesi oldukça fazladır ve film oluşturma özellikleri yüksektir (Elmas, 2014). Tablo 2.1'de kitosanın bazı fiziksel özellikleri sunulmuştur.

Kitosan birtakım formlara biçimlendirilebilen; jel boncuklar ve filmler üretilen bu yolla kolon tıkanması, sürtünme kaybı gibi hidrodinamik sınır etkileri en aza düşürülebilen, adsorpsiyon kapasitesi arttırılabilen, yüzey alanı ve kütle arasındaki oranı geliştirebilen bir biyo polimerdir (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002).

Kitosan, amino ve hidroksil gruplarının varlığı sebebiyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Kitosan, yüksek reaktivite, kimyasal kararlılık, mükemmel şelatlama davranışı ile çevre kirliliğine yol açan kirleticilere karşı yüksek birleşme eğilimi göstermektedir.

Tablo 2.1. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri (Elmas, 2014)

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı	50-2000 kDa
DD	% 40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su Bağlama Kapasitesi	% 450-1150
Yağ Bağlama Kapasitesi	% 314-535
Yığın Yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm ³
Renk	Donuk Sarı
Çözünürlük (suda)	$\text{pH} < 6.5$

2.1.3. Kitosanın Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Kitosanın özelliklerine ve dolayısıyla kullanım sahasının seçimine etki eden etmenler sırasıyla; deasetilasyon derecesi, molekül kütlesi, viskozitesi, çözünürlük ve renktir.

Deasetilasyon derecesi: Kitin ve kitosan arasındaki temel farklılık yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. Deasetilasyon Derecesi (DD) kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesi olarak tanımlanır. Kitinin belli derecede deasetillenmesi (% 60 ve üzeri) sonucunda kitosan elde edilmektedir (Jonathan vd., 1999; Vilchez vd., 2005).

Kitin ve kitosan, glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Ancak genelde bu maddeleri sınıflandırmak için kabul edilen kriter, polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür. Polimer asidik çözeltilerde çözüldüğünde genellikle kitosan olarak adlandırılır ki bu da % 60' dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine tekabül eder.

Kitosan kitine göre iki büyük avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi kitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözücüler kullanılmasına karşın kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. İkincisi ise kitosanın birçok kimyasal reaksiyon için gerekli olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır (Karaer, 2010). Kitosandaki amino grupları kitindeki asetamid gruplarından daha çok reaktiftir.

Deasetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere girebilecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonlarının adsorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin grupları protonlanır ve metal anyonların elektrostatik olarak çeker. Bu nedenle serbest amino gruplarının oranı anahtar bir parametredir.

Deasetilasyon derecesinin tayininde enstrümental ve analitik metodlar kullanılabilir. Bunlar; elementel analiz, lineer potansiyometrik titrasyon, infrared spektroskopisi, koloidal titrasyon, ultraviyole spektroskopisi, piroliz-gaz kromatografisi, jel permasyon kromatografisi, termal analiz, asit hidrolizi, HPLC, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve X-Ray Difraksiyon analizidir (Khan vd., 2002; Şahin, 2007).

Molekül Kütlesi: Kitosandan biyopolimerlerin üretimi sırasında önemli olan diğer bir parametre ise molekül kütlesidir. Kitin ve kitosanın molekül kütlesi, elde edildikleri kaynağa ve özellikle deasetilasyon işleminin uygulama koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağlı olarak değişmektedir. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen kitosanın parçalanmasına neden olmakta ve elde edilen kitosanın molekül kütlesini düşürmektedir. Diğer yandan, uygulama sıcaklığının çok yüksek olması da kitosanın molekül kütlesini olumsuz olarak etkilemektedir. 280 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kitosan parçalanması sonucu molekül kütlesi düşmektedir (Agboh ve Qın, 1997; Karaer, 2010).

Doğal polimerler, biyopolimerler ve sentetik polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı, jel filtrasyon kromatografisi (GFC), jel permasyon kromatografisi (GPC) ve büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak belirlenir (Fernandez-Kim, 2004). SEC, iki polimer parçası arasındaki molekül ağırlığı farkını belirlemek, yada kantitatif olarak sayı, ağırlık, ortalama molekül ağırlığı ve polidispersiteyi belirlemek için kullanılır (Şahin, 2007).

Viskozite: Viskozite, demineralizasyon süresinin artması ile düşmektedir. Yaklaşık 4 °C’de depolanan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür (Karaer, 2010).

Çözünürlük: Kitin çok miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristalin bir yapıya sahiptir. Bu nedenle seyreltik asitlerde ve birçok organik çözücünde çözünmemektedir. Kitinin çözünebilmesi için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte çözücüler kullanılmaktadır. Türevi olan kitosan ise katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında ve asetik asit, formik asit, laktik asit gibi organik asitlerle kolayca çözünmektedir (Demir ve Seventekin, 2009; Moraloğlu, 2015). Bunlar arasında en çok kullanılan çözücü asetik asittir.

Kitosanın çözünürlüğü sıcaklık, çözücü konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için kitosanın en az % 75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir. Asidik ortamda $-NH_2$ grubu $-NH_3^+$ şeklinde bulunmakta ve ortamdaki anyonik gruplarla elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Protonlaşmış durumda katyonik polielektrolit davranışı viskoz çözeltiler oluşturmaktadır ve zıt yüklü moleküller ve yüzeyler ile etkileşime girebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyon ve film veya lif oluşum süreçlerinde oldukça önemlidir.

Renk: Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigmentler kitin ile kompleks oluşturmaktadır. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderimi aseton ekstraksiyonu ve ardından % 0.3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dk’lık bir muamele ile gerçekleştirilmektedir. Renk giderme işlemi için alternatif olarak $KMnO_4$, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ veya H_2O_2 gibi kimyasallar da kullanılabilir (Karaer, 2010). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşak olup rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir.

2.1.4. Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları

Kitosan sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Genel kullanım alanları tarım, içme suyu ve atıksu arıtımı, gıda

endüstrisi, kozmetik ve tuvalet malzemeleri, biyotıp ve eczacılık, iplik, tekstil ve kağıt teknolojisi (Tablo 2.2) (Boamah vd., 2015; Kabadayı, 2018).

1990'ların başına kadar endüstride kitosan kullanımı, bitkilerin büyümesi ve su arıtımı gibi alanlarla sınırlı iken, ilerleyen yıllarda kitosan üzerine yapılan çalışmalarla (yenilenebilirlik, toksik olmama, biyobozunurluk, biyouyumluluk, antibakteriyel, antimikrobiyal, antitümör etki vs.) kitosan birçok alanda umut vaat eden bir polimer haline gelmiştir. Yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar, katyonik polimer olma avantajı ve nano boyutta kitosan parçacıklarının hazırlanabilmesi, özellikle biyomedikal, kozmetik, gıda, farmasötik sektöründe oldukça ilgi uyandırmıştır. Bu kullanım alanlarının yanı sıra arıtma işlemlerinde kitosanın şelatlaşma özelliğinden yararlanılmaktadır. Kitosan metallerle şelatlaşarak, bu iyonların atık sulardan veya kirli akıntılardan uzaklaşmasını sağlar. Yine şelatlaşma özelliğinden yararlanarak besin işleme proseslerinden salınan atık sularda bulunan asılı haldeki boyar maddeler, aminoasitler, protein, organik maddeler vs. gibi maddeler geri kazanılabilmektedir.

Tablo 2.2. Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları (Casas ve Sordo, 2006; Elmas, 2014)

Endüstriyel Alan	Uygulama
Atık su iyileştirme	-Metal iyonlarının uzaklaştırılması -Protein, boya, aminoasit ve organik bileşiklerin tutulması
Su Arıtma	-Gıda Prosesleri -Meşrubat/İçme Suyu
Çevresel Temizleme	-Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama -Gübre -Kontrollü toprak kimyasalı salınım -Böcek/Parazit öldürücüler
Kağıt-Kağıt Hamuru	-Yüzey iyileştirme -Kaplama ve Fiber
Gıda Endüstrisi	-Besleyici İlaçlar -Boyar Maddenin Uzaklaştırılması -Besin Koruması
Biyoteknoloji	-Enzimin immobilizasyon -Protein ayrılması -Kromatografi -Hücre Geri Kazanımı
Kozmetik	-Nemlendirici -Saç Bakımı
Membran	-Geçirgenlik Kontrolü -Ters Osmoz
Ürün Ayırımı ve Geri Kazanımı	-Membran Ayırımı -Koagülasyon -Kromatografik Kolonlar -Kapsülleme Adsorbentleri

Kitosanın yapısında bulunan amino ve karboksilik grupları, atık sulardan ağır metaller/boyar maddelerin adsorplanması amacıyla da kullanılmaktadır. Kitosanın adsorplama kapasitesi parçacık boyutunun küçülmesi ile artış göstermektedir.

Kitosanın kozmetik alanında kullanımı özellikle saç bakımı konusunda yoğunlaşmıştır. Saç şekillendirici, cilt bakımı uygulamaları vs. gibi diğer kozmetik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Saç bakımı alanında kitosanın film oluşturabilme özelliğinden yararlanılır. Kitosan proteinlerle kolayca film oluşturabildiği için saç köklerinin ihtiyaç duyduğu protein ve vitaminler film halinde hazırlanır.

Hücre ve enzim tutuklanması işlemlerinde kitosan destek doku görevi üstlenebilmektedir. Kitosan destek doku olarak kullanılarak enzim ve hücrelerin yüksek geri kazanımı ve daha fazla kullanımı sağlanabilmektedir. Ayrıca kitosanın yara iyileştirici özelliği de vardır. Negatif yüklü heparin ile kararlı bir bileşik oluşturarak boncuk, jel, film ve fiber şeklinde hazırlanmaktadır. Bu özelliğinden yararlanarak iyonik bağlı kitosan-heparin bileşiğini içeren sargı bezi veya yara bandı gibi ürünler üretilmiştir. Bu ürünlerin kullanımı ile yara iyileşmesi sırasında epitel dokunun tekrar oluşum evresi hızlandırılmıştır.

Son yıllarda kitosandan elde edilen bandajlar önem kazanmıştır. Bunlar özellikle Irak savaşı sırasında kullanım alanı bulmuştur. Z. Medica firması tarafından üretilen bu bandajlar sayesinde kanın durdurulması sağlanarak yaraların hızla iyileşmesi sağlanmıştır. Bu ürünlerin kanamayı durdurma hızının yaklaşık 60 mL/dak olduğu ve bandajların karides ve yengeç gibi deniz canlılarına karşı alerjik reaksiyon gösteren askerler üzerinde dahi herhangi bir alerjik reaksiyon yaratmadığı tespit edilmiştir (Shahidi vd., 1999). Kitosan hemostatik özellikte bir polimerdir. Hemostatik mekanizması klasik pıhtılaşmadan bağımsız olup eritrosit hücre membranı ile kitosan arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Tavşanların dillerinde yapılan kesiklere kitosanın uygulandığı grupta, kitosan içermeyen çözeltilerin uygulandığı gruba göre kanama zamanında azalma olduğu tespit edilmiştir (Duman ve Senel, 2004; Karaer, 2010).

Gıda endüstrisinde kitin ve türevleri, besleme, tedavi etme ve besinler için kaplama amacıyla da kullanılmaktadır. Kaplama uygulamalarında yine film oluşturma özelliğinden faydalanılır. Oluşan filmler hücre dışı solunumu yavaşlatır ve besinlerin raf ömrünü uzatır. Kitosanın, kilo kontrolü amacıyla diyet haplarında kullanımında ise yağ tutma kapasitesinden yararlanılır. Glukomannan ile birleştirilerek karaciğerden kolesterol uzaklaştırmasını sağlamaktadır. Kitosan kırmızı kan hücrelerinin pıhtılaşmaya başlamalarını sağlar. Yağları ve kolesterolü bağlayarak bunların kan dolaşımında absorbe olmalarına engel olur (Yıldırım, 2017).

2.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

2.2.1. Adsorpsiyon tanımı

Adsorpsiyon, akışkan bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, katı bir fazın yüzeyinde tutunması ve birikmesi olarak tanımlanabilir (Çulcu, 2015). Bu proses gaz-katı, sıvı-katı gibi farklı iki faz arasında oluşabilir (Weber, 1972; Kahya, 2016). Yüzeye tutunarak biriken maddeye adsorbat (adsorplanan), katıya ise adsorban yada adsorbent adı verilmektedir.

Bir gaz veya buhar katı ile etkileştiğinde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise “adsorpsiyon (yüzeye tutunma)” denir (Hızırcıoğlu, 1999; Çalık, 1999).

Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekölü içe çeken kuvvet, dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Çözücüde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller, katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir. Böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözücüde çözünmüş moleküller tarafından dengelenmekte ve adsorbentin yüzey enerjisi azaltılmaktadır (Toprak, 1999; Taşçı, 2008; Dağdelen, 2012; Çulcu, 2015).

2.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorbent yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen adsorpsiyon işlemi; fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) olmak üzere üç farklı mekanizma ile gerçekleşir. (Çulcu, 2015). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı temel farklılıklar Tablo 2.3’de sunulmuştur (Karge ve Weitkamp, 2008; Ruthven, 1984; Faruk, 2017; Kabadayı, 2018).

Fiziksel adsorpsiyon: Moleküller arası zayıf çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon işleminde zayıf Van Der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, desorpsiyon söz konusudur (Yıldırım, 2017). Adsorplanan madde, adsorbent yüzeyine bağlanmamıştır, hareketli konumdadır. ΔH değeri 60 kJ/mol’den küçüktür (Özdemir, 2005; Çulcu, 2015). Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen, düşük enerjili bir olay olan fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde, adsorbentin aktif kısımlarına kimyasal adsorpsiyondan farklı olarak bağlanmamaktadır (Weber, 1972). Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleşen bir olaydır ve

adsorpsiyon sırasında adsorpsiyon hızı yüzeye transfer olan moleküller tarafından kontrol edilmektedir (Kaya, 2011; Kahya, 2016).

Tablo 2.3. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar (Karge ve Weitkamp 2008; Ruthven, 1984; Faruk, 2017; Kabadayı, 2018).

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

Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki kovalent ya da iyonik bağ gibi kimyasal bir çekim kuvveti ile gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon bu nedenle tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon yoluyla adsorplanmış maddenin geri kazanımı ancak adsorpsiyon ortamının sıcaklığının aşırı artırılması ya da adsorbentin asidik-bazik reaktanlarla muamele edilmesi ile mümkün olabilir (Mustafaoğlu, 2011; Kahya, 2016). ΔH değeri 60 kJ/mol'den büyüktür (Özdemir, 2005; Çulcu, 2015).

İyonik adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorbent arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin ortaya çıkardığı etki ile iyonların yüzeyde bulunan yüklü bölgelere tutunması sonucunda oluşur. Bu adsorpsiyon türü, adsorbent ve adsorplanan maddenin birbirine zıt elektrik yüklerine sahip olmaları ve yüzeyler arasında bir çekim oluşması esasına dayanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çapa sahip iyonların adsorpsiyon kabiliyetleri daha yüksektir (Karaman, 2010; Kahya, 2016).

2.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorbentin yüzey alanı: Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon kapasitesi spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir olan kısmıdır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip

ve daha fazla tanecikli yapıdaki katı adsorbentlerin kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

Gözenekleri olmayan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri partikül çapı ile ters orantılı olarak değişirken, gözenekli bir yapıya sahip olan adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsızdır. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarıda artmaktadır (Yıldırım, 2017).

Adsorbentin gözenek büyüklüğü: Adsorbentin gözenek boyutunun artması adsorplanan moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artmasına, yani adsorpsiyon veriminin artmasına yol açmaktadır.

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü: Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplanacak molekül çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun veriminin azalması anlamına gelir. Buna göre çözünürlük arttıkça çözücü-çözünümlü bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Böylece, suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olur (Çulcu, 2015). Ayrıca, hidrofobik grupların ($-CH_2-$) moleküle bağlanması ile adsorplanan molekülün su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbentin gözenekleri içerisine adsorplanması artmaktadır. Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması, bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için, bileşiğin çözünürlüğünü azaltır ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

Adsorplanan molekülün büyüklüğü: Eğer adsorpsiyon süreci partikül içi difüzyon adımı ile kontrol ediliyorsa (hız sınırlayıcı basamak bu basamaksa) adsorplanacak maddenin molekül kütlesi önem teşkil eder, molekül küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan moleküllerin gözeneklere adsorpsiyonu zor olacağından adsorpsiyon verimi azalacaktır (Yıldırım, 2017).

Adsorplanan molekülün iyon yükü: Adsorbent yüzeyi ile adsorbe edilen molekülün yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da molekülün, adsorbent üzerine bağlanmasını zorlaştıracaktır.

Çözeltinin pH değeri: Adsorbent yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik olmasına bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz

yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Nötral pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksil iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksil iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına girerek, yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanmasında yol açmaktadır. Adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az gerçekleşir (Güler ve Alpaslan, 2013; Çulcu, 2015).

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbent yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. Genel olarak organik kirleticilerin su ortamından adsorplanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir.

Ortam sıcaklığı: Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi bulunmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirmektedir (Wang ve Li, 2007).

Adsorplama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibarıyla sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorplama hızını ve miktarını etkilemektedir (Yıldırım, 2017). Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon genellikle sıcaklığın azalması ile artar. Eğer reaksiyon endotermik ise adsorpsiyon verimi, sıcaklığın artması ile artar.

Yüzey gerilimi: Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaldıkça, bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak, adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltarak, yüzey bir nevi genişletilmiş olur. Yüzey gerilimini azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır (Güler ve Alpaslan, 2013; Uygun, 2013).

Adsorbentin diğer özellikleri: Adsorbentin hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır. Polar adsorbentler hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbentler ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer

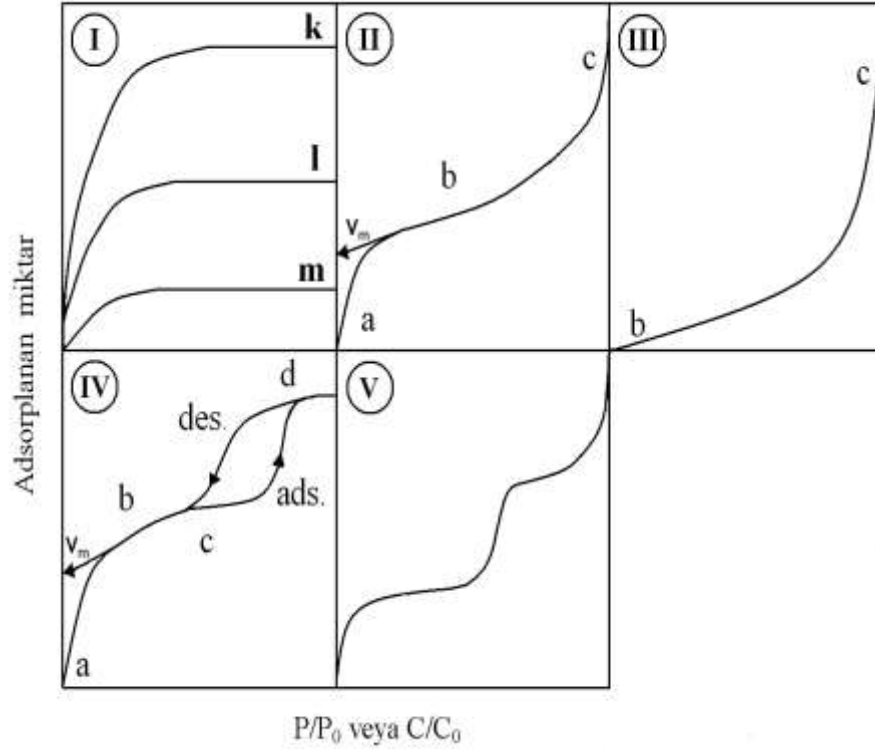
adsorbanlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

Basınç: Basınç ile adsorpsiyon verimi doğru orantılıdır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirise, adsorbentin daha fazla miktarda maddeyi adsorplaması sağlanabilir. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir (Güler ve Alpaslan, 2013; Uygun, 2013; Çulcu, 2015).

2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının dengedeki konsantrasyonu (veya basıncı) ile değişimini ifade etmek için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak denge hesaplamaları yapılabilmekte, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiğine ilişkin sabit ve katsayıların hesaplamaları yapılabilmektedir. Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ile P/P_0 veya C/C_0 arasında çizilen izoterm değişik şekiller arz etmekle birlikte en tipik izoterm örnekleri Şekil 2.5’de sunulmuştur.

Tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon yani monomoleküler izotermi, Şekil 2.5’de sunulan, 1 nolu izotermdeki k, l ve m eğrilerine benzemektedir. Mikro ve makro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi m eğrisine yakındır. Mikro ve makro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şekilsel olarak birbirine benzerdir. (Sarıkaya, 1993).



Şekil 2.5. Karakteristik adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 1993).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal-yoğunlaşmanın az olduğu izotermi II nolu eğriye benzemektedir. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. II nolu izotermi en önemli özelliği izotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından V_m tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak adsorbent yüzey alanının bulunabilmesidir (Berkem ve Baykut, 1980).

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçüktür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV numaralı eğriye uymaktadır. Şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesine “adsorpsiyon histerezi” denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca ab aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, bc aralığında çok tabakalı adsorpsiyon ve cd aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir (Sarıkaya, 1993).

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, mikro gözenekler yanında mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyonla ilgili olarak birçok izoterm modelleri geliştirmiştir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi gibi sıralanabilir.

Freundlich İzotermi: Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik eşitlik geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyona elverişli bölgeler heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon bölgeleri mevcuttur. Freundlich izotermi, belli bir miktardaki adsorbentin adsorpladığı madde miktarının başlangıçta basınç veya konsantrasyon artışıyla hızla arttığını, ancak katı yüzeyinin dolmasıyla bu artışın yavaşladığını göstermektedir. Freundlich izotermi belli sınırlar içerisinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon proseslerine uygulanabilmektedir. Freundlich izotermi (Freundlich, 1907) çözelti ortamındaki adsorpsiyon prosesleri için aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$x/m = K_f C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

x : Adsorplanan madde miktarı (mg)

m : Adsorbent miktarı (g)

C_e : Adsorplananın çözeltideki denge konsantrasyonunu (mg/l) göstermektedir.

K_f (mg/g) adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan Freundlich sabitidir.

Diğer Freundlich sabiti n ise boyutsuzdur. Bu sabitleri tayin edebilmek için yukarıdaki eşitliğin logaritması alınarak daha kullanışlı hale getirilir.

$$\ln(x/m) = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

Bu eşitlikten yararlanarak $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln(x/m)$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_f$ değerleri bulunur.

Langmuir İzotermi: Langmuir, teorisini adsorbentın yüzeyinde adsorpsiyona elverişli olan bölgenin sadece bir taneciği adsorplayacağını kabul ederek geliştirmiştir. Langmuir teorisinde bir katı yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorblanan atom veya moleküllerin bu bölgelerde tutunduğu kabul edilir. Buna göre meydana gelen tabaka sadece bir molekül kalınlığında teşekkül etmektedir. Ayrıca, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda bir kuvvet uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal olduğunu diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani belirli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına yani desorplanan madde miktarına eşittir. Adsorplanmış moleküller dissosiye değildir.

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

Adsorpsiyon hızı,

$$R_a = k_a P(1-\theta) \quad (2.3)$$

Desorpsiyon hızı,

$$R_d = k_d \theta \quad (2.4)$$

Denge halinde $R_a = R_d$ olduğundan,

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (2.5)$$

$k_a/k_d = K$ yazılabilir. Bu durumda son eşitlik

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = KP \quad (2.6)$$

haline gelir. Bu eşlikte K adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi $q_{\max}$ ise, $\theta = q/q_{\max}$ yazılabilir. Bu durumda eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (2.7)$$

veya

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_{\max}K} + \frac{P}{q_{\max}} \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir. Son eşitliğin çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılabilmesi için P yerine C_e (mg/l) denge konsantrasyonunun yazılması gerekir. q yerine de x/m yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{q_{\max}K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte, x , m ve C_e Freundlich eşitliğindekiler ile aynı anlamı ifade etmektedir. Son eşitlikte x/m yerine q_e yazılabilir.

$$x/m = q_e \quad (2.10)$$

Sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon proseslerinde K 'yı b olarak ifade etmek adet olmuştur. Bu durumlar da göz önüne alınarak Langmuir eşitliği (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.11)$$

haline getirilir. Burada;

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)

b : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit, (l/mg) .

Bu ifadede C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla $q_{\max}$ ve b değerleri hesaplanabilir. Langmuir sabitinden giderek termodinamik parametreler de hesaplanabilir.

Adsorpsiyon prosesinin serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi gibi termodinamik parametreleri aşağıda açıklandığı gibi ve aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir. Adsorpsiyonun enerji parametresi olan b , adsorpsiyon entalpisi ile aşağıdaki ilişkidir.

$$\ln b = \ln b' - \Delta H^\circ / RT \quad (2.12)$$

Bu eşitliğe göre $\ln b$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe alınması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpi değişimi bulunabilir.

b değeri serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişiminin (ΔS°)'in belirlenmesinde kullanılır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (2.13)$$

veya

$$\ln(1/b) = \Delta G^\circ / RT \quad (2.14)$$

ΔG° , serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1}); T , mutlak sıcaklık (K) ve R universal gaz sabitidir ($8.314 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$). b , T 'nin bir fonksiyonu olarak ΔH° (kJ mol^{-1}) ve ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1} K^{-1}$) terimlerini de içerecek biçimde aşağıdaki eşitlikle de ifade edilebilir.

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.15)$$

ΔH° ve ΔS° , $\ln b$ ile $1/T$ arasında çizilecek lineer grafikteki doğrunun sırasıyla eğim ve kaymasından hesaplanabilir.

Langmuir izotermine uyum gösteren adsorpsiyon proseslerinde izoterm şekli boyutsuz bir r ayırma faktörüne göre de değerlendirilebilir (Ho ve Wang, 2004).

$$r = 1/(1 + bC_0) \quad (2.16)$$

R : boyutsuz bir ayırma faktörü

C_0 : Adsorplananın başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l)

b : Langmuir sabiti

r faktörü hesaplandığında elde edilen değerin büyüklüğüne göre aşağıdaki değerlendirme yapılır.

$r > 1$ adsorpsiyon prosesi elverişsiz

$r = 1$ adsorpsiyon prosesi lineer

$0 < r < 1$ adsorpsiyon prosesi elverişli

$r = 0$ adsorpsiyon prosesi irreversibl

Ayrıca Langmuir sabitleri kullanılarak, teorik olarak, hedef bir denge konsantrasyonuna ulaşılabilmesi için kullanılması gereken adsorbent dozu aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilmektedir.

$$\frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_e}{\frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}} \quad (2.17)$$

m/V : Gerekli adsorbent dozu (g/l)

C_0 : Adsorplananın başlangıç konsantrasyonu

C_e : Adsorplananın ulaşılması istenen denge değeri

$q_{\max}$: Langmuir sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)

Dubinin-Radushkevich İzotermi: Bazı durumlarda adsorpsiyon datası Dubinin-Radushkevich (D&R) modeline uygulanarak adsorpsiyonun tabiatına ilişkin sonuçlara ulaşılabilir. Dubinin-Radushkevich eşitliği (Dubinin ile Radushkevich, 1947) aşağıda verilmiştir.

$$\ln q = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.18)$$

Burada

q_m : Birim adsorbent başına adsorbe edilen maddenin maksimum miktarı (mg/g)

β : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)

ε : Polanyi potansiyeli

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (2.19)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada R universal gaz sabiti ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ve T , K cinsinden mutlak sıcaklıktır. Bu modelin uygulamasında $\ln q$ ile ε^2 arasında çizilen grafik değerlendirilir. Eğim β sabitini verirken kayma q_m değerini verir. Daha sonra;

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (2.20)$$

eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamada adsorpsiyonun tabiatına ilişkin değerlendirmeler yapılabilir. Bu eşitlikteki E değeri, çözelti içerisinde sonsuz uzaktaki bir partikülün bir molünün sorbent yüzeyine transferi için gerekli enerji değerinin bir ölçüsüdür. Bu değerlere bakılarak reaksiyon mekanizması hakkında bir hüküm verilebilir. Tespit edilen E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında ise prosesin iyon değişimi ile gerçekleştiği, 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon prosesinin fiziksel tabiatlı olduğu ifade edilir. Bu durumda oluşan bağların hidrojen bağları veya Van der Waals kuvvetleri şeklinde olduğu ifade edilir..

Temkin İzotermi: Temkin ve Phyzhev, adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından hareketle aşağıdaki Temkin izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir (Nunes vd., 2009; Hameed ve Daud, 2008).

$$q_e = (RT/b) \ln(K_t C_e) \quad (2.21)$$

Temkin izotermi doğrusal hale getirilirse;

$$q_e = B \ln(K_t) + B \ln(C_e) \quad (2.22)$$

B : Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir (J/mol)

K_t : Temkin izoterm sabiti (l/g)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T : Ortam sıcaklığı (K) ve lineer formda yer alan B ise (RT/b) oranıdır.

2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Katı-sıvı faz sistemlerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan 1. Mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi ilk olarak Lagergren tarafından ortaya konmuştur. Bu nedenle de Lagergren eşitliği olarak anılır (Lagergren, 1898). Buna göre çözeltide cereyan eden bir adsorpsiyon prosesi için bu eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad} (q_e - q_t) \quad (2.23)$$

Bu eşitlik $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır şartları takdirinde integre edilirse:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (2.24)$$

eşitliği elde edilir. Burada q_e (mg/g) adsorblanan maddenin dengedeki miktarını, q_t (mg/g) ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarını gösterir. $k_{1,ad}$ (l/dk) ise birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir. Bu eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (2.25)$$

DeneySEL verilerden elde edilen data kullanılarak $\log(q_e - q_t)$ değerleri ile t arasında çizilen lineer grafiğin korelasyon katsayısı 1'e yakın olduğu ölçüde prosesin 1. mertebeden hız ifadesine uygun olduğu ifade edilir. Doğrunun eğiminden hız sabiti $k_{1,ad}$ hesaplanır.

İkinci mertebeden hız ifadesi ise,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q_t)^2 \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir (Ho ve McKay, 1999). Bu eşitlikteki $k_{2,ad}$ (g/mg.dak) ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir. Bu eşitlik,

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{2,ad} dt \quad (2.27)$$

şeklinde de yazılabilir. Birinci mertebede olduğu gibi yine sınır şartları kullanılarak bu eşitliğin integrali alınır,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ad} t \quad (2.28)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte q_t çekilirse,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.29)$$

ifadesi yazılabilir. Bir adsorpsiyon prosesinden elde edilen datadan çıkılarak, $1/(q_e - q_t)$ değerleri ile t arasında çizilen lineer grafiğin korelasyon katsayısının 1'e yakınlığı ölçüsünde uygunluğun var olduğu söylenebilir. Grafiğin eğiminden $k_{2,ad}$ değeri bulunabilir.

2.3. Literatür Özeti

Cestari vd., (2005) tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı anyonik boyar maddenin silika içeren kitosan üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Saf kitosan kullanılması durumunda ortaya çıkan mekanik dayanıksızlık, şiddetli büzülme, kuruma sonucunda deformasyon ve asidik çözeltilerde çözünme gibi problemleri ortadan kaldıracı için silika içeren kitosan sorbent üretmiştir. Bu amaçla, kitosan, katı poroz yapıdaki silika jele emdirilerek kaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile sorbentin sorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Sulu ortamdan asidik kırmızı 88 (AR88) boyar maddenin, nano büyüklükteki biyo-silika vasıtası ile uzaklaştırılmasının incelendiği bir çalışmada (Soltani vd., 2013), 25.84 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabildiği belirtilmiştir. Reaksiyon süresi ve boyar madde konsatrasyonunu artması ile sorpsiyon kapasitesinin arttığı vurgulanmıştır.

Guibal vd., (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, uygulama alanı oldukça geniş olan aktif karbon ile kitosanın boyar madde sorpsiyon etkinlikleri kıyaslamıştır. Kitosanın reaktif ve direkt boyaların adsorpsiyonunda çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Boyanın türüne bağlı olarak adsorban seçmenin önemi çalışmada vurgulanmıştır.

Kyzas vd., (2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kitosan üzerine N-vinilimidazol, sülfonat grupları, akrilik asit, akril amid gibi gruplar graft edilmiştir. Remazol Brilliant Blue RN'nin adsorpsiyon kinetiği, graft ürünlerin ve saf kitosanın sorbent olarak kullanıldığı durumlar için değerlendirilmiştir. Boyar maddenin içeriğinde sülfonat grupları ile kitosandaki amino grupları arasındaki elektrostatik ilişki sonucunda adsorpsiyonun gerçekleştiği ifade edilmiştir. Çalışmada, N-vinilimidazol ile modifiye edilen sorbentin, diğer modifiye graft sorbentlere kıyasla çok daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir.

Partikül haline getirilen kitosan üzerine tirosiyanaz bağlanan modifiye ürünün sorbent olarak değerlendirildiği bir çalışmada (Wu vd., 2001), RR 222 (reaktif kırmızı), RB 222 (reaktif mavi), RY145(reaktif sarı) reaktif boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılması incelemiştir. Üretilen sorbentin maksimum sorpsiyon kapasitesinin (1653 g/kg), herhangi bir işleme tabi tutulmamış saf kitosandan 5 kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Boyar madde adsorpsiyonunun çapraz bağlı kitosan partikülleri üzerinde incelemek için yapılan bir çalışmada çapraz bağlama ajanı olarak epiklorohidrin (EKH) kullanılmıştır (Chiou ve Li, 2002). Partikül yapıdaki sorbentin partikül boyutu küçüldükçe, efektif yüzey alanının artmasına bağlı olarak boyar madde sorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca sorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ve kitosan/çapraz bağlayıcı oranı ile yakın ilişkili olduğu ifade edilmiştir.

Yang ve Yan (2012) tarafından yapılan bir çalışmada kitosan partikülleri ile üç farklı tip boyar maddenin (Acid Blue 92, Direct Red 81 ve Reactive Yellow 85) sorpsiyonunu incelemiştir. Giderim verimi en yüksek boyar maddenin Direct Red 81 boyar maddesi olduğu (% 94.23) belirtilmiştir. Kullanılan üç boyar maddenin de pH'nın 3 ve altında olduğu ortamlarda daha iyi giderilebildiği ifade edilmiştir.

Reactive Black 5 (reaktif siyah 5) boyar maddesinin epiklorhidrin ile çapraz bağlanmış boncuksu yapıdaki kitosan partikülleri üzerine sorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Kim vd., 2012).

Gluraldehit (GLA) ve sülfirik asitin çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak boncuksu yapıda iki farklı adsorban sentezlenmiştir (Kamari vd., 2009). BET analizi ile karakterizasyonu yapılan GLA ve sülfirik asit ile sentezlenen adsorbanların yüzey alanları sırasıyla 1.64 ve 1.98 m²/g, ortalama por çapları ise 7.21 ve 6.64 nm olduğu belirlenmiştir. Çapraz bağlı olmayan boncuksu yapı (yüzey alanı 0.36 m²/g, por çapı 4.13 nm) ile çapraz bağlı iki farklı adsorban kıyaslanarak partikül yapısındaki değişim ve yüzey alanı artışı ortaya konulmuştur.

Çapraz bağlayıcı ajan olarak ECH, GLA ve etilen glikol diglisidil eter(EGDE) kullanılarak boncuksu yapıda kitosan üretilen bir çalışmada üretilen kitosanla Reactive Red 189 (reaktif kırmızı 189) boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemiştir (Chiou ve Li, 2003). Epiklorohidrin ile muamele edilen adsorbanın diğerlerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemiştir. İzoterm çalışmaları sonucu Langmuir izoterminin sorpsiyon verilerine uyum sağlandığı ifade edilmiştir. Kinetik çalışmalarda ise ikinci dereceden kinetik modelin deney verilerine uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Józwiaak vd., (2013) tarafından yapılan bir çalışmada Reactive Black 5 (reaktif siyah 5) ve Basic Green 4 (bazik yeşil) boyalarının giderilmesi için glutaraldehit ile çapraz bağlı boncuksu yapıdaki kitosanı adsorban olarak kullanmışlardır. Üç farklı pH değerinde (3, 5 ve 9), çapraz bağlı olmayan kitosan ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmalarında, iki farklı boyanın (anyonik ve katyonik) davranışları incelenmiştir. Katyonik boyanın adsorpsiyon kapasitesi düşük pH değerlerinde azaldığı, anyonik boyanın adsorpsiyon kapasitesinin ise arttığı ifade edilmiştir.

Kitosanı partikül halinde üretmek için glutaraldehitin çapraz bağlanma ajanı olarak kullanıldığı başka bir çalışmada metil oranj boyar maddesinin sulu ortamdan, üretilen kitosan

partikülleri ile giderilmesi incelenmiştir (Morais vd., 2008). İzoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu ortaya konulmuştur.

Çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit (GLA) ve tripolifosfat (TPP) kullanılarak üretilen kitosan partikülleri azo boyarmaddelerin giderilmesi amacı ile kullanmıştır (Chen ve Chen 2009). En yüksek giderme veriminin, GLA ile çapraz bağlanarak üretilen kitosan partikülleri ile elde edildiği ifade edilmiştir.

Sulu çözelti ortamından bazik mavi 3 (BB3) boyar maddesinin kitosan ile uzaklaştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu ve giderme prosesinin yalancı ikinci-dereceden model eşitliğine uyduğu ifade edilmiştir. Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon prosesini açıklayan en uygun model olduğu belirtilmiştir (Crini vd., 2008).

Toksik bir boyarmadde olan indigo karmenin sulu çözeltilerden kitosanla uzaklaştırılmasının incelendiği bir çalışmada, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik olduğu ve izoterm verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm denklemlerine uyduğu belirtilmiştir (Dos Anjos vd., 2002).

Sakkayawong vd., (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözeltilerden bazı reaktif boyarmaddelerin kitosan ile uzaklaştırılması asidik ve bazik ortam koşullarında incelenmiştir. Asidik koşullarda sadece kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği, boyarmadde molekülü ile kitosan yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (amino grupları) arasında elektrostatik etkileşimin meydana geldiği ifade edilmiştir. Bazik koşullarda ise hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun olduğu, kitosan yüzeyindeki hidroksil grupları ile boyarmadde molekülleri arasında kovalent bağlanmanın olduğu vurgulanmıştır.

Tekstil sanayisinde bol miktarda kullanılan Scarlet B boyar maddesinin sulu ortamdan kitosan ile uzaklaştırıldığı çalışmada, giderme verimi üzerine sıcaklık, pH ve parçacık boyutları gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir (Annadurai, 2000).

Saf kitosan ve modifiye edilmiş kitosan kullanılarak sulu çözeltilerden kristal viyole, oranj 2 ve reaktif mavisi 5 boyar maddelerinin giderilmesi Uzun ve Güzel (2004) tarafından incelenmiştir. Modifiye edilmiş kitosanın, saf kitosana göre daha iyi bir sorbent olduğu belirtilmiştir. Kristal viyole boyar maddesinin giderme veriminin artan sıcaklıkla azaldığı ifade edilmiştir.

Sulu ortamdan asit viyole 48 boyar maddesinin poliüretan-kitosan kompoziti ile adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, boyar madde konsantrasyonunun ve başlangıç pH değerinin etkisi araştırılmıştır. Termodinamik ve kinetik değerlendirmelerin yapıldığı çalışmada, kitosan miktarı arttıkça adsorbe edilen boyar madde oranının da arttığı vurgulanmıştır (Lee vd., 2009).

Karboksi metil kitosan ile metilen mavisinin sulu ortamdan gideriminin incelendiği başka bir çalışmada, süstitüsyon, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi irdelenmiştir. Süstitüsyon oranı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir (Wang vd., 2010).

Demarchi vd., (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, remazol kırmızı 198 boyar maddesinin karboksi metil kitosan ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Söz konu çalışmada FTIR ve SEM analizleri ile karboksi metil kitosanın karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kinetik ve termodinamik arametrelerin hesaplandığı çalışmada, sorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uyduğu, prosesin ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Yürütülen adsorpsiyon ve desorpsiyon uygulamaları sonucunda karboksi metil kitosanın, kırmızı 198 boyar maddesinin giderimi için uygun bir adsorbent olduğu ifade edilmiştir.

Sulu çözeltilerden kitosan ve kitosan türevi kullanılarak bazı toksik boyar maddelerin adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir (Atıç, 2008). Aynı çalışmada kitosan modifiye edilerek yüzey özelliği değiştirilmiş, modifiye edilmiş kitosan (kitosan ftalat) ile indigo karmen ve tripan mavisinin adsorpsiyonlarını sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler değişik kinetik denklemlere (Lagergren denklemi, Weber–Morris denklemi, Mckay denklemi) uygulayarak kinetik değerlendirmeler yapmıştır. Ayrıca her iki boyar madde için farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yürütülmüş ve izoterm eğriler elde edilmiştir.

Kabadayı, (2018) tarafından yürütülen, kitosan kaplı zeolit ile sulu çözeltilerden boyar madde gideriminin incelendiği bir çalışmada, kitosan kaplı klinoptilolit üzerine metil violet (MV) adsorpsiyonunun şartları araştırılmıştır. Sorbentin FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, adsorbent miktarı, süre, konsantrasyon ve başlangıç pH'ına bağlı olarak adsorpsiyonun izotermi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Sorbent miktarı arttıkça metil violetin adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

Modifiye edilmiş kitosan ile sulu çözeltilerden bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunun incelendiği başka bir çalışmada, kitosan halkalı anhidritler ile modifiye edilmiştir (Karaer, 2010). Modifiye sorbentlerin sulu çözeltiden brilliant yeşilini ve metilen mavisini adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Trimellitik anhidrit ile modifiye edilen kitosanın (TAC) diğer adsorbentlere göre daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiştir. TAC kullanılarak, sorpsiyon verimi üzerine sıcaklık ve pH'ın etkisi incelenmiştir. TAC ile sulu çözeltiden brilliant yeşili ve metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde uyduğu belirtilmiş ve prosesin aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. İzoterm verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu gösterilmiş ve Langmuir sabitleri hesaplanmıştır.

Saf kitosan kullanılarak glutaraldehit ile çapraz bağlı boncuk yapıda üretilen kitosan partikülleri, tekstil endüstrisinde kullanılan asit mavisini 62 boyar maddesinin giderilmesi amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır (Çulcu, 2015). Çalışmada adsorbentin SEM, FTIR, BET ve TGA analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon verimi üzerine temas süresi, pH,

sıcaklık ve boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Asit mavisi 62'nin adsorpsiyon karakterinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. İzoterm verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygulanmış ve giderme prosesinin Langmuir izoterm modeline uyduğu ifade edilmiştir.

Kahya, (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, kitosan ve grafen oksit-kitosan kompozit malzeme ile piranin boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan tüm kitosan filmleri, kitosanın % 1 (w/v) konsantrasyon oluşturacak şekilde % 1 (v/v)'lik asetik asit içerisinde çözünmesiyle hazırlandığı ifade edilmiştir. Kitosan filmler tripolifosfat (TPP), sitrat ve sülfat anyonlarıyla iyonik çapraz bağlanmıştır. Üretilen çapraz bağlı film sorbentlerin elde edilen adsorpsiyon verileri kıyaslandığında, kitosan filmler için en hızlı adsorpsiyonun sodyum sülfat çapraz bağlayıcı ile gerçekleştiği görülmüştür. Sodyum sülfatın çapraz bağlanma çözeltisindeki miktarı arttıkça piranin adsorpsiyon hızının yavaşladığı görülmüştür. Grafen oksit katkısının 60 µg/mL'ye kadar adsorpsiyon hızını ve tutunma yüzdesini artırdığı gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, aşağıda ifade edilen üç temel adım dikkate alınarak yürütülmüştür.

Adım 1: Farklı molekül ağırlıkları ve deasetilasyon derecesine sahip kitosanların temini ve karakterizasyonu.

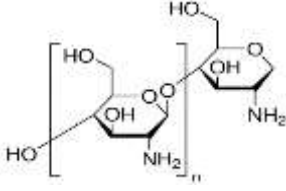
Adım 2: İki farklı metotla kitosan bazlı polimerik partiküllerin üretimi.

Adım 3: Kitosan bazlı polimerik partiküllerin karakterizasyonu, bazık boya moleküllerini sorpsiyon-desorpsiyon etkinliğinin araştırılması.

3.1. Hammadde Temini ve Ön işlemler

Kitosan partiküllerini üretmek amacı ile temin edilen ve deneysel süreçte kullanılan kimyasallara ilişkin temel bilgiler Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal	Formül	Özelliği
Asetik asit	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	% ≥ 99.85
Kitosan		% 75 DD % 85 DD Düşük mol kütleli Orta mol kütleli, Yüksek mol kütleli
Epiklorhidrin (EKH)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	Sentez safiyetinde
Glutaraldehit (GLA)	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	% 25
N-N metilen bis akrilamid (BİS)	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$	% 99
Etilen glikol dimetakrilat (EGDM)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	Sentez safiyetinde
Amonyum persülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	mutlak
Hidroklorik asit	HCl	% 37
Sodyum hidroksit	NaOH	Pelet
Oleik asit (yağ asidi)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Analitik saflık
Bazık mavi 41 (BB41)	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$	λ_{max} : 609 nm

Nem içeriği tayini: Nem tayini için Mettler LJ16 marka nem tayin cihazı kullanıldı. Nem içeriği kitosan numunelerinin 80 °C sıcaklıkta, sabit tartıma getirilmesi esası ile belirlendi.

Viskozite Tayini: % 2.5’lik belirlenen miktarda asetik asit çözeltisi içerisinde 1 g kitosan çözündürülerek kitosan jel solüsyonu hazırlandı. Çözünmenin tam olarak gerçekleştirilebilmesi için ultrasonik homojenizatör kullanıldı. Hazırlanan jel solüsyonların viskozite değerleri viskozimetre yardımıyla ölçüldü.

Kül miktarı tayini: Kül analizi ASTM D 1102-84 standartına uygun olarak gerçekleştirildi. 1 g kitosan örneği tartılıp krozeeye konuldu. Ağız açık olarak 950 °C sıcaklıkta sabit tutulan kül fırınına yerleştirildi. Sabit tartıma gelinceye kadar kül fırınında bekletildi. Kitosan örneklerinin kül içeriği aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$\text{Kül Yüzdesi} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; $g_1(g)$; kül ağırlığı,
 $g_2 (g)$; kitosan örneğin ilk ağırlığıdır.

Su ve yağ asidi tutma kapasite tayinleri: Kitosan örneklerinin saf su ve yağ asidi (oleik asit) sorpsiyon ölçümleri gravimetrik metotla yapıldı. Çalışma, “The Japanese Industrial Standard K8150” metoduna uygun olarak gerçekleştirildi. Bunun için, 50 ml hacimli ağız kapaklı plastik beherlere belli miktarda su ve yağ asidi konularak, içerisine ilk kütlesi belli olan kitosan numuneleri bırakıldı. Örnekler 25°C’de ve 24 saat saf su ve yağ asidi ile temasta tutuldu. Süre sonunda kitosan numuneleri süzüldü ve tartıldı.

$$\text{Tutma kapasitesi} \left(\frac{g}{g_{\text{partikül}}} \right) = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (3.2)$$

Burada; W_s ; test sonrası kitosanın kütlesi (g),
 W_d ; kitosanın başlangıç kütlesini (g)’dir.

3.2. Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi

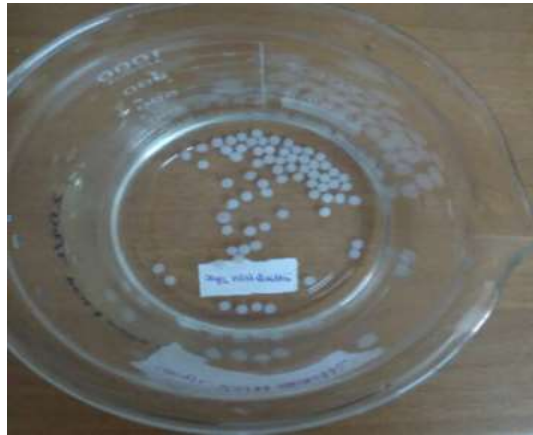
3.2.1. Çöktürme/toplanma yöntemi

Bu yöntemde kitosanın fizikokimyasal özelliğinden yararlanıldı. Kitosan bazik ortamda çözünmez, ancak bazik çözelti ile temas ederse çöker ve toplanır. Asetik asit çözeltisi içerisinde çözünen kitosan örnekleri, bir enjektör kullanılarak sodyum hidroksit yada potasyum hidroksit çözeltisine damlatılarak kitosan partiküllerinin üretimi gerçekleştirildi. Partiküllerin ayrılıp saflaştırılması ise, sıcak ve soğuk suyla yıkama işlemi ve sonrasında filtrasyon işlemi ile sağlandı.

Yukarıda genel hatları ile anlatılan çöktürme toplama metodu ile kitosan partikül üretimine ilişkin olarak, incelenen parametreler ve deneysel prosedürler ilerleyen paragraflarda daha detaylı olarak anlatılmaya çalışılmıştır.

Partikül üretimi üzerine asetik asit konsantrasyonu, alkali konsantrasyonu ve türünün etkisi: Çöktürme toplama metodunda deasetilasyon derecesi % 75 olan kitosan numuneleri kullanıldı. 1 gram kitosan tartılıp üzerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 25 ml asetik asit çözeltileri eklendi. Konsantrasyonu % 0.5-1-1.5-2-2.5-5 (v/v) olan asetik asit çözeltiler bu aşamada kullanıldı. Çözeltiler kitosanın üzerine yavaş yavaş ilave edilerek ve ultrasonik homojenizatör kullanılarak kitosanın asetik asit çözeltisi içerisinde tam olarak çözünmesi, homojen bir jel solüsyonu oluşturması sağlandı. Homojenizatör % 50 genlik, 5 saniye püskürtme, 1 saniye bekleme süresi ile çalıştırıldı. Elde edilen jel, 0.5-1-5-10-20-40 g/L NaOH ve KOH konsantrasyonlarına sahip çözeltilere ayrı ayrı bir enjektör yardımı ile damlatıldı. Damlatma dakikada maksimum 3 partikül üretilecek şekilde gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcının hızı oluşan parçacıkları parçalamayacak şekilde, düşük hızda 400 rpm'e tutuldu. Oluşturulan kitosan partikülleri bir gün boyunca alkali çözeltisinde bekletildi. Belirtilen süre sonunda kitosan partiküller süzüldü ve saf su ile yıkandı. Kitosan partiküllerin pH değeri nötral pH değerine gelinceye kadar saf su ile yıkama işlemi sürdürüldü. Yıkama işlemi sonunda, % 50 saf su-etanol karışımına alınan kitosan partikülleri bu şekilde sorpsiyon işlemi uygulanıncaya kadar muhafaza edildi.

Partikül üretimi esnasında yapılan gözlemlerde, % 2.5(v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllerin (Şekil 3.1) daha düzgün/homojen küresel formda olduğu, fiziksel dayanımının daha yüksek olduğu tespit edildi.



Şekil 3.1. % 75 Deasetilasyon derecesine sahip kitosan numunesi, % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan jel partiküller.

3.2.2. Emülsiyon çapraz-bağlama yöntemi

Deasetilasyon derecesinin etkisinin incelendiği çalışmalar: Deasetilasyon derecesinin sorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacı ile deasetilasyon derecesi % 85, % 75, olan kitosan örnekleri kullanılarak öncelikle çöktürme toplama metodu ile partikül üretimi gerçekleştirildi (Şekil 3.2). % 2.5 (v/v) konsantrasyonunda asetik asit çözeltisi içerisinde 1 gram kitosan örnekleri çözüldü (% 75 DD'ne sahip kitosan örneği 25 ml aa çözeltisinde, % 85 DD'ne sahip kitosan 9 ml aa çözeltisinde çözündürüldü), homojenizatör yardımı ile homojen jel solüsyon hale getirildi. Elde edilen jel solüsyonu, 20 g/L KOH çözeltisine bir enjektör yardımı ile damlatıldı. Oluşturulan kitosan jel partikülleri bir gün KOH çözeltisinde bekletildi. Nötral pH değerine gelinceye kadar yıkandı.

Çöktürme metodu ile hazırlanan partiküller 1 ml amonyum-persülfat içeren 50 ml % 0.75'lik glutaraldehit çapraz bağlayıcısı içeren çözeltilerine aktarıldı. 5 dk'lık bekletme süresi sonunda kitosan partikülleri saf su ile yıkanarak % 50 saf su-etanol karışımında muhafaza edildi.

Çapraz bağlayıcı türünün etkisi: Emülsiyon çapraz-bağlama yönteminde, deasetilasyon derecesi % 75 olan 1 gram kitosan, 25 mL % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH kullanılarak çöktürme toplama metodu prosedürüne göre hazırlanan kitosan partikülleri kullanıldı. Çöktürme toplama metodu ile hazırlanan partiküller, 1 mL % 5'lik amonyum-persülfat içeren % 2'lik 50 mL çapraz bağlayıcı çözeltilerine aktarıldı. Çalışmanın bu adımında çapraz bağlayıcı ajan olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDM), glutaraldehit (GLA), epiklorhidrin (EKH) ve bis-akrilamid (BIS) kullanıldı. Partiküller 1 saat boyunca çapraz bağlayıcı ajan içeren çözeltilerde bekletildi. Süre sonunda kitosan jel partikülleri saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra % 50 saf su-etanol karışımında muhafaza edildi.



Şekil 3.2. % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan numunesi, % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi ve 20 g/L KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan jel partiküller.

Çapraz bağlayıcı oranının etkisi: % 2, 1, 0.75, 0.5 (v/v) konsantrasyonlarında hazırlanan glutaraldehit ve epiklorhidrin çözeltileri kullanılarak, çapraz bağlayıcı oranının etkisi incelendi. Çöktürme metodu ile hazırlanan partiküller % 5'lik, 1 ml amonyum-persülfat içeren 50 ml çapraz bağlayıcı çözeltilerine aktarıldı. 1440 dk süre ile çapraz bağlayıcı ajan içeren çözeltilerde bekletildi. Süre sonunda kitosan jel partikülleri saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra % 50 saf su-etanol karışımında saklandı.

Çapraz bağlanma süresinin etkisi: % 0.75 (v/v)'lik glutaraldehit ve epiklorhidrin çözeltisi kullanılarak, sürenin etkisi araştırıldı. 1, 5, 10, 60 ve 1440 dk gibi farklı bekletme sürelerinde deney tekrarlandı. Çöktürme metodu ile hazırlanan partiküller % 5'lik, 1 ml amonyum-persülfat içeren 50 ml % 0.75 glutaraldehit ve epiklorhidrin çapraz bağlayıcısı içeren çözeltilerine aktarıldı. İfade edilen sürelerde çapraz bağlayıcı ajan içeren çözeltilerde bekletildi. Süre sonunda kitosan jel partikülleri saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra % 50 saf su-etanol karışımında saklandı.

Molekül ağırlığının etkisi: Ticari işletmelerden temin edilen düşük ve orta mol kütleli kitosan örnekleri % 2.5'lik (v/v) 25 mL asetik asit çözeltisi kullanılarak, yüksek molekül ağırlığına sahip kitosan örneği ise 30 mL asetik asit çözeltisi kullanılarak jel solüsyonları hazırlandı. Homojenizatör vasıtası ile homojen hale getirilen solüsyonlar 20 g/L KOH çözeltisine bir enjektör yardımı ile damlatıldı. Oluşturulan kitosan partikülleri bir gün KOH çözeltisinde bekletildi. Nötral pH değerine gelinceye kadar yıkandı.

Çöktürme metodu ile hazırlanan partiküller % 5'lik 1 ml amonyum-persülfat içeren 50 mL % 0.75'lik epiklorhidrin çapraz bağlayıcısı içeren çözeltilerine aktarıldı. 10 dk'lık bekletme süresi sonunda kitosan partikülleri saf su ile yıkanıp, % 50 saf su-etanol karışımında saklandı.

3.3. Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Karakterizasyonu Ve Boyar Madde Sorpsiyonu

3.3.1. SEM analizi

Farklı şartlarda üretilen kitosan partiküllerin yüzey morfolojisini belirlemek amacı ile SEM analizi, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı bünyesinde mevcut JEOL JSM 7001F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.2. FTIR analizi

Farklı şartlarda üretilen jel partiküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi, polimerik reaksiyon sonucu bloke olan fonksiyonel grupların tespiti ve yorumlanması

amacıyla Shimadzu IRSipirit FTIR spektrofotometresi kullanıldı. Bütün ölçümler, 400-4000 cm⁻¹ aralığında ve 45 tarama yapılarak yürütüldü.

3.3.3. Jel partiküllerin boyut tayini

Farklı şartlarda üretilen jel partiküllerin çapı dijital mikrometre (Digital Caliper) kullanılarak ölçüldü. Ölçümler en az beş partikül için tekrarlandı ve ortalama sonuçlar dikkate alınarak, partikül yoğunluklarının hesabında kullanıldı.

3.3.4. Su ve yağ asidi tutma kapasitesi testleri

Kitosan partikül örneklerinin saf su ve yağ asidi sorpsiyon ölçümleri gravimetrik metotla gerçekleştirildi. Çalışma, “The Japanese Industrial Standard K8150” metoduna uygun olarak yürütüldü. Bunun için, 50 ml hacimli ağzı kapaklı plastik beherlere belli miktarda su ve yağ asidi konularak, içerisine ilk kütlesi belli olan kitosan partikülleri bırakıldı. Partiküller 25°C’de 24 saat süre ile saf su ve yağ asidi ile temasta tutuldu. Süre sonunda kitosan partiküller süzüldü ve tartıldı. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla su ve yağ asidi tutma kapasiteleri tespit edildi ve yorumlandı.

$$\text{Tutma kapasitesi } \left(\frac{\text{g}}{\text{g}_{\text{partikül}}} \right) = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (3.3)$$

Burada; W_s ; test sonrası kitosan partiküllerin kütlesini (g),
 W_d ; Polimerik partiküllerin başlangıç kütlesini (g) ifade etmektedir.

3.3.5. Boyar madde sorpsiyon deneyleri

Stok Boya Çözeltisinin Hazırlanması: Stok çözelti olarak, 1000 mg/L’lik boya çözeltisi kullanıldı. Ticari işletmeden temin edilen 1 g boya tartıldı, 1 litrelik balon joje konuldu, üzerine saf su ilave edilerek tam olarak çözünmesi sağlandıktan sonra, menisküs çizgisi dikkate alınarak çözelti litreye tamamlandı. Deneylerde kullanılan diğer çalışma çözeltileri stok boya çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Yürütülen çalışmada çözeltilerin pH’larını ayarlamak amacıyla HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

0.1 M NaOH Çözeltisi: 1 g NaOH 250 ml’lik balon jojeye bir miktar saf su ile çözündürüldükten sonra saf su ile 250 ml’ye tamamlandı.

0.1 M HCl Çözeltisi: % 37’lik HCl çözeltisinden (yoğunluğu 1.19 g/cm³) 2.07 ml alarak 250 ml’lik balon jojeye konulmuş ve saf su ile 250 ml’ye tamamlanmıştır.

Sorpsiyon Deney Prosedürü: Deneyler kesikli (batch) olarak, su banyosu içerisinde yerleştirilen 150 ml’lik balonlar içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma iki temel adımda yürütülmüştür;

Birinci aşamada çöktürme toplama metodu ile üretilen kitosan partikülleri kullanılarak sorpsiyon parametrelerinin bazik mavi 41 (BB41) boyar maddesinin sorpsiyonu üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu aşamada, % 2.5 (v/v) asetik asit çözeltisi içerisinde çözündürülen % 75 deasetilasyon derecesindeki 1 gram kitosanın, 20 g/L KOH çözeltisine damlatılması ile elde edilen partiküller değerlendirilmiştir.

pH (6.50-7.50-8.50-9.50-10.50-11.50), çözelti sıcaklığı (25-35-45-55 °C), adsorbent miktarı (0.5-1.0-1.5-2.0 gram kitosan kullanılarak hazırlanan partiküller), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (10-20-30-50 ppm), temas süresi (30-1440 dk) gibi sorpsiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

İkinci aşama emilsüyonla çapraz bağlama metodu ile farklı şartlarda üretilen jel partiküller kullanılmıştır. Bu aşamada jel partikül üretim süreç parametrelerinin BB41 boyar maddesinin giderimi üzerine etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çapraz bağlayıcı türünün (BİS, EGDM, GLA, EKH), çapraz bağlayıcı oranının (% 0.5, 0.75, 1, 2 (v/v)), jel partikül üretim aşamasındaki bekletme süresinin (1, 5, 10, 60, 1440 dk), deasetilasyon derecesinin (% 75, % 85), kitosanın molekül ağırlığının (düşük, orta, yüksek), boyar madde sorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

Çözeltilerin Analizi: Sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen süzüntülerdeki BB41 konsantrasyonu uygun seyreltmelerle tayin aralığına getirilmiştir. Süzüntülerin absorbans değerleri Bausch & Lomb Spectronic 20 marka UVvis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

BB41 boyar maddesinin analizi için kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L’lik stok boya çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Analizde kullanılan çözeltilerin lineer tayin aralığındaki konsantrasyonları 1 ile 10 mg/L’dir. Seyreltme oranı dikkate alınarak adsorplanan BB41 boyar madde sorpsiyon yüzdesi ve adsorbentin birim miktarı tarafından sorbe edilen BB41 boyar madde miktarı aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ sorpsiyon} = (C_0 - C_s) \times \frac{100}{C_0} \quad (3.4)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_s) \times V}{m} \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerdeki; C_0 ve C_s sırasıyla çözeltilerin başlangıç ve son konsantrasyonunu, q (mg/g) adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boya miktarını, V (L) çözeltinin hacmini ve m (g) ise kullanılan adsorbentin kütlesini ifade etmektedir.

Desorpsiyon Deney Prosedürü: Desorpsiyon çalışmaları optimum şartlarda gerçekleştirilen sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen boya tutuklamış kitosan partiküller kullanılarak incelenmiştir. Boya sorpsiyon deneylerinden sonra, çözeltilerden BB41 boya molekülleri yüklü kitosan partikülleri süzülerek ayrıldı. Yüzeylerindeki boya saf su ile yıkandı, daha sonra jel partiküller 24 saat boyunca manyetik karıştırma eşliğinde pH 5.5 olan yıkama çözeltisi ile yıkandı. Yıkama çözeltisi her 4 saatte bir yenilendi ve yıkamadan sonra elde edilen boya çözeltileri, konsantrasyonu belirlemek için bir cam şişe içinde toplandı. Toplanan boya çözeltilerinin analizi sonucu jel partikülden desorbe edilebilen boyar madde konsantrasyonu (C_s) belirlendi. Desorpsiyon verimi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$D_e(\%) = \frac{(C_a - C_s)}{C_a} \times 100 \quad (3.6)$$

$$C_a = C_0 - C_t \quad (3.7)$$

Burada; C_a , sorpsiyon dengeye ulaştığında jel partikül tarafından sorbe edilmiş BB41'in konsantrasyonu, ve C_s , desorpsiyon işlemi ile elde edilen BB41 yıkama çözeltisi konsantrasyonudur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk aşamasında, iki farklı metodla kitosan partiküllerinin üretimi gerçekleştirildi. Başlangıç kitosan miktarı, asetik asit derişimi, alkali türü ve konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı türü ve konsantrasyonunu, çapraz bağlanma süresi, kitosanın deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı gibi parametreler değiştirilerek partiküllerin üretilmesi sağlandı. Elde edilen sorbentler uygun enstrumental ve analitik metodlar kullanılarak karakterize edildi.

Çöktürme toplama metodu ile üretilen partiküllerin kullanıldığı, kesikli sistemde yapılan çalışmalarda pH'ın, sıcaklığın, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, sorbent miktarının sorpsiyon hız ve verimliliğine etkileri araştırıldı. Sorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve D&R sorpsiyon modellerine uygunluğu araştırıldı. Bu amaçla Microsoft Office Excel programlama yöntemi kullanıldı. Ayrıca yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model eşitlikleri kullanılarak sorpsiyon kinetiği tanımlanmaya çalışıldı.

4.1. Hammaddenin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada öncelikle ticari işletmelerden temin edilen farklı deasetilasyon derecelerine ve molekül ağırlığına sahip kitosan örnekleri karakterize edilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen analizlerde kitosan örneklerinin kül ve nem içerikleri tespit edilerek Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi kullanılan kitosan örneklerin nem içerikleri % 6 ile % 10 arasında değişmektedir. Numunelerin kül içerikleri ise beklenen sınırlar içerisinde olmakla birlikte, % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan ile teknik safiyetteki kitosan örneklerinin kül içerikleri, diğer örneklere kıyasla çok daha yüksektir (yaklaşık % 4). Kül içeriği en düşük (% 0.255) olan numune, yüksek molekül ağırlığına sahip olan kitosan örneğidir.

Bu çalışma kapsamında temin edilen kitosan örneklerinin su ve yağ asidi (oleik asit) tutma kapasiteleri de deneysel olarak belirlenerek Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kitosan örneklerinin kül ve nem içerikleri (% wt)

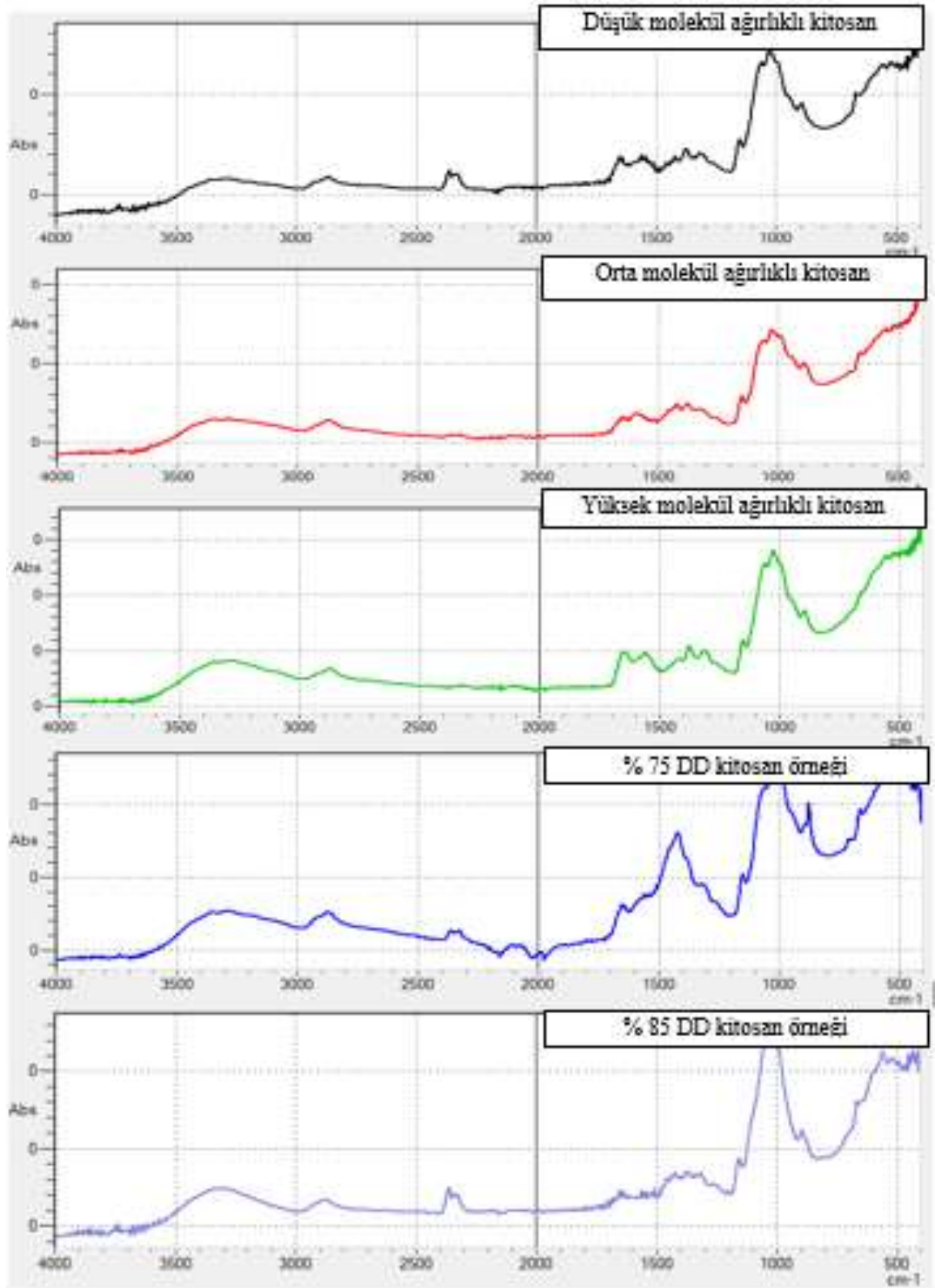
Kitosan Örnekleri	% Nem	% Kül
% 75 DD kitosan	9.910	1.480
% 85 DD kitosan	5.670	4.400
Teknik safiyetteki kitosan	9.000	4.100
Düşük molekül ağırlıklı kitosan	6.000	1.750
Orta molekül ağırlıklı kitosan	8.330	0.891
Yüksek molekül ağırlıklı kitosan	9.000	0.255

Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan kitosan örneklerinin su ve yağ asidi (oleik asit) tutma kapasiteleri

Kitosan Örnekleri	Su g/g_{partikül}	Oleik asit g/g_{partikül}
% 75 DD kitosan	1.274	0.911
% 85 DD kitosan	1.078	0.715
Teknik safiyetteki kitosan	7.339	4.316
Düşük molekül ağırlıklı kitosan	3.393	0.962
Orta molekül ağırlıklı kitosan	3.072	2.384
Yüksek molekül ağırlıklı kitosan	2.819	3.808

Kitosanın deasetilasyon derecesi ile su ve yağ asidi tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu, deasetilasyon derecesi arttıkça su ve yağ sorpsiyon kapasitesinin düştüğü tespit edilmiştir. % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan örneğinin, teknik safiyetteki kitosan ve % 75 deasetilasyon derecesine sahip örneklerinden daha düşük su ve yağ tutma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Su ve yağ asidi tutma kapasitesi en düşük kitosan örneği % 85 DD sahip kitosan olup, bu değerler sırasıyla 1.078 g/g_{partikül} ve 0.715 g/g_{partikül}'dür. Ayrıca molekül ağırlığı ile su tutma kapasitesinin ters orantılı ancak yağ tutuma kapasitesinin doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Molekül ağırlığı azaldıkça su tutma kapasitesi 2.819 g/g_{partikül}'den 3.393 g/g_{partikül}'e yükselirken, yağ tutma kapasitesi 3.808 g/g_{partikül}'den 0.962 g/g_{partikül}'e düşmüştür.

Şekil 4.1'de kitosan örneklerinin FTIR spektrumları verilmiştir. 1320 cm⁻¹, 1075 cm⁻¹ ve 950 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen pikler C=O bağlarının gerilme titreşimine işaret etmektedir. 1020 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen belirgin pik C=O=C bağlarından ileri gelmektedir. Bu belirgin zirveler kitosanın sakkarit yapısını temsil etmektedir (Mitra vd., 2013; Sartori vd., 1997; Jaya vd., 2010). 1640 cm⁻¹ ve 1152 cm⁻¹'deki pikler N=H bağının titreşimini, amin gruplarının varlığını göstermektedir (Anirudhan ve Rijith, 2009). 3000-3700 cm⁻¹'de belirlenen O-H band titreşimi ise hidroksil grubunun mevcudiyetine işaret etmektedir (Xiong vd., 2009; Sowmya ve Meenakshi 2014).



Şekil 4.1. Kitosan örneklerinin FTIR spektrumu

Kitosan örneklerinin tüm fizikokimyasal özellikleri üretildikleri hammadde kaynağına (kabuklu türü yada mantar türü), üretim metodolojisine ve sonuçta elde edilen kitosanın deasetilasyon derecesine bağlı olarak değişmektedir. Vizkozite de ifade edilen fizikokimyasal özellikler içerisinde yer almaktadır. Tablo 4.3.'de kitosan partikülleri oluşturulurken kullanılan % 2.5'lik asetik asit çözeltisi içerisinde çözündürülerek hazırlanan jellerin vizkoziteleri sunulmuştur. Kitosan jel solüsyonlarının vizkozite değerleri $1.13-2.83 \times 10^3$ cP aralığında değişmektedir. Tablo 4.3 irdelendiğinde, kitosan jel solüsyonunun vizkozite değerinin deasetilasyon derecesi ile ters, molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak değiştiği yani deasetilasyon derecesi arttıkça ve molekül ağırlığı azaldıkça kitosanın vizkozite değerinin düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen vizkozite değişim trendi, su ve yağ asidi tutma kapasitesi verileri ile de uyumludur. Vizkozite ölçüm sonuçlarına göre, vizkozitesi en düşük kitosan jel solüsyonu % 85 DD sahip kitosan örneği kullanılarak hazırlanan örneğe ait olup, ölçülen vizkozite değeri 1.13×10^3 cP'dır.

Tablo 4.3. Kitosan jel çözeltilerinin vizkoziteleri

Kitosan Örnekleri	cP
% 75 DD kitosan	1.27×10^3
% 85 DD kitosan	1.13×10^3
Teknik safiyetteki kitosan	1.73×10^3
Düşük molekül ağırlıklı kitosan	1.56×10^3
Orta molekül ağırlıklı kitosan	1.76×10^3
Yüksek molekül ağırlıklı kitosan	2.83×10^3

4.2. Kitosan Partiküllerin Karakterizasyonu

4.2.1. Boyut Tayini

% 2.5'lik asetik asit çözeltisinde çözülerek hazırlanan jel solüsyonlarının farklı alkali ortamlara ve farklı alkali konsantrasyonlardaki çözeltilere damlatılması ile elde edilen kitosan partiküllerine ilişkin fiziksel özellikler (partikül çapı, partiküllerin yoğunluğu, partikül kütlesi) Tablo 4.4'de sunulmuştur.

Üretilen partiküllerin kütlesi 0.036-0.047 g aralığında, partikül çapı ise, 3.388-3.903 mm aralığında değişmektedir. Partiküllerin yoğunlukları ise $0.389-0.416 \text{ g/cm}^3$ aralığındadır.

Tablo 4.4. Üretilen kitosan partiküllerinin boyutları, kütleleri ve yoğunlukları

Alkali Türü	Alkali konsantrasyonu	Partikül kütlesi (g)	Partikül çap (mm)	Partikül yoğunluk (g/cm ³)
NaOH	1 g/L	0.036	3.388	0.400
	5 g/L	0.037	3.470	0.391
	10 g/L	0.038	3.495	0.396
	20 g/L	0.042	3.588	0.416
	40 g/L	0.043	3.598	0.423
Alkali Türü	Alkali konsantrasyonu	Partikül kütlesi (g)	Partikül çap (mm)	Partikül yoğunluk (g/cm ³)
KOH	1 g/L	0.036	3.388	0.400
	5 g/L	0.038	3.470	0.402
	10 g/L	0.044	3.797	0.389
	20 g/L	0.047	3.870	0.400
	40 g/L	0.047	3.903	0.393

Alkali konsantrasyonu arttıkça üretilen partiküllerin çapında ve kütlelerinde lineer olmayan bir artış olduğu Tablo 4.4’de net olarak görülmektedir. Alkali ortam olarak KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllerin, NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllere kıyasla nispeten daha yüksek çap ve kütleye sahip oldukları, ayrıca fiziksel dayanımlarının da NaOH ile hazırlanan partiküllere kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.2. Kitosan partiküllerin su ve yağ asidi tutma kapasiteleri

Kitosan partiküllerinin yağ asidi ve su tutma kapasitesi üzerine, çapraz bağlanma, çapraz bağlayıcı türü, çapraz bağlanma yoğunluğu, partikül üretiminde kullanılan kitosanın deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığının etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Kitosan partiküllerin gravimetrik metodlarla belirlenen su ve yağ asidi (oleik asit) tutma kapasiteleri Tablo 4.5’de sunulmuştur.

Tablo 4.5’deki veriler irdelendiğinde, çapraz bağlayıcı içermeyen, çöktürme toplama metodu ile üretilen jel partiküllerin su ve yağ asidi tutma kapasitelerinin, çapraz bağlı partiküllerden oldukça yüksek olduğu göze çarpmaktadır. % 75 DD sahip kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen kitosan partikülün su tutma kapasitesi 0.647 g/g_{partikül}, yağ tutma kapasitesi ise 0.381 g/g_{partikül} olarak belirlenmiştir.

Deasetilasyon derecesi ile su ve yağ asidi tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu, deasetilasyon derecesi arttıkça, sorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. % 85 DD sahip kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikülün su tutma kapasitesi 0.523 g/g_{partikül}, yağ tutma kapasitesi ise 0.286 g/g_{partikül} olarak hesaplanmıştır. Bu değerler % 75 DD sahip kitosan örneği ile elde edilen değerlerden yaklaşık % 20 oranında daha düşüktür.

Tablo 4.5. Üretilen kitosan partiküllerin su ve yağ asidi (oleik asit) sorpsiyon kapasiteleri

Kitosan Partikül	Su (g/g_{partikül})	Oleik asit (g/g_{partikül})
% 85 DD kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikül	0.523	0.286
% 75 DD kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikül	0.647	0.381
DMA kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikül	0.556	0.193
OMA kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikül	0.298	0.222
YMA kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikül	0.170	0.381
% 2 EGDM ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.380	0.127
% 2 GA ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.481	0.159
% 2 BİS ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.415	0.204
% 2 EKH ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.138	0.160
% 1 EKH ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.145	0.175
% 0.75 EKH ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.151	0.177
% 0.5 EKH ile emülsiyonla çapraz bağlama metoduna göre üretilen partikül	0.237	0.267

Çapraz bağlanma yoğunluğunun etkisi, epiklorhidrin ile çapraz bağlanarak üretilen partiküller kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla % 0.5-%2 (v/v) başlangıç çapraz bağlayıcı oranlarında çapraz bağlanan kitosan partikülleri üretilerek sorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çapraz bağlanma yoğunluğu ile su ve yağ asidi tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu yani, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça kitosan partiküllerinin su ve yağ tutma kapasitelerinin belirgin ölçüde düştüğü gözlenmiştir. % 0.5’lik EKH çözeltisi ile çapraz bağlanarak üretilen kitosan partiküllerinin su tutma kapasitesi 0.237 g_{su}/g_{partikül} değerinde iken, bu değer % 2’lik EKH çözeltisi ile çapraz bağlanma durumunda 0.138’e düşmüştür. Yağ asidi tutma kapasitesi de yine aynı sıra ile 0.267’den 0.160 değerine düşmüştür.

Etkisi incelenen diğer parametrelerin aksine kitosanın molekül ağırlığı arttıkça yağ tutma kapasitesinin arttığı, su tutma kapasitesinin ise azaldığı belirlenmiştir. Düşük mol kütleli kitosan numunesi ile üretilen partikülün su ve yağ tutma kapasiteleri sırasıyla 0.556 g/g_{partikül} ve 0.193 g/g_{partikül} iken, yüksek molekül ağırlıklı kitosan numunesi kullanılarak üretilen partiküller için bu oranlar sırasıyla 0.170 g/g_{partikül} ve 0.381 g/g_{partikül} olarak hesaplanmıştır.

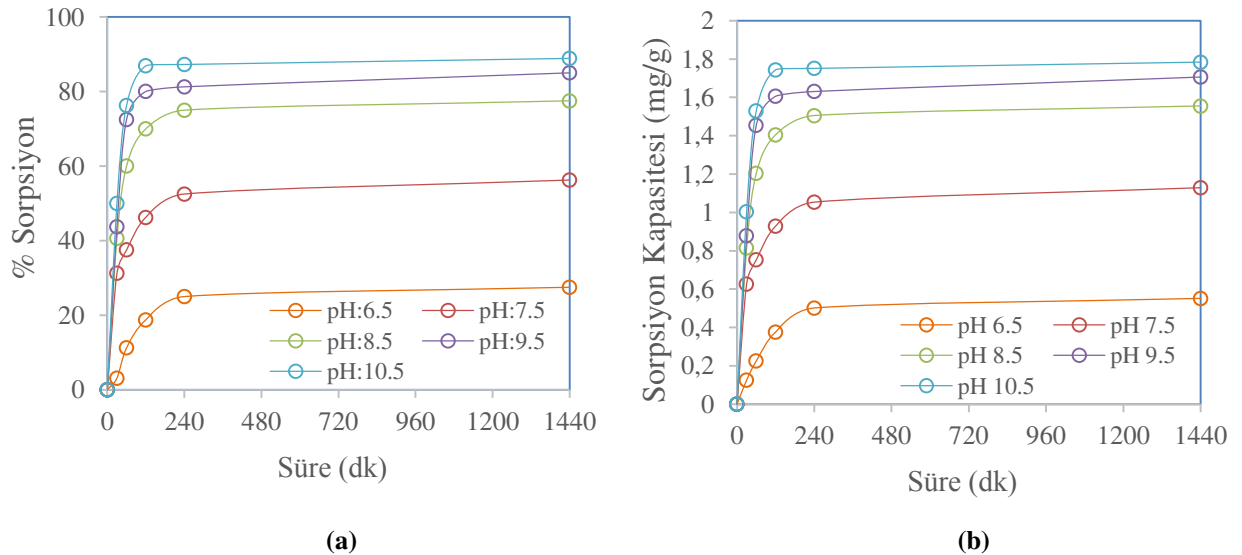
4.2.3. Kitosan partiküllerin boyar madde sorpsiyonu

Çöktürme Toplama Metodu ile Oluşturulan Partiküllerin Boyar Madde Sorpsiyonu

Çözeltinin başlangıç pH değerinin ve temas süresinin etkisi: Çözeltinin pH değeri, boyar maddelerin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında en önemli parametrelerden biridir. Çözeltinin pH'ı, sorbanın yüzey yüklerini, sorbanın fonksiyonel grupları üzerindeki karşı iyonların konsantrasyonunu ve sorpsiyon sırasında sorbanın iyonlaşma derecesini etkilemektedir (Beppu vd, 2007; Tahtat vd., 2013; Coelho vd., 2007). Bu nedenle, sorpsiyon çalışmasında incelenen ilk parametre çözeltinin başlangıç pH değeridir.

Bazık Blue 41 boyar maddesinin sorpsiyon verimi üzerine pH'nın etkisinin incelendiği çalışmalarda, 1 g kitosan kullanılarak hazırlanan çapraz bağlayıcı içermeyen kitosan partikülleri farklı başlangıç pH değerlerine (6.5, 7.5, 8.5, 9.5, 10.5, 11.5) sahip boyar madde çözeltileri ile 25 °C'de 1440 dk. süreyle temas ettirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.2 de sunulmuştur. pH 11.5'de BB41 çözeltisinde bozunma olduğu saptanmış, bu nedenle sorpsiyon sonuçları değerlendirilmemiş ve Şekil 4.2'de sunulmamıştır.

Yapılan deneylerde doğal pH değerlerinde yani, pH 6.5 ve 7.5 aralığında sorpsiyon veriminin düşük olmakla birlikte, pH arttıkça sorpsiyon veriminde arttığı pH 10.5'de maksimum sorpsiyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.2.(b)'de görüldüğü gibi pH artışına paralel olarak birim kitosan başına sorbe edilen BB41 boyar maddesinin miktarı da artış göstermiştir. pH 10.5'de yürütülen çalışma sonucunda % 88.88'lik sorpsiyon verimine, 1.78 mg/g kitosan sorpsiyon kapasitesine ulaşılabilmektedir.

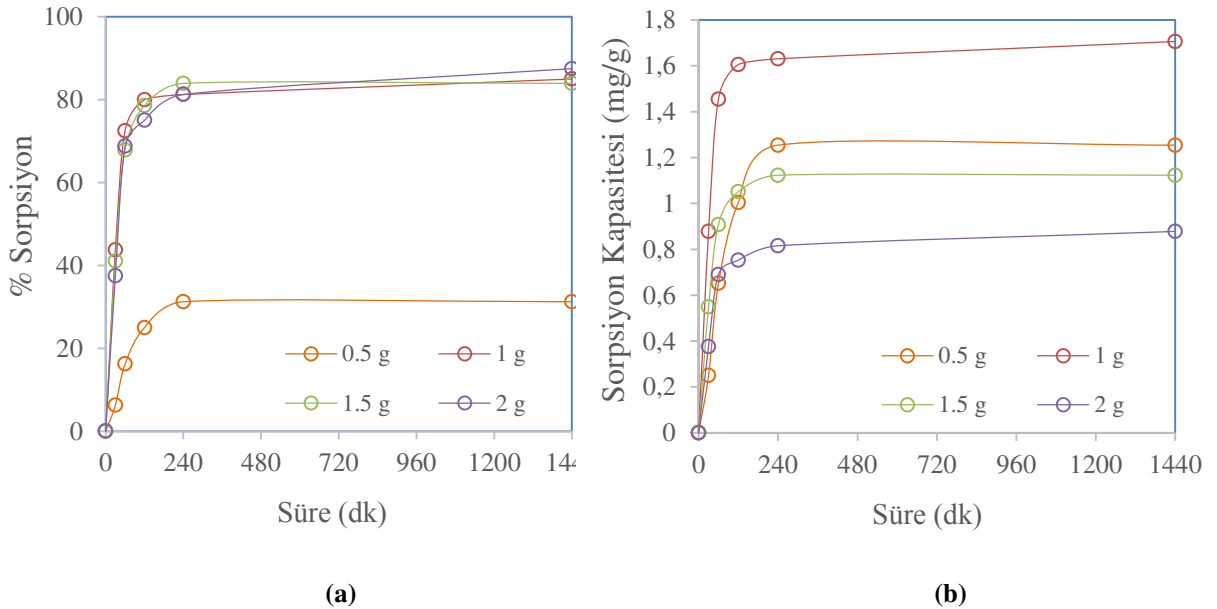


Şekil 4.2. Çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon Şartları: 20 ppm, 100 ml BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 1g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz.)

Çözelti ortamının pH değerinin artması ile birlikte, sorbent yüzeyinin negatif yük yoğunluğu artmakta, pozitif yüke sahip boyarmaddeler (katyonik boyaların-bazik boyaların) ile yüzey etkileşimi arttığı için adsorpsiyon verimi de artmaktadır. Çözelti ortamının pH değerinin azalması ise tam tersi bir sonuç doğurmaktadır. Yani sorbentin yüzeyinde pozitif yük yoğunluğu artarak pozitif yüke sahip boyar maddeleri itmektedir. Yüksek pH değerlerinde elektrostatik çekim kuvvetine bağlı olarak yüksek bir giderim gözlenmesi beklenen bir sonuçtur ve elde edilen sonuçlar bu bağlamda literatür ile uyum içerisinde (Aluigi vd., 2014; Amin, 2008).

Sorpsiyonun ilk 60 dakika içinde nispeten daha hızlı olarak yürüdüğü Şekil 4.3'de görülmektedir. Aktif merkezlerin boş olması ve boyar madde moleküllerinin bu bölgelerle kolayca etkileşime girmesine ve sorpsiyonun % 60'ının o zamana kadar tamamlanmasına neden olmaktadır. Sorpsiyon verimi temas süresi ile artmakta ve yaklaşık 240 dakika sonra tüm pH değerleri için maksimum değere ulaşılmaktadır. Sonuç olarak kitosan partiküllerin BB41 boyar maddesi sorpsiyon süreci için 240 dakikalık süre, dengelenme süresi olarak kabul edilmiştir.

Kitosan miktarının etkisi: Kitosan dozunun sorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, 20 mg/l 50 ml boyar madde çözeltisine, aynı şartlarda ancak farklı kitosan miktarları (0.5, 1, 1.5, 2 g) kullanılarak hazırlanan kitosan partikülleri ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler Şekil 4.3'de sunulmuştur.



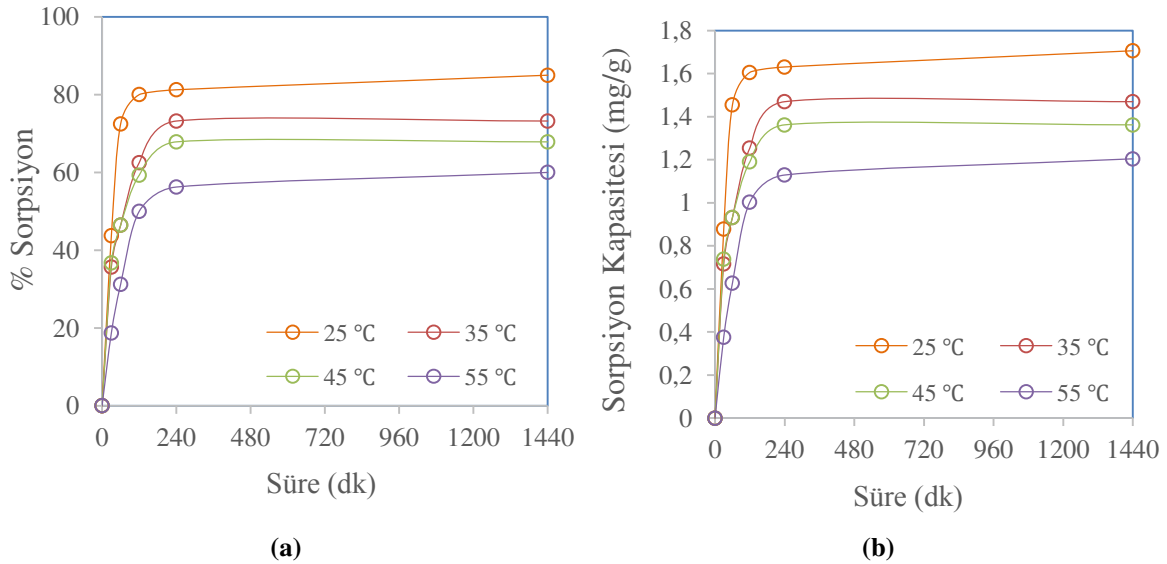
Şekil 4.3. Kitosan miktarının etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 20 ppm, 100 ml BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C, pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz.)

Şekil 4.3'ten de görüldüğü üzere kitosan dozundaki artışa paralel olarak sorpsiyon verimi % 31.25'den % 87.5'e kadar artmaktadır. Kitosan dozunun arttırılmasıyla birlikte sorpsiyon veriminin artış göstermesi, sorbentin ortamdaki dozunun artışına paralel olarak artan yüzey alanının bir sonucu olarak düşünülebilir (Amin, 2008).

Birim kitosan miktarı başına uzaklaştırılan boyar madde miktarı ise kitosan miktarının 0.5 g'dan 1 g'a artırılması ile arttığı ancak 1 g değerden sonra düştüğü görülmektedir. Maksimum sorpsiyon kapasitesi değerine (1.70 mg/g), 1 g kitosan ile hazırlanan partiküller kullanılarak yürütülen deneyler sonucunda ulaşılmıştır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar 1 g kitosan kullanılarak hazırlanan kitosan partiküller ile yürütülmüştür.

Sorpsiyon kapasitesinde gözlemlenen bu düşüş, kitosan partikül yüzeyine sorbe olan BB41 boyar madde moleküllerinin daha büyük bir difüzyon direnci ile karşılaştığı, bu durumun sorpsiyon kapasitesini düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. Benzer yorumlar literatürde farklı sorbentler içinde yapılmıştır (Franca vd., 2009; Ozer vd., 2007).

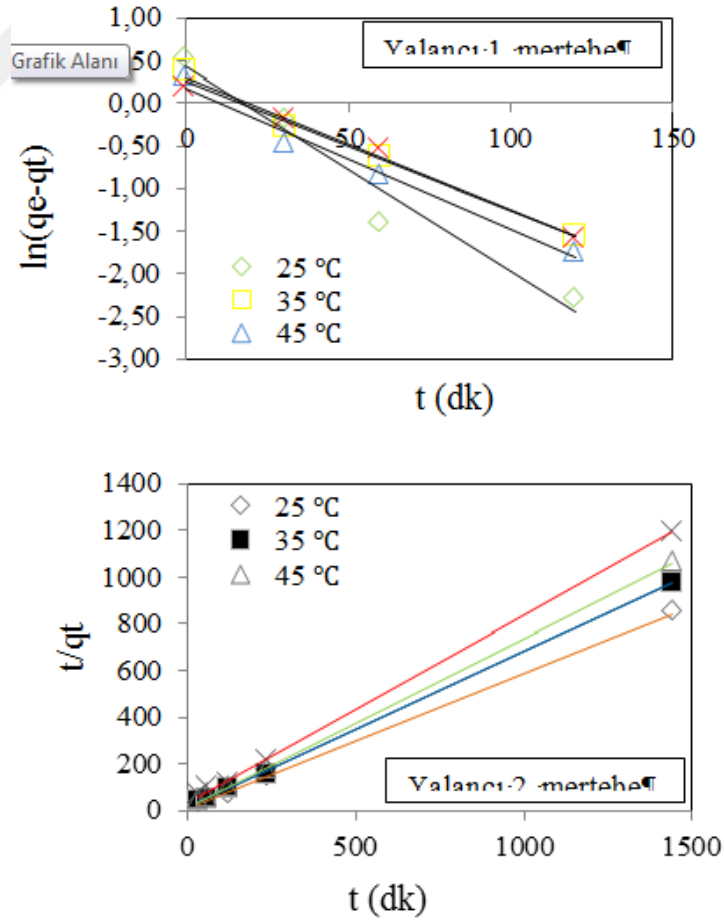
Çözelti sıcaklığının etkisi ve kinetik değerlendirme: Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/l olan 100 ml boyar madde çözeltileri, 1 g kitosan kullanılarak hazırlanan partiküller ile 25, 35, 45 ve 55 °C'de 1440 dk. süreyle temas ettirilerek sıcaklığın sorpsiyon verimi, üzerine etkisi incelendi. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Çözelti sıcaklığının etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 20 ppm, 100 ml BB41 boyar madde çözeltisi, pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 1g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz.)

Sorpsiyon prosesleri için sıcaklık önemli bir parametredir. Sıcaklık arttıkça düşen yüzey aktiviteleri nedeniyle, sorpsiyon proseslerinin genelde ekzotermik olduğu bilinmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça sorpsiyon veriminin ve sorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. 25, 35, 45 ve 55 °C'deki sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.71, 1.41, 1.36 ve 1.20 mg/g olarak, sorpsiyon verimleri ise % 85.00, % 73.21, % 67.86 ve % 60.00 olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerden de açıkça görülmektedir ki, kitosan partiküller ile BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu sıcaklıkla azalmaktadır. Bu da prosesin ekzotermik olduğunu kanıtlamaktadır.

Sorpsiyon işleminin hızı da prosesin etkinliği açısından önemli bir parametredir. Bu nedenle sorpsiyon prosesinin ve reaktörün dizayn edilebilmesi için sorpsiyon hızının belirlenmesi gerekmektedir. En uygun kinetik modeli belirlemek için, sorpsiyon verileri iki farklı kinetik model eşitliği (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik model) kullanılarak değerlendirildi. Çizilen grafiklerin (Şekil 4.5) eğimleri ve kesme noktaları dikkate alınarak kinetik parametreler hesaplandı. Tablo 4.6'da elde edilen doğruların regresyon katsayıları ile birlikte, deneysel olarak elde edilen ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_{ec} değerleri ile çizilen doğruların kaymasından hesaplanan $q_{e,c}$ değeri de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Kinetik modeller

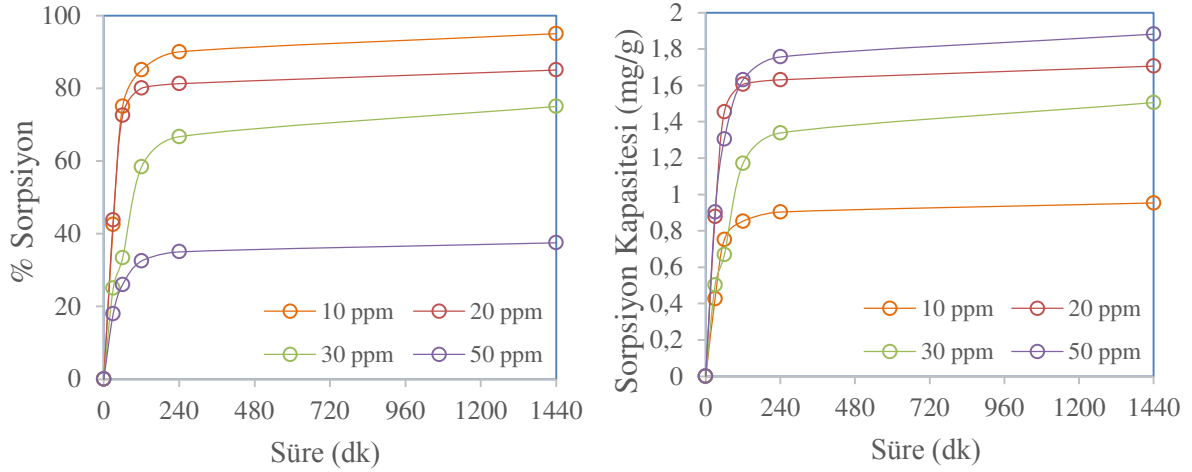
Tablo 4.6. Kinetik model parametreleri

Model	Parametreler	Değerler			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Yalancı birinci merteye	r^2	0.961	0.989	0.980	0.990
	$k_1(1/dk)$	0.024	0.016	0.017	0.015
	$q_{ec1} (mg/g)$	1.534	1.363	1.323	1.280
	$q_e (mg/g)$	1.706	1.469	1.362	1.204
	r^2	0.9998	0.9996	0.9997	0.9990
Yalancı ikinci merteye	$k_2 (g/mg.dk)$	0.036	0.027	0.021	0.017
	$q_{ec2} (mg/g)$	1.726	1.498	1.383	1.247
	$q_e (mg/g)$	1.706	1.469	1.362	1.204
	Hata Yüzdesi	1.17	1.94	1.56	3.52
	r^2	0.9998	0.9996	0.9997	0.9990

Tablo 4.6’da sunulan veriler incelendiğinde, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi kullanılarak hesaplanan maksimum sorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q_{ec}) deneysel olarak belirlenen maksimum sorpsiyon kapasitesine (q_e) daha yakın olduğu ve regresyon katsayısının bire daha yakın olduğu görülmektedir. Buna karşılık, birinci dereceden kinetik model kullanılarak hesaplanan sorpsiyon kapasiteleri deneysel verilerden oldukça farklı bulunmuştur. Ayrıca yalancı birinci merteye model eşitliğinin regresyon katsayısının yalancı ikinci derece kinetik modelinkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, yalancı ikinci dereceden model mekanizmanın, sorpsiyon sürecini modellemek için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi kullanılarak, 25, 35, 45 ve 55 °C için maksimum sorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,c}$) sırasıyla 1.72, 1.49, 1.38, 1.24 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Sorpsiyon davranışının yalancı ikinci derece model ile uyumlu olması boyar madde katyonları ile kitosan partiküller arasında elektron değişimi veya paylaşımı ile yürüten kimyasal sorpsiyonun gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır (Chen vd., 2014).

Çözelti konsantrasyonunun etkisi: Başlangıç konsantrasyonu 10 ile 50 mg/l arasında değişen boyar madde çözeltileri, 1 g kitosan kullanılarak hazırlanan partiküller ile 25 °C sıcaklıkta, 1440 dk. süreyle temas ettirilerek, başlangıç konsantrasyonunun boyar madde sorpsiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6 irdelendiğinde BB41 boyar madde konsantrasyonunun artması ile birlikte sorpsiyon yüzdelерinin azaldığı, ancak kitosan partiküllerinin birim kütlesi tarafından sorbe edilen BB41 boyar madde miktarlarının arttığı belirlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artışla, sorbentin sorpsiyon kapasitesinde gözlemlenen artış, iki faz arasında sürücü kuvvet olarak görev yapan konsantrasyon farkının bir sonucudur. Sorpsiyon veriminde gözlemlenen azalış ise, sorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Bu sonuca paralel olarak yüksek konsantrasyon şartları için sorbent aktif yüzey alanlarının miktarının, sorpsiyon prosesi için sınırlayıcı bir etken olduğu ifade edilmiştir (Akkaya ve Ozer, 2005)

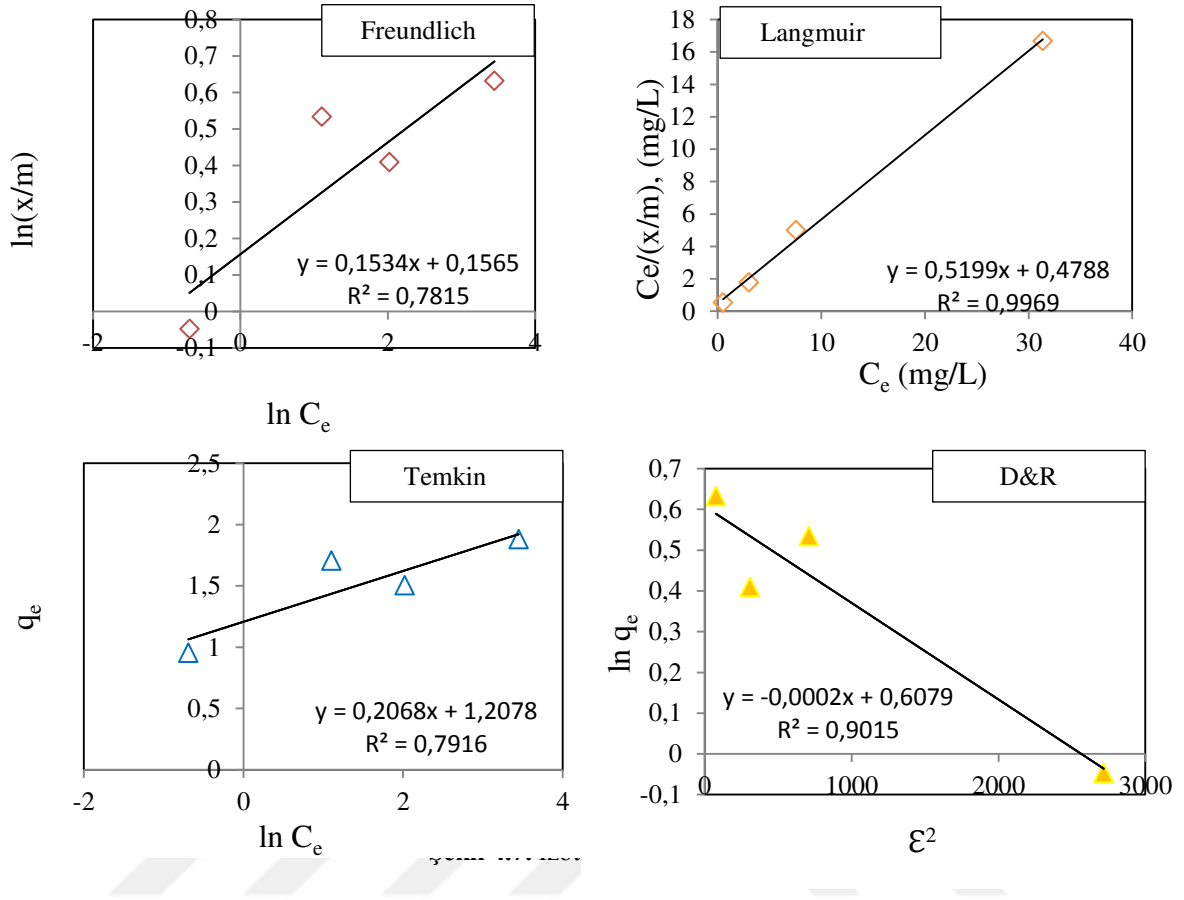


Şekil 4.6. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 1g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz.)

Çalışmanın bu bölümünde elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve D&R izoterm modellerine uygulanarak prosese ilişkin sabitler belirlenmiştir. Şekil 4.7’de izoterm model eşitliklerine ait grafikler sunulmuştur. Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uygulanması ile ilgili olarak, hesaplanan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değeri grafiğe geçirilerek çizilen doğruların eğim ve kayması Excel programı ile hesaplandı. Langmuir izotermi denkleminde eğim $1/q_{\max}$ ’a, kayma ise $1/Kq_{\max}$ ’a eşit olduğundan bu iki eşitliğin ortak çözümünden $q_{\max}$ ve K değeri hesaplanmıştır.

Freundlich eşitliğindeki sabitleri hesaplamak amacıyla, $\ln q_e$ ’ye karşılık $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildi. $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasındaki doğrusal ilişkiden faydalanarak Freundlich sabitleri K_f ve n değerleri hesaplanmıştır.

Temkin izoterm eşitliğindeki sabitleri hesaplamak amacıyla, $\ln C_e$ ’ye karşılık q_e değerleri grafiğe geçirildi. B ile $B \ln K_T$ arasındaki doğrusal ilişkiden faydalanarak Temkin izoterm sabitleri K_T ve B hesaplanmıştır. D&R izoterm eşitliğindeki sabitleri hesaplamak amacıyla, $\ln q_e$ ’ye karşılık ε^2 değerleri grafiğe geçirilerek D&R izoterm sabitleri olan Q_m ve β hesaplanmıştır.



İzoterm eşitliklerine ait parametreler Tablo 4.7’de sunulmuştur. Regrasyon katsayıları incelendiğinde, kitosan partikülleri ile BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu prosesinin büyük ölçüde Lagmuir izoterm modeline uyduğu ifade edilebilir. Langmuir eşitliği için hesaplanan Regrasyon katsayısı bire oldukça yakındır. Elde edilen denklemin R^2 değerlerinin 0.996 olduğu belirlenmiştir.

Lagmuir izoterm model eşitliği ile kitosan partikül örneklerinin BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu prosesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 1.92 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir tipi adsorpsiyon izotermelerinde izoterm şekli boyutsuz ayırma sabiti faktörü veya denge parametresi olarak ifade edilen R cinsinden yazılabilir (McKay vd., 1982). R’nin değeri adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hususunda fikir verir. $R = 0$ ise tersinmez, $0 < R < 1$ uygulanabilir, $R = 1$ lineer, $R > 1$ elverişsizdir.

$$R = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (4.1)$$

Tablo 4.7. Termodinamik model parametreleri

Modeller	Parametreler	Değerler
Langmuir İzoterm sabitleri	$q_{\max}$ (mg/g)	1.923
	K (L/mg)	1.086
	R ²	0.018
	r	0.997
Freundlich izoterm sabitleri	n	6.519
	K _f (mg/g)	1.169
	r ²	0.782
Temkin İzoterm sabitleri	B (J/mol)	1.208
	K _T (L/mg)	1.187
	r ²	0.792
D-R İzoterm Sabitleri	Q _m (mg/g)	1837
	B	0.0002
	E (kJ/mol)	6250
	r ²	0.902

Bu eşitlikte; K, Langmuir sabitini, C₀, ise adsorplananın başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

Hesaplanan R (0.018) değeri sıfır ile bir arasındadır. R değerlerinin sıfırdan büyük birden küçük olması prosesin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Freundlich denkleminde hesaplanan 1/n oranı ise sorpsiyonun heterojenite faktörüdür. 1/n değeri 0.1534 olarak bulunmuştur. Hesaplanan 1/n değerleri 1'den küçüktür; bu, boya moleküllerinin elverişli bir şekilde sorbe edildiğini ve sorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak ifade edilmektedir (Alver ve Metin, 2012, Cakmak vd., 2017, Gulnaz vd., 2006).

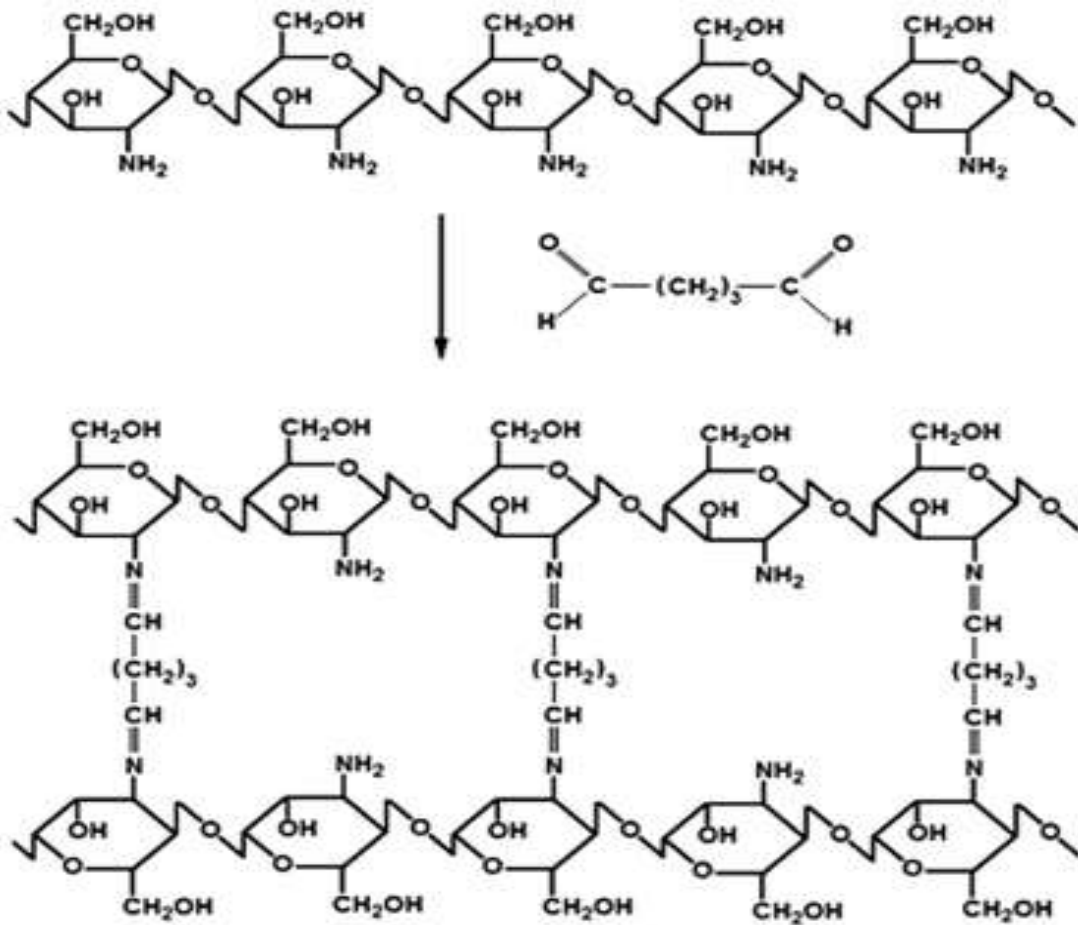
Emülsiyonla çapraz bağlama ile oluşturulan partiküllerin boyar madde sorpsiyonu

Çapraz bağlanmanın ve çapraz bağlayıcı ajanın etkisi: Çapraz bağlanma ile sorbent üretiminin temel amaçlarından biri sorbentin rejenerasyon kabiliyetini ve gözenek yapısının geliştirmektir (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Gözenek yapısını geliştirerek sorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmaktadır. Ancak literatürde kitosandan ağ yapılı polimerik partikül üretimi amacı ile kullanılan çapraz bağlama ajanlarının, sıklıkla sorpsiyon işleminden sorumlu kitosan molekülünün aktif bölgelerini bloke ettiği sonucuna varılmıştır. Çapraz bağlama reaksiyonu teorik olarak, % 100 verimle gerçekleşmesi durumunda, çapraz bağlanmış kitosanın kemisorpsiyon yeteneğini kaybettiği ifade edilmiştir (Filipkowska ve Jóźwiak 2013).

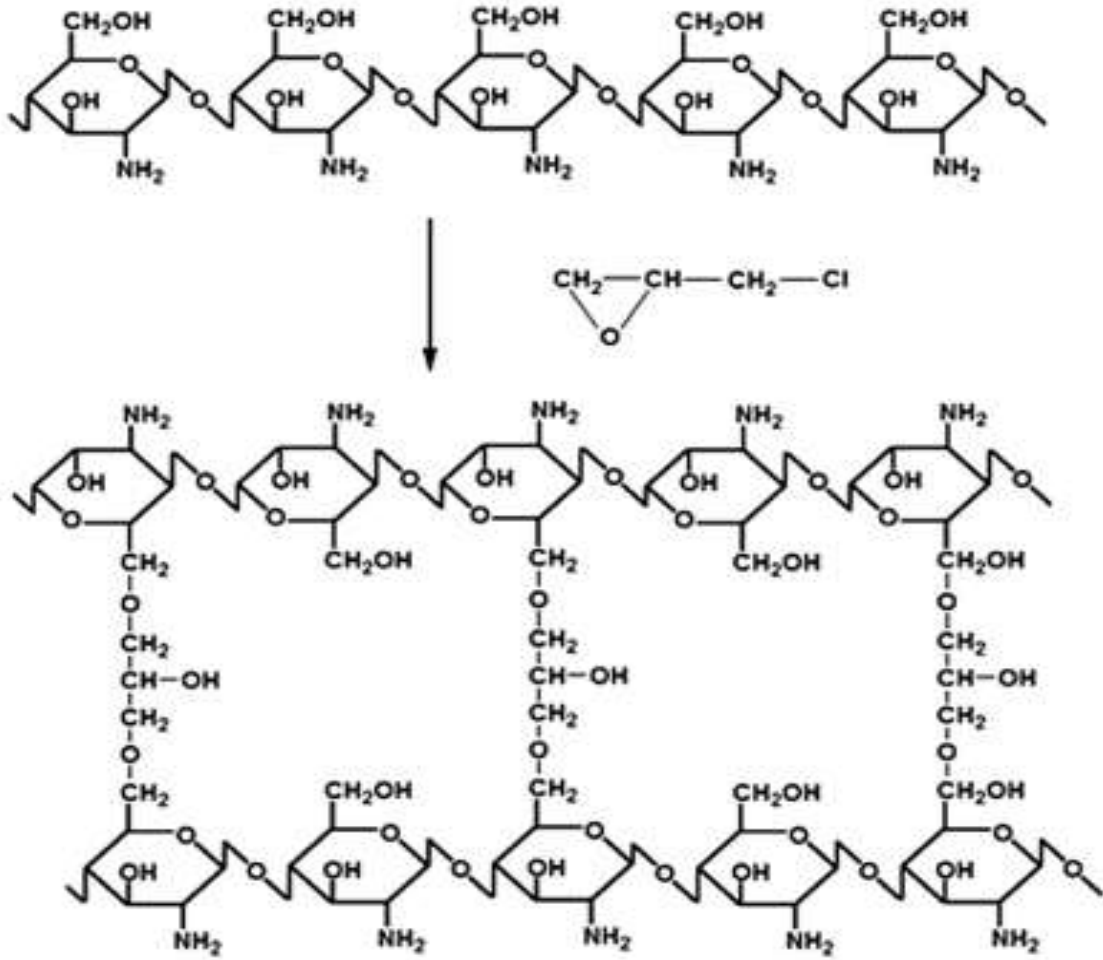
Yukarıda ifade edilen yorumlarda göz ardı edilen nokta kullanılan çapraz bağlayıcı türüne bağlı olarak, kitosan makromolekülünün çapraz bağ oluşumuna katılan aktif merkezinin değişiklik gösterdiğidir. Bu farklılığı ifade edebilmek amacı ile kitosanın glutaraldehit ve

epiklorhidrin ile çapraz bağlanma reaksiyonları şematik olarak Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

Glutaraldehit ile çapraz bağlanma reaksiyonunda kitosan makromolekülünün $-NH_2$ grubu çapraz bağlanmaya iştirak ederken, epiklorhidrin ile çapraz bağlanma reaksiyonunda çapraz bağlanma $-CH_2OH$ grubu üzerinden gerçekleşmektedir. Glutaraldehit ile çapraz bağlanma % 100 verimle gerçekleşirse $-NH_2$ aktif merkezi tamamen çapraz bağlanmaya iştirak edeceğinden bloke olur. Ancak epiklorhidrinle gerçekleştirilen çapraz bağlanmada, $-NH_2$ aktif merkezi korunur. $-OH$ grubu çapraz bağlanmaya iştirak ettiğinden, bu grup bloke olur. Ayrıca çapraz bağlanma gözenek gelişimini destekler ve sorpsiyon verimini önemli ölçüde artırır.



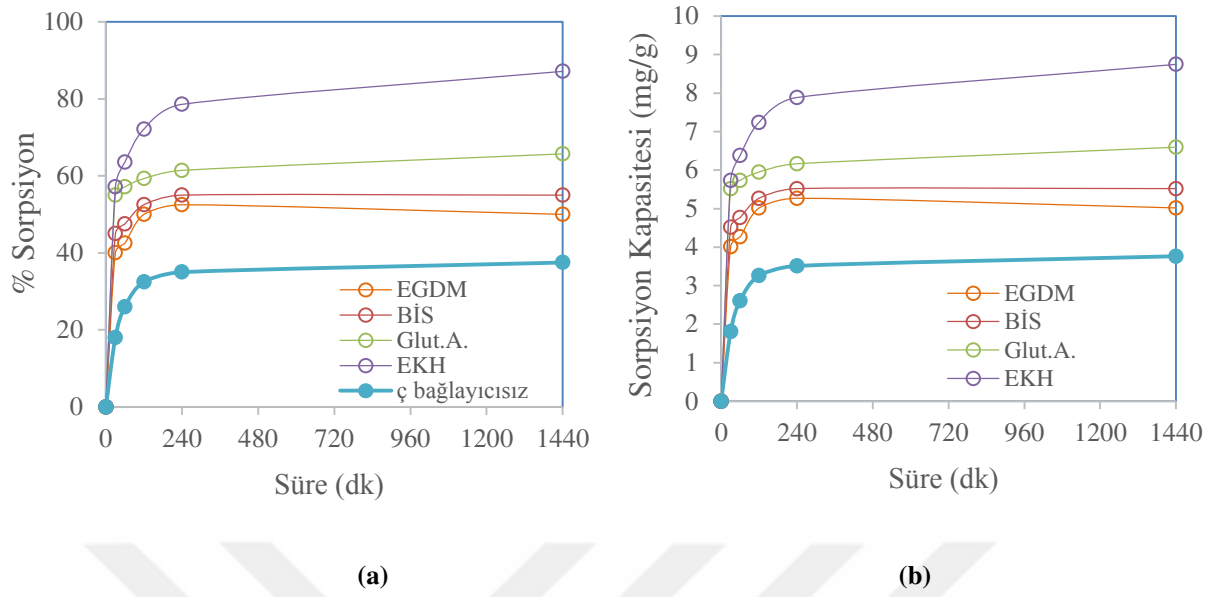
Şekil 4.8. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanma mekanizması



Şekil 4.9. Kitosanın epiklorhidrin ile çapraz bağlanma mekanizması

Çapraz bağlanmanın ve çapraz bağlayıcı ajanın etkisinin incelendiği deneylerde, dört farklı çapraz bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Bunlar; glutaraldehit, epiklorhidrin, etilen glikol dimetakrilat ve bisakrilamid'dir. Bu adımda çapraz bağlayıcı ajanların konsantrasyonu % 2 (v/v) olarak sabit tutulmuştur. Farklı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak üretilen kitosan partiküller, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l, başlangıç çözelti pH değeri 9.5 olan 100 ml boyar madde çözeltisi ile 25 °C sıcaklıkta muamele edilmiş, elde edilen veriler Şekil 4.10'da verilmiştir.

Şekil 4.10 irdelendiğinde, kullanılan tüm çapraz bağlayıcı ajanların, gözenek oluşumunu desteklediği, sorpsiyon verimini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Çapraz bağlayıcı içermeyen kitosan partikülleriyle yürütülen çalışmada, maksimum boyar madde sorpsiyon verimi % 37.49 iken, bu değer çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen ağ yapılı partiküllerde % 50.00-% 81.14 değeri arasında değişmektedir.



Şekil 4.10. Çapraz bağlayıcı türünün etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz.)

Çapraz bağlayıcı içeren sorbentler içerisinde en yüksek boya sorpsiyon kapasitesine sahip partiküller, epiklorhidrin ve glutaraldehit ile üretilen partiküllerdir. Sorbentlerin sorpsiyon kapasiteleri de sorpsiyon verimleri ile uyum içerisinde olup, epiklorhidrin, glutaraldehit, etilenglukol dimetakrilat, bisakrilamid çapraz bağlayıcıları ile üretilen sorbentlerin sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 8.75, 6.59, 5.02 ve 5.52 mg/g'dır. Bu nedenle çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalar epiklorhidrin ve glutaraldehit çapraz bağlayıcı ajanları kullanılarak sürdürülmüştür.

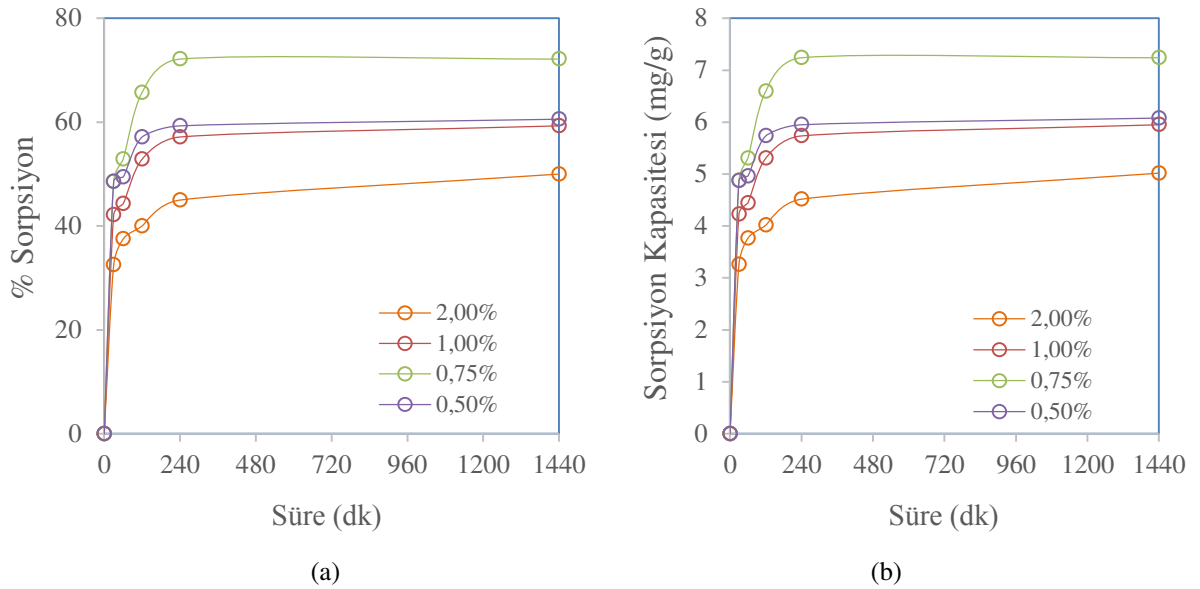
Çapraz bağlayıcı çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi: Çapraz bağlayıcı oranının sorpsiyon işlemi üzerindeki etkisinin değerlendirildiği çalışmalarda glutaraldehit ve epiklorhidrin çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanın konsantrasyonu % 0.5 - % 2 arasında değiştirilerek çapraz bağlı kitosan partiküller üretilmiş sorpsiyon deneylerinde kullanılmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l ve başlangıç pH değeri 9.5 olan 100 ml boyar madde çözeltisi kullanılarak 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen sorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler grafiğe geçirilerek Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunulmuştur.

Glutaraldehit çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanarak üretilmiş kitosan partikülleri için; BB41 boyar madde moleküllerinin sorpsiyon veriminin, çapraz bağlayıcı çözeltisinin konsantrasyonunun % 0.5'den % 0.75'e artırılmasıyla yaklaşık olarak % 15 arttığı, sorpsiyon veriminin % 72.14'e ulaştığı görülmektedir. Çapraz bağlayıcı çözeltisi konsantrasyonunun % 0.75'in üzerine çıkarılması durumunda, artan çapraz bağlanma oranına bağlı olarak, sorpsiyon

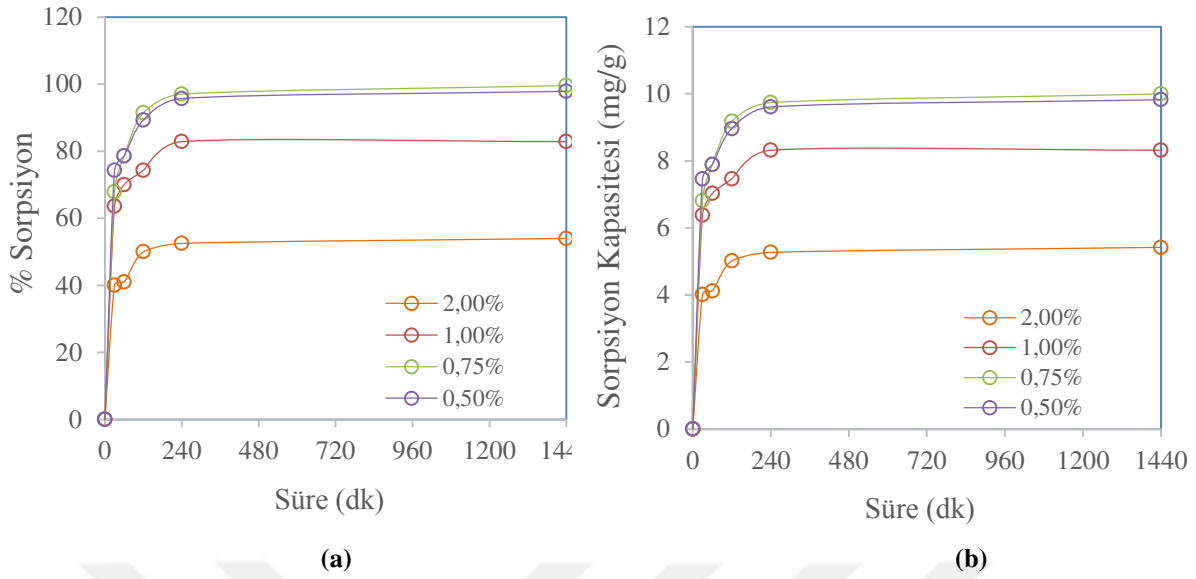
veriminde önemli ölçüde düşüş belirlenmiştir. % 1 ve % 2'lik çapraz bağlayıcı çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen kitosan partiküllerin boya sorpsiyon verimleri sırasıyla % 59.28 ve % 49.99 olarak hesaplanmıştır. Bu durum yoğun ağ örüntülü kitosan partiküllerinin esnekliğini yitirmesinden ve boya moleküllerinin gözenek içerisine nüfuzunun güçleşmesi yada imkansız hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle sorpsiyon verimi ifade edilen kritik çapraz bağ yoğunluğu üstüne çıktığında düşüş meydana geldiği düşünülmüştür.

Epiklorhidrin çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanarak üretilmiş kitosan partiküller için; BB41 boyar madde moleküllerinin sorpsiyon veriminin, çapraz bağlayıcı çözeltisinin konsantrasyonu % 0.5 ve % 0.75 değerleri için sorpsiyon verimleri birbirine çok yakın olup sırasıyla % 99.57, % 97.85'dir. Çapraz bağlayıcı çözeltisinin konsantrasyonu % 0.75'in üzerine çıkarıldığında, çapraz bağlanma oranına bağlı olarak jel partikülün esnekliğini yitirmesi, rijitliğinin artmasının bir sonucu olarak, sorpsiyon veriminde de önemli ölçüde düşüş gözlemlenmiştir. Sorpsiyon veriminde gözlemlenen düşüş lineer değildir. % 1 ve % 2'lik çapraz bağlayıcı çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen kitosan partiküllerinin boya sorpsiyon verimleri sırasıyla % 82.85 ve % 54.00 olarak hesaplanmıştır.

Bu nedenle çapraz bağlanma süresinin etkisi % 0.75'lik çapraz bağlayıcı çözeltisi kullanılarak üretilen kitosan partikülleri ile gerçekleştirilmiştir.



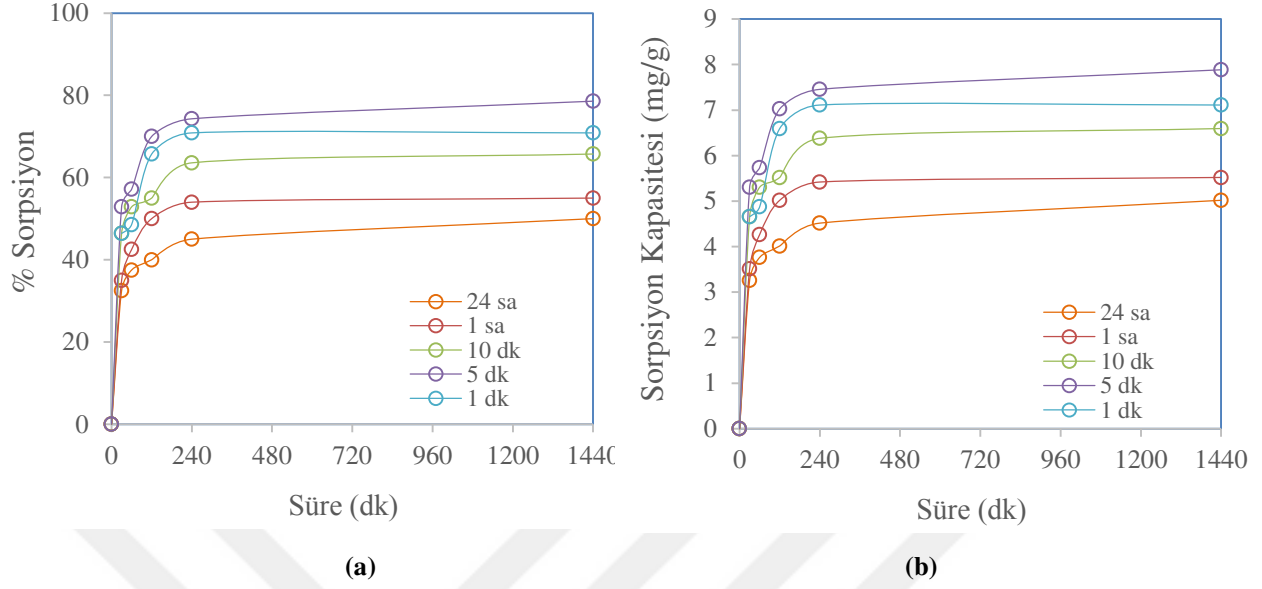
Şekil 4.11. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C, pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz., glutaraldehit ile çapraz bağlanma, çapraz bağlanma süresi 24 saattir.)



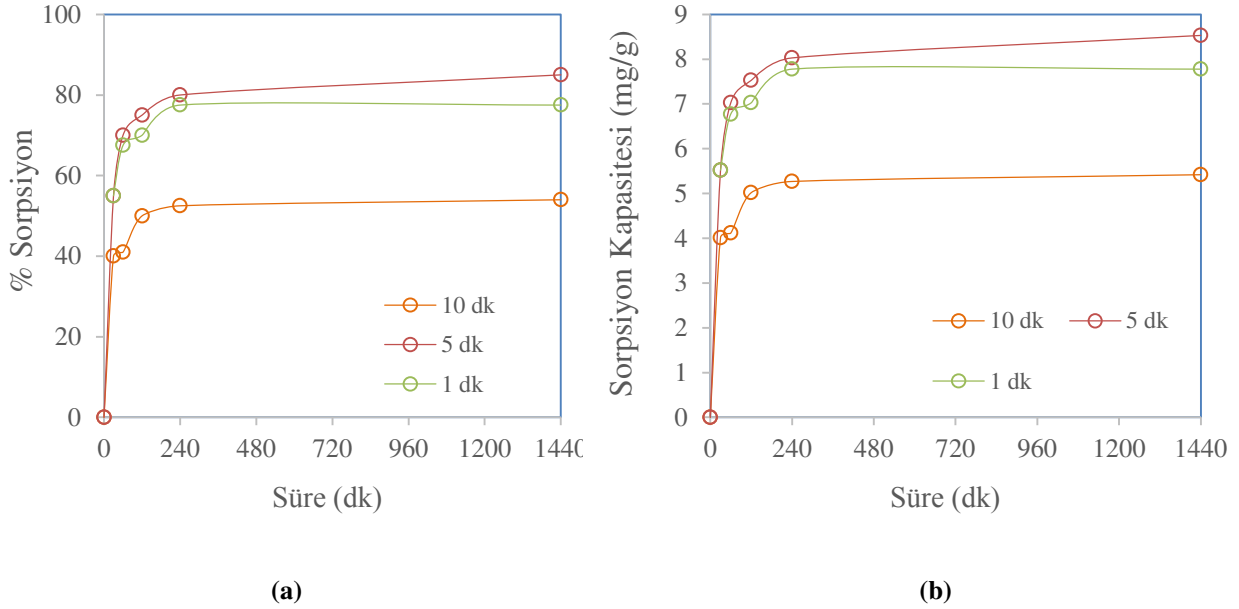
Şekil 4.12. Epiklorhidrin çapraz bağlayıcı çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C, pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz., epiklorhidrin ile çapraz bağlanma, çapraz bağlanma süresi 24 saattir.)

Çapraz bağlanma süresinin etkisi: Çapraz bağlanma süresi çapraz bağ yoğunluğunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çapraz bağlar arasında tekrarlanan ortalama monomer birimi sayısı **Çapraz bağ yoğunluğu** olarak ifade edilir. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, partiküllerin potansiyel su tutma kabiliyeti artış gösterir, ancak buna karşılık partikül deformasyonu kolaylaşır. Rejenerasyon dayanımı azalır. Ayrıca partiküllerin mekanik dayanımının, çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği bilinmekte, mevcut mekanik özelliklerinin iyileştirilebilmesi için kimyasal ve fiziksel çapraz bağların artırılması gerekmektedir.

Çapraz bağ yoğunluğunu etkilediği bilinen çapraz bağlanma süresinin, boyar maddelerin partikül içine nüfuz etme sürecini etkilediği düşünülmüş, optimum çapraz bağlanma süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Çapraz bağlanma süresinin, sorpsiyon üzerindeki etkisinin değerlendirildiği çalışmanın bu adımında glutaraldehit ve epiklorhidrin çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanın konsantrasyonu % 0.75 olacak şekilde üretilmiş kitosan partikülleri kullanılmıştır. Glutaraldehit çapraz bağlayıcı ajanı için çapraz bağlanma süresi 1 dk ile 1440 dk arasında değişen partiküller, epiklorhidrin çapraz bağlayıcı ajanı için ise 1 dk ile 10 dk arasında çapraz bağlanmış partiküller üretilmiş ve çalışmada kullanılmıştır. pH değeri 9.5 olan 100 ml, 50 mg/l başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip boyar madde çözeltisi kullanılarak yürütülen sorpsiyon çalışması 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de sunulmuştur.



Şekil 4.13. Glutaraldehit çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanma süresinin etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml, 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz., % 0.75'lik glutaraldehit ile çapraz bağlanarak hazırlanan partiküller kullanılmıştır.)



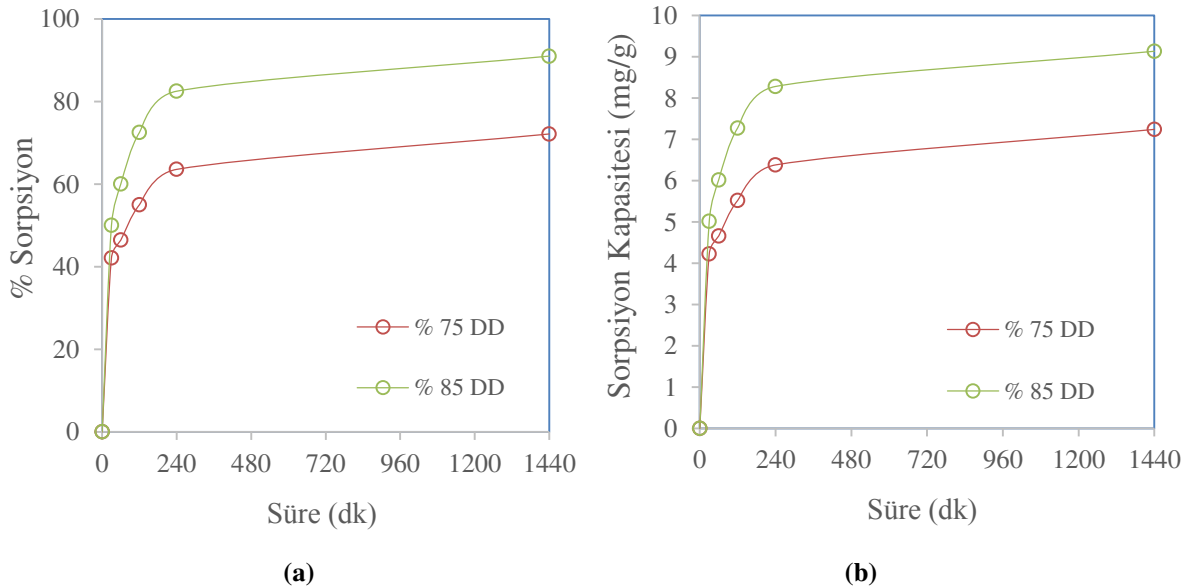
Şekil 4.14. Epiklorhidrin çapraz bağlayıcısı ile çapraz bağlanma süresinin etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml, 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz., % 0.75'lik epiklorhidrin ile çapraz bağlanarak hazırlanan partiküller kullanılmıştır.)

Her iki çapraz bağlayıcı ajan içinde kritik çapraz bağlanma süresi 5 dk olarak tespit edilmiştir. Kritik çapraz bağlanma süresinin üzerinde çapraz bağlanmış kitosan partiküllerin sorpsiyon verimlerinde ve sorbentlerin sorpsiyon kapasitelerinde önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Deasetilasyon derecesinin etkisi: Deasetilasyon derecesi (DD) kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesi olarak tanımlanır. Sorpsiyon prosesi için aktif merkez rolü oynadığı için amin grupları ve dolayısı ile deasetilasyon derecesi önem arz eder. Çünkü deasetilasyon derecesi sorbe edilecek molekül ile etkileşimlere girebilecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti anyonik grupların adsorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin grupları protonlanır ve anyonik grupların molekülünü elektrostatik olarak çeker. Bu nedenle serbest amino gruplarının oranı, sorpsiyon prosesi için anahtar bir parametredir. Sunulan çalışmada kitosanın deasetilasyon derecesinin etkisi bu nedenle incelenmiştir.

Deasetilasyon derecesinin sorpsiyon üzerine etkisi, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l ve başlangıç çözelti pH değeri 9.5 olan 100 ml boyar madde çözeltisi kullanılarak, 25 °C'de incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.15'de sunulmuştur.

Deasetilasyon derecesinin etkisi glutaraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılarak optimum süre ve oranda çapraz bağlanmış partiküller kullanılarak incelenmiştir. Deasetilasyon derecesi % 75 ve % 85 olan iki farklı kitosan örneğinde diğer sentez şartları aynı olacak şekilde kitosan partiküller üretilmiştir. Çapraz bağlayıcı ajanın konsantrasyonu % 0.75 ve çapraz bağlanma süresi 5 dk'dır.



Şekil 4.15. Deasetilasyon derecesinin etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml, 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları:

0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz. % 0.75'lik glutaraldehit ile çapraz bağlanma, çapraz bağlanma süresi 5 dk.)

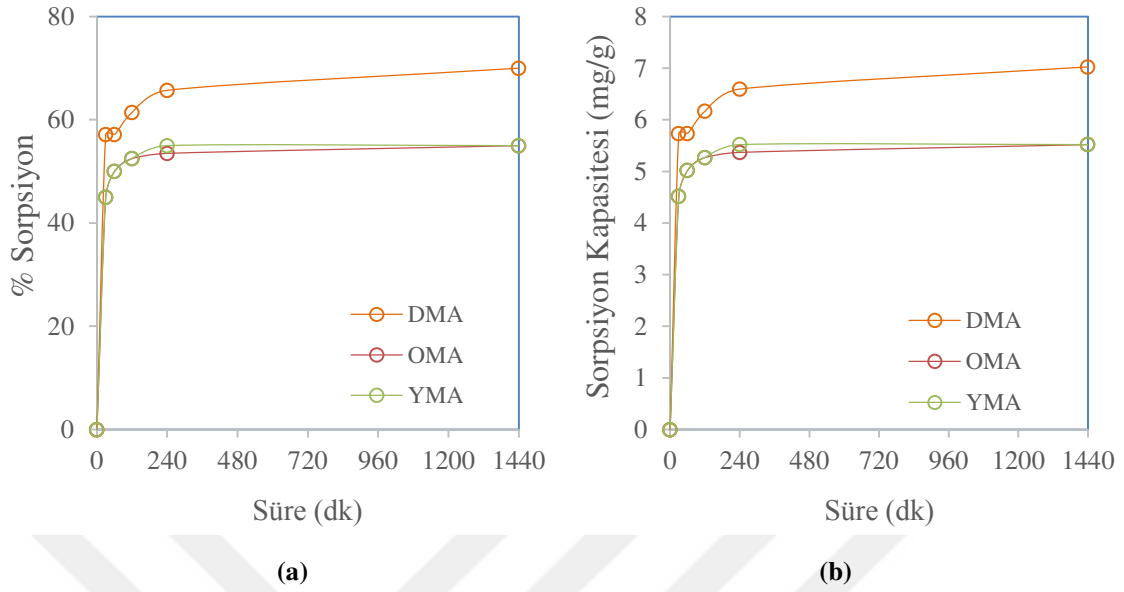
Deasetilasyon derecesi ile sorpsiyon veriminin doğru orantılı olarak değiştiği, deasetilasyon derecesi arttıkça sorpsiyon veriminde önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. % 75 deasetilasyon derecesine sahip kitosan partiküllerinin sorpsiyon verimi % 72.14, sorbentin sorpsiyon kapasitesi 7.24 mg/g iken, % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosanla üretilen partiküller için bu değerler % 91.00 ve 9.13 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Kitosanın molekül ağırlığının etkisi: Kitosanın molekül kütlesi elde edildikleri kaynağa, kitinden kitosan üretim sürecinde uygulanan deasetilasyon işlemine bağlı olarak değişir. Deasetilasyon işleminin uygulanma koşulları (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) molekül kütlesini önemli ölçüde değiştirir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında, çözünmüş oksijen fazlasının bulunduğu durumda kitosan parçalanmaya başlar, polimer zinciri kopar ve dolayısıyla molekül kütlesi düşer.

Polimerik yapılı sorbentlerin molekül ağırlığı arttıkça, çözünme yeteneği azalır ve su tutma kapasitesi artar. Bu durum tüm zincir uzunluğu boyunca ortaya çıkan etkileşme enerjisinin büyüklüğünden ve kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanmış zincir birimlerinin sınırlı hareketliliğinden ileri gelmektedir. Polimerik ağ yapılı sorbentlerin molekül ağırlığı arttıkça su tutma kapasitesinin artması ile sorpsiyon süreci olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca polimerik ağ yapılı sorbentin hidrofilitesinin çok yüksek olması, sorbentin boyar madde molekülüne yönelimini azatmakta, sorpsiyon verimini düşürmektedir. Bu nedenle kitosanın molekül ağırlığının boyar madde sorpsiyonu sürecinde önemli bir parametre olabileceği düşünülmüş, düşük, orta ve yüksek molekül ağırlığına sahip kitosan örnekleri kullanılarak sorbentler üretilerek sorpsiyon etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Kitosanın molekül ağırlığının sorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı adımda, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l ve başlangıç çözelti pH değeri 9.5 olan 100 ml boyar madde çözeltisi kullanılmıştır. 25 °C'de yürütülen çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'de verilmiştir.

Kitosanın molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak, sorpsiyon veriminde ve sorbentin sorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlemlense de, meydana gelen azalma lineer değildir. Düşük molekül ağırlıklı kitosan ile sentezlenen jel partiküllerin sorpsiyon verimi, diğerlerinden yaklaşık olarak % 15 daha yüksektir. Sorpsiyon kapasitesi ise 7.03 mg/g'dır. Yüksek ve orta molekül ağırlığına sahip kitosan partiküllerin sorpsiyon verimleri (yaklaşık % 55) ve sorpsiyon kapasiteleri (yaklaşık 5.52 mg/g) neredeyse birbirine eşit olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.16. Molekül ağırlığının etkisi **a.** Sorpsiyon verimi, **b.** Sorpsiyon kapasitesi (Sorpsiyon şartları: 100 ml, 50 ppm BB41 boyar madde çözeltisi, 25 °C pH: 9.5, 1440 dk temas süresi; Partikül üretim şartları: 0.5 g kitosan, % 2.5 asetik asit çöz., 20 g/L KOH çöz. % 0.75'lik epiklorhidrin ile çapraz bağlanma, çapraz bağlanma süresi 5 dk)

4.2.4. Desorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesi

Desorpsiyon işleminin verimliliği büyük ölçüde sorbent tipine ve sorpsiyon mekanizmasına bağlıdır. Bu iki parametrenin, uygun yıkama çözeltisinin seçimini etkilediği bilinmektedir. Desorpsiyon amacıyla kullanılacak yıkama çözeltisi sorbente zarar vermemeli, düşük maliyetli olmalı, çevre dostu ve etkili olmalıdır. Bu çalışmada pH değeri 5.5 olan yıkama çözeltisi kullanılmıştır. Sorpsiyon/desorpsiyon döngüsü üç kez tekrarlanmıştır. Bu kapsamda yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8 irdelendiğinde, kitosan partiküllerinin desorpsiyon etkinliklerinin % 90'ın üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. Desorpsiyonun etkinliği, sorbe edilen BB41 boyar madde miktarının desorbe edilen miktara oranı olarak dikkate alınmıştır. Desorpsiyon işleminin kitosan partiküllerinin, şekillerinde herhangi bir deformasyona yol açmadığı gözlemsel olarak tespit edilmiştir. Kitosan partiküllerinde çözünme veya parçalanma gözlenmemiştir. Kitosan partikülleri ifade edilen desorpsiyon koşulları altında fiziksel stabilitesini korumuştur.

Şekil 4.17'de, desorpsiyon işleminden önce (a) ve desorpsiyon işleminden (b) sonra kitosan partiküllerin fotoğrafları sunulmuştur.

Tablo 4.8. Kitosan partiküllerin BB41 boya moleküllerinin desorpsiyonuna ilişkin veriler

Çapraz B. Ajan	C ₀ (ppm)	C _e (ppm)	% Sorpsiyon	C _a (ppm)	C _s (ppm)	(C _a -C _s) (ppm)	% D _e
EGDM	50.00	25.09	49.82	24.91	2.78	22.13	88.84
BİS	50.00	22.58	54.84	27.42	2.21	25.21	91.94
GA	50.00	17.20	65.59	32.80	0.76	32.04	97.70
EKH	50.00	6.450	87.10	43.55	0.80	42.75	98.17
Ç. bağlayıcısız	50.00	31.36	37.28	18.64	0.08	18.56	99.58

Desorpsiyon koşulları: 25 °C sıcaklık; 1440 dakikalık temas süresi; çalkalama hızı 180 rpm



Şekil 4.17. Kitosan partikülleri; desorpsiyon işleminden önce (a) ve desorpsiyon işleminden sonra (b)

4.2.5. Kitosan partiküllerin FTIR spektrumları

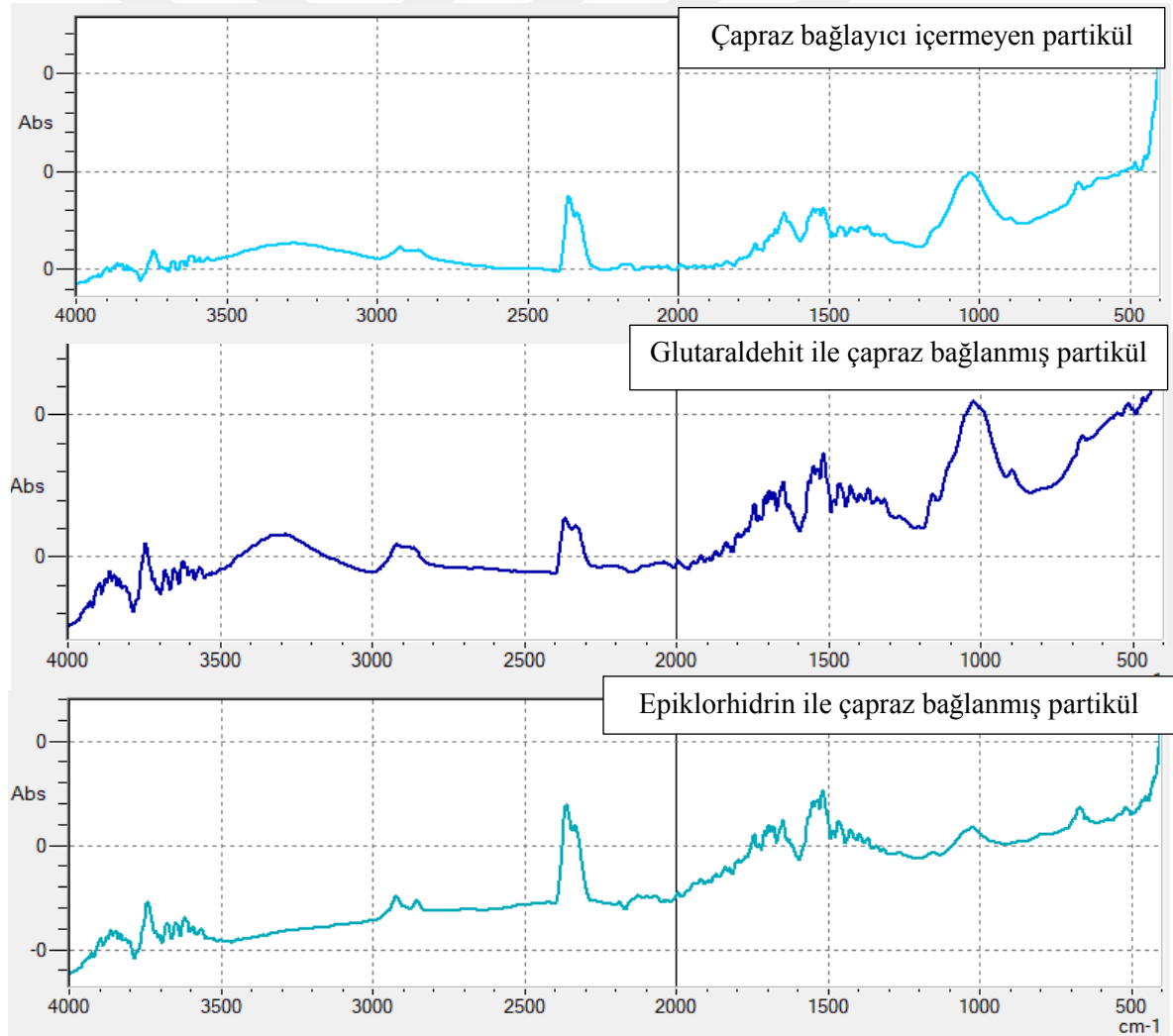
Partikül oluşumu sırasında gerçekleşen kovalent çapraz bağlanma sonucu elde edilen partiküllerin yapısını ortaya koymak amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çapraz bağlama ajanı olarak seçilen epiklorhidrin kitosanın $-CH_2OH$ grubu üzerinden çapraz bağlanma mekanizması ile bağlandığı, glutaraldehit ise $-NH_2$ grubu üzerinden jel partikül oluşturduğu görülmektedir. Epiklorhidrin ve glutaraldehit çapraz bağlayıcılarının, kitosan ile verdikleri çapraz bağlanma reaksiyonlarında, kovalent bağ yapmak amacı ile seçtikleri fonksiyonel grupların farklılığı, üretilen partiküllerin FTIR spektrumlarından ortaya konulmaya ve yorumlanmaya çalışılmıştır.

Glutaraldehit ile çapraz bağlanan kitosan partiküllerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 1650 cm^{-1} ’de artan absorbans göze çarpmaktadır. Bu durum glutaraldehit ve kitosan arasında oluşan $N=C$ imin bağlarının varlığına işaret etmektedir (Vieira ve Beppu 2006; Monteiro ve Airoidi, 1999; Beppu vd., 2007). Bu bağların varlığı, amin gruplarının çapraz bağlama sürecine katılımını desteklemektedir. Bir amin grubunun bir aldehit grubu ile reaksiyonu, 1560 cm^{-1} de ($N=H$ bağı gerilmesi) absorbans artışı ile ifade edilebilir (Anirudhan vd. 2009; Beppu vd. 2007).

1700 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, $-\text{NH}_2$ ile reaksiyona girmeyen bir serbest aldehit grubunun göstergesidir (Vieira ve Beppu 2006; Monteiro ve Airoidi, 1999; Beppu vd. 2007; Tahtat vd. 2013). 2918 cm^{-1} 'de ($\text{C}=\text{H}$ bağı) gözlemlenen pik yüksekliğindeki artış, glutaraldehitin yapısındaki $-\text{CH}_2$ gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır (Monteiro ve Airoidi, 1999).

Epiklorhidrin ile çapraz bağlanmış kitosan partiküllerinin spektrumu, çapraz bağlanma reaksiyonuna amin gruplarının dahil olmadığını teyit eden 1560 cm^{-1} (N-H bağı) tepe noksanlığı ile karakterize edilir. 1106 cm^{-1} 'de (1000–1300 cm^{-1} aralığında) ortaya çıkan ek bir tepe büyük olasılıkla $\text{C}=\text{O}$ bağıının (birincil alkol grubunun) gerilmesini gösterir (Coelho vd., 2007). Epiklorhidrin çapraz bağlama sırasında hidroksil gruplarını tercih ettiğinden epiklorhidrin ile çapraz bağlanma ile oluşturulan partiküller için bu pik tipik bir piktir (Wei vd., 2003). Ayrıca epiklorhidrin ile çapraz bağlanan partiküllerin 3300 cm^{-1} 'de gözlenen hidroksil pikini içermediği, hidroksil grupları ile çapraz bağlanan epiklorhidrinin bu grubu bloke ettiği ifade edilebilir.

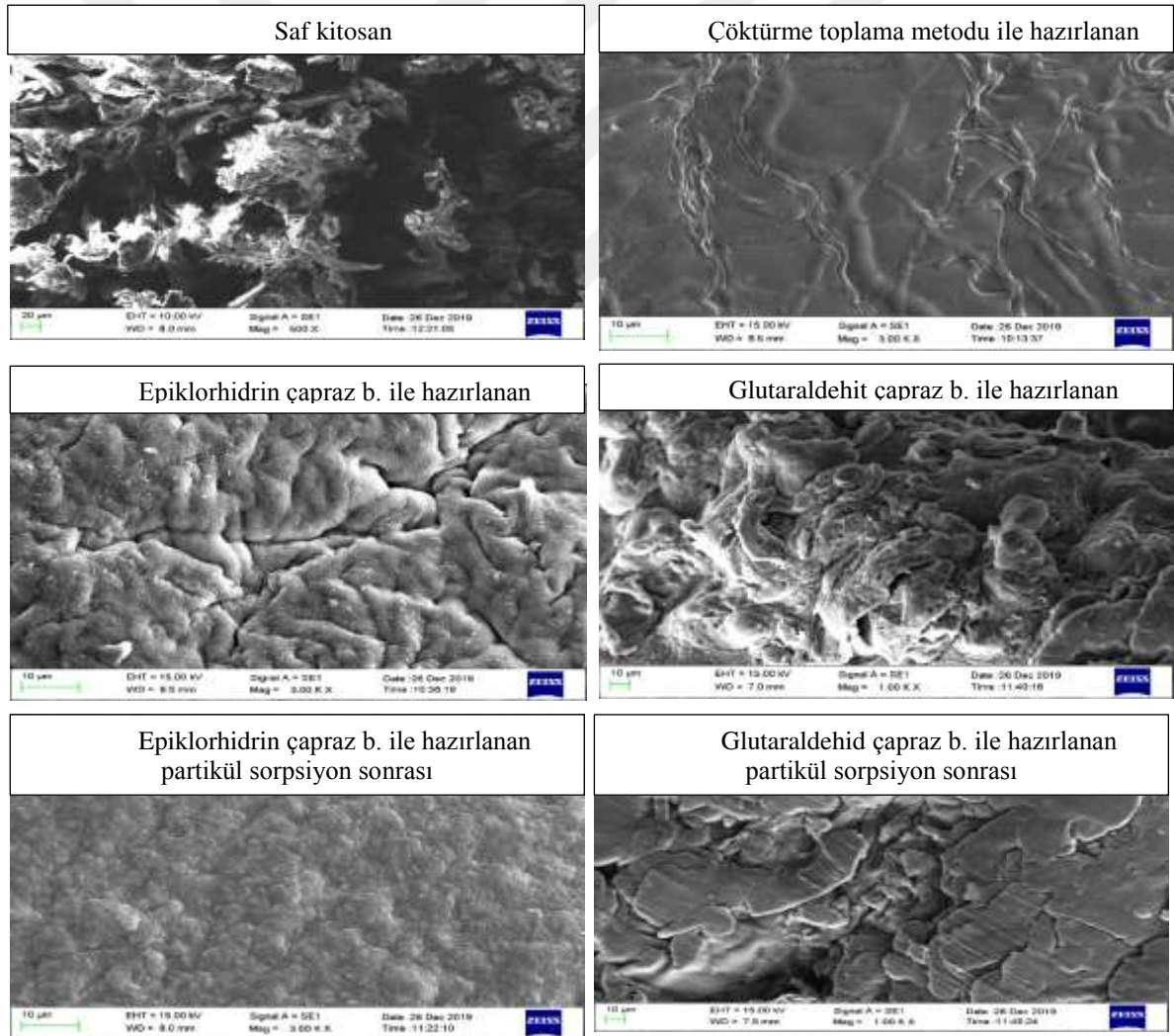


Şekil 4.18. Kitosan partiküllerin FTIR spektrumları

4.2.6. Kitosan partiküllerin SEM görüntüleri

Şekil 4.19’da sunulan saf kitosan ve kitosan partiküllerinin SEM görüntüleri irdelendiğinde, saf kitosanın mikrofibriller ve kristalitten oluşan gözenekli ve pürüzlü bir yapı sergilediği göze çarpmaktadır.

Kitosan partiküllerinin SEM analiz görüntülerinde ise sorpsiyon öncesinde partiküllerin homojen görüntüye sahip olduğu, ancak bu yapının, boyar madde sorpsiyonu sonrası yerini tabakalı parçalı bir görsele bıraktığı belirlenmiştir. Çapraz bağlı jel partiküllerin boyar madde sorpsiyonunu destekleyen yüzey yapısına sahip olduğu görülmüştür. Sorpsiyon sonrası kitosan partiküllerinin yüzey morfolojisinin tamamen değişikliğe uğradığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.19. Saf kitosan ve kitosan partiküllerin SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada sorbent olarak değerlendirilmek üzere; ticari işletmelerden temin edilen farklı deasetilasyon derecelerine ve moleköl ağırlıklarına sahip kitosan örnekleri kullanılarak kitosan partiküllerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma üç temel adımda yürütülmüştür, çalışmanın ilk aşamasında kitosan örneklerinin temini ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada kitosandan iki farklı metotla (çöktürme-toplama metodu/emülsiyon çapraz bağlama metodu) polimerik partiköl üretimi gerçekleştirilmiştir. İki farklı metotla üretilen jel partiküllerin morfolojik, yapısal ve fizikokimyasal özelliklerini ortaya koymak için uygun enstrümantal ve analitik metotlardan faydalanılmıştır. Üçüncü adımda ise, üretilen jel partiküllerin su, yağ asidi, bazik boyar madde (BB41) sorpsiyon etkinliği incelenmeye çalışılmıştır.

Elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıdaki gibidir;

Hammaddenin Karakterizasyonu:

- Kitosan örneklerin nem içeriklerinin yüksek olduğu (% 6 - % 10 aralığında), kül içerikleri ise beklenen sınırlar içerisinde olmakla birlikte (% 0.255 - % 4), % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosan ile teknik safiyetteki kitosan örneklerinin kül içeriklerinin diğer örneklerden oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Su ve yağ asidi tutma kapasitesinin deasetilasyon derecesi ile ters orantılı olduğu, deasetilasyon derecesi arttıkça, su ve yağ asidi sorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. En düşük su ve yağ asidi tutma kapasitesi, % 85 deasetilasyon derecesine sahip numuneye ait olup, bu değerler sırasıyla % 1.078 ve % 0.715'dir.
- Kitosan jel solüsyonlarının vizkozite değerinin kitosanın deasetilasyon derecesi ile ters ve moleköl ağırlığı ile doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir. Vizkozite ölçüm sonuçlarına göre, vizkozitesi en düşük numune % 85 DD sahip kitosan örneğidir, ölçülen vizkozite değeri 1.13×10^3 cP'dir.
- Tüm kitosan örneklerinin FTIR spektrumlarında benzer karakteristik pikleri gösterdiği, temel olarak C=O, C=O=C, N-H ve O-H bağlarının gerilme titreşim ve bantlarını içerdiği ortaya konulmuştur.

Polimerik Partiköl Üretimi ve Karakterizasyonu

- Çöktürme toplama metodu ile üretilen partiküllerin 0.036-0.047 g aralığında, 3.388-3.903 mm çapında olduğu belirlenmiştir.
- Alkali konsantrasyonu arttıkça partiküllerin çap ve kütlelerinde artış gözlemlenmiştir.
- Alkali ortam olarak KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllerin, NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllere kıyasla nispeten daha yüksek çap ve kütleye sahip olduğu bulunmuştur.

- Alkali ortam olarak KOH çözeltisi kullanılarak hazırlanan partiküllerin, fiziksel dayanımlarında NaOH ile hazırlanan partiküllere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Sem analizi sonucu, saf kitosanın mikrofibriller ve kristalitten oluşan pürüzlü bir yapı sergilediği, çapraz bağlayıcı içermeyen kitosan partiküllerinin ise homojen görüntüye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çapraz bağlı jel partiküllerinde çapraz bağlanmaya bağlı olarak boyar madde sorpsiyonunu destekleyen yüzey yapısının geliştiği görülmüştür. Sorpsiyon sonrası kitosan partiküllerin yüzey morfolojisi tamamen değişikliğe uğradığı belirlenmiştir.
- Çapraz bağlanma ve çapraz bağ yoğunluğu ile su ve yağ asidi tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Çapraz bağ içermeyen, çöktürme toplama metodu ile üretilen jel partiküllerin en yüksek su ve yağ asidi tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. % 75 DD kitosan numunesi ile çöktürme toplama metodu ile üretilen partikülün su tutma kapasitesi $0.647 \text{ g/g}_{\text{partikül}}$, yağ tutma kapasitesi ise $0.381 \text{ g/g}_{\text{partikül}}$ olarak bulunmuştur.
- Deasetilasyon derecesi ile su ve yağ asidi tutma kapasitesinin ters orantılı olduğu, deasetilasyon derecesi arttıkça, sorpsiyon kapasitelerinin düştüğü saptanmıştır.

Boyar Madde Sorpsiyonu

BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu üzerine sorpsiyon parametrelerinin (sıcaklık, başlangıç pH değeri, kitosan miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu) etkisinin belirlendiği adımda çöktürme toplama metodu ile üretilen kitosan partiküller kullanılmıştır. Optimum sorpsiyon şartları belirlenmiştir.

- pH arttıkça sorpsiyon veriminde arttığı pH 10.5’de maksimum sorpsiyon verimine ulaşıldığı belirlendi. pH 10.5’de yürütülen çalışma sonucunda sorpsiyon veriminin % 88.88, sorbentin sorpsiyon kapasitesinin ise 1.78 mg/g kitosan olduğu belirlenmiştir.
- Kitosan dozunun etkisinin incelendiği adımda, maksimum sorpsiyon kapasitesi değerine (1.70 mg/g), 1 g kitosan ile hazırlanan partiküller kullanılarak yürütülen deneyler sonucunda ulaşılmıştır.
- Sıcaklık arttıkça sorpsiyon veriminin ve sorpsiyon kapasitesinin azaldığı, sorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu belirlenmiştir. 25, 35, 45 ve 55 °C’deki sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.71, 1.41, 1.36 ve 1.20 mg/g olarak, sorpsiyon verimleri ise % 85.00, % 73.21, % 67.86 ve % 60.00 tespit edilmiştir.
- Yalancı ikinci dereceden model mekanizmanın, sorpsiyon sürecini modellemek için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklem kullanılarak, 25, 35, 45 ve 55 °C için

maksimum sorpsiyon kapasiteleri ($q_{c,h}$) sırasıyla 1.72, 1.49, 1.38, 1.24 mg/g olarak hesaplanmıştır.

- Regrasyon katsayıları incelendiğinde, BB41 boyar maddesinin kitosan partiküle sorpsiyonu prosesinin büyük ölçüde Lagmuir izoterm modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Lagmuir izoterm model eşitliği kullanılarak, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 1.92 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- o Emülsiyon ile çapraz bağlanmış partiküllerin kullanıldığı ve partikül üretim şartlarının irdelendiği (çapraz bağlayıcı türü, oranı, çapraz bağlanma süresi, kitosanın deasetilasyon derecesi, kitosanın molekül ağırlığı vb) deneyler, optimize edilen sorpsiyon şartlarında yürütülmüş ve ifade edilen sentez şartlarının BB41 boyar maddesinin sorpsiyonu üzerine etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır.
 - Çapraz bağlanmanın ve çapraz bağlayıcı ajanın etkisinin incelendiği deneylerde, dört farklı çapraz bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Tüm çapraz bağlayıcı ajanların, gözenek oluşumunu desteklediği, sorpsiyon verimini önemli ölçüde arttırdığı saptanmıştır.
 - Çapraz bağlayıcı içermeyen kitosan partiküllerle yürütülen çalışmada, maksimum boyar madde sorpsiyon verimi % 37.49 iken, bu değer çapraz bağlayıcı kullanılarak üretilen ağ yapılı partiküllerde % 50.00-% 81.14 değerine ulaşmıştır.
 - Çapraz bağlayıcı çözeltisinin konsantrasyonunun kritik bir parametre olduğu, % 0.75'lik çözelti konsantrasyonunun optimum değer olduğu belirlenmiştir.
 - Çapraz bağlanma süresinin, çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı, boyar maddelerin partikül içine nüfuz etme sürecini etkilediği için önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Her iki çapraz bağlayıcı ajan içinde kritik çapraz bağlanma süresi 5 dk olarak tespit edilmiştir.
 - Deasetilasyon derecesi ile sorpsiyon veriminin doğru orantılı olarak değiştiği, deasetilasyon derecesi arttıkça sorpsiyon veriminde önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. % 75 deasetilasyon derecesine sahip kitosan partiküllerin sorpsiyon verimi % 72.14, sorbentin sorpsiyon kapasitesi 7.24 mg/g iken, % 85 deasetilasyon derecesine sahip kitosanla üretilen partiküller için bu parametreler aynı sırayla % 91.00 ve 9.13 mg/g olarak belirlenmiştir.
 - Kitosanın molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak, sorpsiyon veriminde ve sorbentin sorpsiyon kapasitesinde lineer olmayan bir düşüş gözlemlenmiştir. Düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan örnekleri ile üretilen sorbentler için sorpsiyon verimleri sırasıyla, % 70.00, % 55.00 ve % 55.00 ve sorpsiyon kapasiteleri aynı sıra ile 7.03, 5.52 ve 5.52 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Boyar madde desorpsiyonu

- Kitosan partiküllerin desorpsiyon etkinliklerinin % 90'ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Desorpsiyon işleminin kitosan partiküllerin, şekillerde herhangi bir deformasyon yol açmadığı gözlemsel olarak belirlenmiştir.



ÖNERİLER

Çapraz bağlayıcı türünün ve oranının etkisinin irdelendiği kısımda, asidik, bazik ve reaktif boyaların sorpsiyon etkinliklerinin karşılaştırılmalı olarak incelenmesinin çapraz bağlanma mekanizmasının yorumlanmasında fayda sağlayacağı ön görülmektedir.

Üretilen sorbentin anyonik (asidik) ve reaktif boyaların sorpsiyonunda daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olacağı düşünülmektedir. Bu konuda sorbentin değerlendirilmesinde fayda olacağı düşünülmektedir.

Tekstil atık sularının birden fazla kirleticiyi bir arada barındırdığı düşünüldüğünde, sentezlenen sorbentin boyar madde etkinliğini daha gerçekçi ortaya koyabilmek amacı ile endüstriyel bir atık su ile tekrarlanması gerektiği düşünülmektedir.

Sorpsiyon sürecinin kesikli ve sürekli proseslerde paralel olarak değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adams, D.J. (2004) Fungal Cell Walls Chitinases and Glucanases. *Microbiology*, 150, 2029-2035.
- Akkaya, G., Ozer, A. (2005) Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochemistry*, 40, pp. 3559-3568.
- Aluigi, A., Rombaldoni, F., Tonetti, C., Jannoke, L. (2014) Study of Methylene Blue adsorption on keratin nanofibrous membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 268, pp. 156-165.
- Amin, N.K. (2008) Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination*, 223, pp. 152-161.
- Anirudhan T.S., Rijith S., (2009) Glutaraldehyde cross-linked epoxyaminated chitosan as an adsorbent for the removal and recovery of copper(II) from aqueous media, *Colloids Surf. A Physicoc hem. Eng. Asp.* 351, 52–59.
- Agboh, O.C., Qin, Y. (1997) Chitin and Chitosan Fibers, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 8, p. 355-365.
- Akkaya, G. (2007) Sulu Çözüldüden Kitin ve Kitin Türevleri ile Bazı Toksik Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Allan, G. G., Fox, J. R., Crosby, G. D., Sarkanen, K. V. (1977) Chitosan, a Mediator for Fiber-water Interactions in Paper. College of Forest Resources, *University of Washington Press*, Seattle.
- Aloucheh, R.M. (2015). Bazı Fungal Kaynaklardan Kitosan Ve Nanokitosan Üretimi Ve Karakterizasyonu, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı, Doktora Tezi.
- Alver, E., Metin, A.U. (2012), Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200, pp. 59-67
- Alyüz, B., Veli, S. (2005) Low-cost Adsorbents used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105.
- Annadurai, G. (2000) Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan. *Bioprocess Engineering*. 23. Edition, Springer, Berlin, 451-455.

- Arda, M. (2015) Mantarların Morfolojik Özellikleri. Son Erişim Tarihi: 16.01.2016.
<http://www.mikrobiyoloji.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFFA79D6F5E6C1B43FF380B7B4044EFB0A3>
- Atıç, S. (2008) Sulu Çözeltilerden Chitosan ve Chitosan Türevi ile Bazı Toksik Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Berkem, A.R, Baykut, S., (1980) Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul, No: 2735, 787-815.
- Beppu M.M., Vieira R.S., Aimoli C.G., Santana C.C., (2007) Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: effect on ion permeability and water absorption, *J.Membr. Sci.* 301, 126–130.
- Bingöl, İ.S. (2013). Kitosan Partikül İle Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boamah, P. O., Huang, Y., Zhang, Q., Wu, J. (2015). Sorption of Heavy Metal İons onto Carboxylate Chitosan Derivatives-A mini-review. *Ecotoxicol. Environ.* 116: 113–120.
- Büyük, N.İ. (2017) Kitosan Nanopartikül Optimizasyonu ve Antiaritmik Amiodaron İlacının Kontrollü Salımında Değerlendirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Casas, J. S. and Sordo, J. (2006) Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects, 1.Baskı, Elsevier.
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Pinto, A.A., Lopes, E.C.N., (2005) Multistep Adsorption of Anionic dyes on Silica/chitosan hybrid 1. Comparative Kinetic Data from Liquid- and Solid-Phase Models, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292:363 372
- Chen, Z.H., Fu, J.W., Wang, M.H., Wang, X.Z., Zhang, J.N., Xu, Q. (2014) Adsorption of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution using poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanospheres, *Applied Surface Science*, 289, pp. 495-501.
- Chen, F.; Wang, Z.C. and Lin, C.J. (2002) Preparation and characterization of nano-sized Hydroxyapatite particles and Hydroxyapatite/Chitosan Nano-composite for use in Biomedical materials, *Materials Letters*, 57, 858-861.
- Chen, A.H., Chen, S.H., (2009) Biosorption of Azo Dyes from Aqueous Solution by Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosans, *Journal of Hazardous Materials*, 172:1111–1121.
- Chiou, M.S., Li, H.Y. (2002) Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads, *Journal of Hazardous Materials*, B93: 233–248.
- Chiou, M.S., Li, H.Y., (2003) Adsorption Behavior of Reactive Dye in Aqueous Solution on Chemical Cross-Linked Chitosan Beads, *Chemosphere* 50: 1095–1105.

- Crini, G. Gimbert, F. Robert, C. Martel, B. Adam, O. Morin-Crini, N. de Giorgi, F. Badot, P.M. (2008). The removal of Basic Blue 3 from Aqueous Solutions by Chitosan-Based Adsorbent: Batch studies, *J. Hazard. Materia*, 153, 96–106.
- Çabuk, M. (2012) Bazı Biyobozunur Polimerlerin Modifikasyonu, Karakterizasyonu Ve Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Cakmak, M., Tasar, S., Selen, V., Ozer, D., Ozer, A. (2017) Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay, *Journal of Central South University*, 24, pp. 743-753.
- Çalık, A. (1999) Atıksulardaki demir (III) Siyanür Kompleks İyonlarının Raarhizus ve C. Vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çarıkcı, T.D. (2015) Deniz Kabukluları Atığından Ultrasonik Reaktörde Kitosan Üretimi / Production of chitosan from shellfish waste in ultrasonic reactor, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Coelho T.C., Laus R., Mangrich A.S., Fávere V.T., Laranjeira M.C.M., (2007) Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions, *React. Funct. Polym.* 67, 468–475.
- Çulcu, L. (2015) Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyar Maddesinin Çapraz Bağlı Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dağdelen, S. (2012) Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demarchi, C. Debrassi, A. Dluzewski, P. Scapinello, J. (2015) Adsorption of the dye Remazol Red 198 (RR198) by O-carboxymethylchitosan-N-lauryl/ γ Fe₂O₃ magnetic nanoparticles, *Arabian Journal of Chem.*
- Demir, A., Seventekin, N. (2009). Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 92-103.
- Demir, C. (2016) Yara Örtüsü Olarak Papain Yüklü Kitosan Nanopartiküllerinin Üretilmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Diinesh, K. (2000) Singh and Alok R. R., J.M.S, Biomedical Applications of Chitin, Chitosan, and Their Derivatives, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 40(1), 69–83.
- Dos Anjos, F. S. C. Vieira, F.E.E. Cestari, R. A. (2002) Journal of Colloid and Interface Science, 253, 243 – 246.

- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. (1947) The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences, *Physical Chemistry Section*, 55, 331.
- Dudaklı, F. (2015). *Callinectes sapidus*'dan kitin, kitosan izolasyonu ve fizikokimyasal karakterizasyonu, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dutta, P. K. Ravikumar, M. N. V. Dutta, J. (2002) Chitin and Chitosan for versatile Applications. *JMS Polym Rev*, C. 42, 307-354 s.
- Duman, S.S., Senel, S. (2004) Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, C. 10 (3-4), 62-72.
- Elmas, A. (2014) Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ergün, M.E. (2014) Biyopolielektrolit Komplekslerin Üretimi Ve Kuru Sağlamlık Maddesi Olarak Kağıt Üretiminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E. (2009) Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 249, pp. 267-272.
- Faruk, Ö. (2017) Aktif Karbona Sol Jel Yöntemi ile Bağlanan Gümüşün Etkisi ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fernandez-Urrusuna, R. Calvo, P. Remunan-Lopez, C. Vila-Jato, J.L., Alonso, M.J. (1999) Enhancement of Nasal Absorption of Insulin using Chitosan Nanoparticles. *Pharm. Res.* 16, 1576–1581.
- Freundlich, H. (1907) Über Die Adsorption In Lösungen (Adsorption In Solution), *Z. Phys*
- Gökçe, Y. (2008) Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Göze, B. (2013) Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Grenha, A. Seijo, B., Remunan-Lopez, C. (2005) Microencapsulated Chitosan Nanoparticles for lung Protein delivery, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25, 427-437.
- Guang, W.Y. (2002) The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk. The Hong Kong Polytechnic University, Institute of Textiles and Clothing, Thesis of Doctor, 100, Hong Kong.
- Guibal, E. McCarrick, P. Tobin, J.M., (2003) Comparison of the Sorption of Anionic Dyes on Activated Carbon and Chitosan Derivatives from Dilute Solutions, *Separation Science And Technology* Vol. 38, Nos. 12-13: 3049– 3073.

- Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S. (2006) The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 134, pp. 190-196.
- Güler, A., Alpaslan, C. (2013) Reaktif Mavi 19 Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Susam Küspesi ile Uzaklaştırılması, Lisans Tezi, YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi.
- Hızırıcıoğlu, N. (1999) Model Çözeltilerde Patulin Uzaklaştırılmasında Aktif Karbon Adsorpsiyonu Kinetiğinin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde, İncelenmesi ve Matematiksel Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ho.Y.S., Mckay, G., (1999) The Sorption Of Lead(II) İons On Peat, *Water Research*, 33, 2, 578-584.
- Hu, Z.G., Zhang, J., Chan, W.L., Szeto, Y.S. (2006) The Sorption of Acid dye onto Chitosan Nanoparticles, *Polymer*, 47, 5838-5842
- İmamoğlu, Ö. (2011) Biyo kontrolde Doğal Ürünlerin Kullanılması: Kitosan, Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi, C. 68(4), 215-222.
- Jaya S., Durance T.D., Wang R., (2010) Physical characterization of drug loaded microcapsules and controlled in vitro release study, *Open Biomater. J.* 2, 9–17.
- Jonathan Z. Knaul, Samuel M. Hudson, Katherine A. M. Creber, (1999) Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, 1079–1094.
- Jóźwiak,T., Filipkowska, U., Rodziewicz, J., Nowosad, E. (2013) Effect of CrossLinking with Glutaraldehyde on Adsorption Capacity of Chitosan Beads, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its*, Volume XVIII.
- Kabadayı, O. (2018) Kitosan Kaplı Zeolit ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kahya, N. (2016) Kitosan ve Grafen Oksit-Kitosan Kompozit Malzemeye Sulu Ortamda Boyar Madde Adsorpsiyonunun Kinetik Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kamari, A. Wan Ngah, W.S. Chong, M.Y. Cheah, M.L. (2009) Sorption of Acid Dyes onto GLA and H2SO4 Cross-Linked Chitosan Beads, *Desalination*, 249: 1180–1189.
- Karaman, İ. (2010) Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü.
- Karaer, H. (2010) Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltiden Bazık Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karge, H. G., Weitkamp, J. (2008) Adsorption and Diffusion, 7. Edition. Springer, 318.
- Katas, H. and Alpar, O. (2006) Development and Characterisation of Chitosan Nanoparticles for siRNA Delivery, *Journal of Controlled Release*, 115, 216–225.

- Kaya, R.H. (2011) Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kertmen, M. (2006) Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Khan, T. Peh, K., Ch'ng, H.S. (2002) Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods, *J. Pharm. Pharmaceut Sci.*, 5, 205-212.
- Kim, T.Y. Park, S.S. Cho, S.Y. (2012) Adsorption Characteristics of Reactive Black 5 onto Chitosan Beads Cross-Linked with Epichlorohydrin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 1458–1464.
- Koçer, İ. (2015) Farklı Yöntemlerle Kitosan Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kumar, M.N.V.R. (2000) A review of Chitin and Chitosan Applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Kyzas, G.Z. Kostoglou, M., Lazaridis, N.K. (2010) Relating Interactions of Dye Molecules with Chitosan to Adsorption Kinetic Data, *Langmuir Article*, 26: 9617-9626.
- Lagergren, S. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens: Handlingar, 24, p. 1–39, 1898
- Langmuir, I. (1916) The Constitution And Fundamental Properties of Solids And Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*
- Lee, D.W., Powers, K. and Baney, R. (2004) Physicochemical Properties and Blood Compatibility of Acylated Chitosan Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 58, 371-377.
- Lee, H. C. Jeong, Y. G. Min, B. G. Lyoo, W. S. Lee, S. C. (2009) Preparation and Acid dye Adsorption behavior of Polyurethane/Chitosan Composite Foams. *Fibers and Polymers*. Vol. 10, Springer, Berlin, 10(5) 636-642.
- Mahramanlioğlu, M. Arkan, B. (2002) Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması. Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, Zonguldak, 205-215.
- Mazeau, K. and Rinaudo, M. (2004) The prediction of the Characteristics of some Polysaccharides from Molecular Modeling. Comparison with effective behavior. *Food Hydrocolloids*, 18, 885-898 s.
- McKay G., Blair H.S. , Gardner J., (1982) Adsorption of dyes on chitin, I. Equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3043-3057.
- Mitra T., Sailakshmi G, Gnanamani A., Mandal A.B., (2013) Studies on cross-linking of succinic acid with chitosan/collagen, *Mater. Res.* 16, 755–765.
- Montazer, M., Afjeh, G. (2007) Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 178-185 s

- Monteiro O.A.C., Airoidi C., (1999) Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 119–128.
- Morais, W.A, Almeida, A.L.P., Pereira, M.R., Fonseca, J.L.C. (2008) Equilibrium and Kinetic Analysis of Methyl Orange Sorption on Chitosan Spheres, *Carbohydrate Research*, 343, 2489–2493.
- Moralıoğlu, O. (2015) Kimyasal Katkı-Biyopolimer Uyumunun Çimento Harcı Özelliklerine Etkisinin Kitin Özelinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mustafaoğlu, D. (2011) Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü.
- Nunes, A.A., Franca, A.S. and Oliveira, L.S., (2009) Activated Carbons from waste biomass: An alternative us efor biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, 100, 1786-1792.
- Patil, R.S. Ghormade, V. Deshpande, M.V. (2000) Chitin olytic Enzymes: an Exploration. *Enzyme and Microbial Technology*, 26, 473–483
- Pinelli, S.A. Toledo, G.A. Esquerra, B.I. Luviano, S.A. Higuera, C.I. (1998) Shrimp Shell Waste as a Source of Chitin Biopolymers, *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 48 (1), 58-61.
- Rinaudo, M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and Applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- Ruthven, D. M. (1984) Principles of Adsorption and Adsorption Processes. A Wiley, 29-31.
- Olçay, H. (2015) Kitin ve Kitosanın Tekstil ve Biyomühendislikte Uygulamaları, İstanbul Ticaret Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi C. 28, 63-84.
- Özbaş, T. (2012) Yumuşakça ve Eklem Bacaklıların Atık Kabuklarının Kitin, Kitosan ve Karotenoid İçeriklerinin Karşılaştırılması, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdemir, Y. (2005) Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ozer, D., Dursun, G., Ozer, A. (2007) Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 171-179.
- Öztekin, M. (2017) Kitosan Nanopartiküllerine ve Kitosan-Halloysit Nanokompozitlerine Metronidazole Yüklenmesi, Salınımı ve Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztürk, M. (2014) Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Qi, L. Xu, Z. Jiang, X. Hu, C. and Zou, X. (2004) Preparation and Antibacterial Activity of Chitosan Nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693-2700.

- Qi, L., Xu, Z. (2004) Lead Sorbtion from Aqueous Solutions on Chitosan nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, 251, 183-190.
- Sarıkaya, Y., (1993) Fizikokimya, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. (2005) *Journal of Colloid Interface Science*, 286, 36 – 42.
- Sartori C., Finch D.S., Ralph B., Gilding K., (1997) Determination of the cation content of alginate thin films by FTIR spectroscopy, *Polymer* 38, 43–51.
- Shahidi, F. Arachchi, J.K.V. Jeon, Y.J. (1999) Food Applications of Chitin and Chitosans, *Trends in Food Science & Technology* 10, p. 37-51
- Soltani, R. D. C. Khataee, A.R. Safari, M. Joo, S.W. (2013) Preparation of Bio-Silica/Chitosan Nanocomposite for Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Solutions, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 383-391.
- Sowmya A., Meenakshi S., (2014) A novel quaternized chitosan–melamine–glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions, *Int. J. Biol. Macromol.* 64, 224–232.
- Sun, T. Xu, P. Liu, Q. Xue, J. Xie, W. (2003) Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Carboxymethyl Chitosan, *European Polymer Journal*, 39, 189–192.
- Şahin, M. (2007) Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tahtat D., Mahlous M., Benamer S., Khodja A.N., Oussedik-Oumehdib H., LarabaDjebarib F., (2013) Oral delivery of insulin from alginate/chitosan crosslinked by glutaraldehyde, *Int. J. Biol. Macromol.* 58, 160–168.
- Taşçı, A.E. (2008) Akrilik Esaslı Gözenekli Polimerler ile Çevreye Zararlı Maddelerin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tokatlı, K. (2016) Karides Atıklarından Kitosan Üretim Koşullarının Optimizasyonu ve Kitosandan Elde Edilen Yenilebilir Film Kaplamanın Kirazların Raf Ömrüne Etkisi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Toprak, R. (1999) Deri Sanayi Atıksularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uygun, G. (2013). Çeşitli Biyomateryaller ile Boyarmadde Giderimi, Lisans Tezi, YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Uzun, İ. Güzel, F. (2004). Kinetics and Thermodynamics of the Adsorption of some Dyestuffs and p- nitrophenol by Chitosan and MCM- Chitosan from Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 274: 398-412.

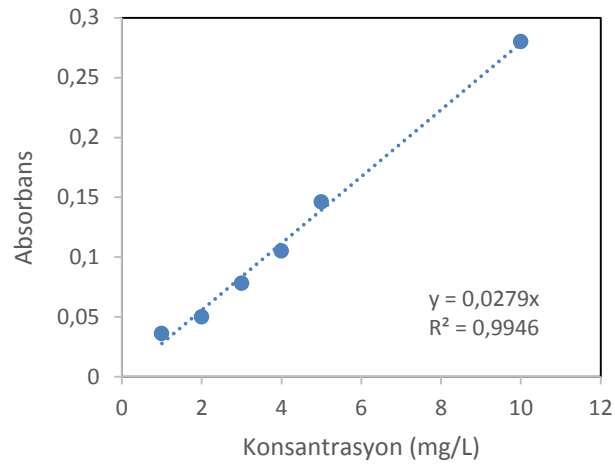
- Üçgül, İ. Aras, S. Küçükçapraz, Ö. D. (2016). Farklı Hammadde Kaynaklarından Kitinin Saflaştırılması ve Tekstil Uygulamaları, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, C. 9(1), 46-56.
- Xiong W.W., Wang W.F., Zhao L., Song Q., Yuan L.M., (2009) Chiral separation of (R,S)-2-phenyl-1-propanol through glutaraldehyde-crosslinked chitosan membranes, *J. Membr. Sci.* 328, 268–272.
- Xu, Y.M., Du, Y.M. (2002) Effect of Molecular Structure of Chitosan on Protein Delivery Properties of Chitosan Nanoparticles, *International Journal of Pharmaceutics*, 250, 215
- Varlık, C. Üçok, D. (2006) Biyolojik Katkı Maddesi Kitin. *Dünya Gıda Dergisi*, 2, 70-73.
- Vieira R.S., Beppu M.M., (2006) Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 279, 196–207.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S., (2008) Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnology advances* 26 (3) 266-291.
- Vilchez, S., Jovancic, P., Manich, A.M., Julia M. R., Erra P., (2005) Chitosan Application on Wool Before Enzymatic Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, p. 1938-1946.
- Yang, K.Yan. (2012) Sorption Study of Anionic Dyes on Chitosan Beads, Bachelor Thesis, Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University.
- Yıldırım, A. (2017) Chitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yıldız, P. Yangılar, F. (2014) Gıda Endüstrisinde Kitosanın Kullanımı. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30(3), 198-206.
- Yılmaz, B. (2017) Diplopod Vücut Segmentlerinden 3 Boyutlu Kitosan Üretimi ve Biyoteknolojik Uygulamaları, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhang, H., Oh, M., Allen, C., Kumacheva, E. (2004). Monodisperse Chitosan Nanoparticles for Mucosal Drug Delivery, *Biomacromolecules*, 5, 2461-2468
- Zhi, J. Wang, Y.J. and Luo, G.S. (2005) Adsorption of Diuretic Furosemide Onto Chitosan Nanoparticles Prepared With a Water-in-Oil Nanoemulsion System, *Reactive & Functional Polymers*, 65, 249-257.
- Wang, S. Li, H. (2007) Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.
- Wang, L. Li, Q. Wang, A. (2010) Adsorption of Cationic dye on N,O-carboxymethyl-Chitosan from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetics, and Adsorption Mechanism. *Polymer Bulletin*, 65(9): 961-975.
- Weber, W.J. (1972) Physicochemical Process For Water Quality Control. New York: Wiley-Interscience.

- Wei Y.C., Hudson S.M., Mayer J.M., Kaplan D.L., (2003) The crosslinking of chitosan fibers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 10, 2187–2193.
- Wu, F.C. Tseng, R.L.Juang, R.S. (2001). Enhanced Abilities of Highly Swollen Chitosan Beads for Color Removal and Tyrosinase Immobilization, *Journal of Hazardous Materials*, B81: 167–177.



EKLER

EK-1: BOYAR MADDE SORPSİYON ÇALIŞMA DOĞRUSU



Ek- 1: Boyar madde sorpsiyon çalışma doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

Hülya DEMİRTAŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Elazığ
Doğum Yılı : 1990
Uyruğu : TC
Adres : Sarayatık Mah. Asmalı Sok. No:22/5
E-posta : hulya.demirtas2391@hotmail.com
Yabancı Diller : İngilizce (Düzey:orta)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : “Kitosan Bazlı Polimerik Jel Partiküllerin Üretimi Ve Sorpsiyon-Desorpsiyon Etkinliklerinin Araştırılması”
Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı, 2020.
Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER
Lisans :Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2015
Lisans :Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2016
Lise : Vali Muharrem Göktayoğlu Anadolu Lisesi, Elazığ, 2012