



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLAMİD TER- POLİMER İLE MİKROKAPSÜL HAZIRLAMA VE SU ARITIMINDA KULLANILMASI

Büşra Ebru ATAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Büşra Ebru ATAOĞLU

Ocak-2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Akrilamid ter- Polimer ile Mikrokapsül Hazırlama ve Su Arıtımında Kullanılması

Büşra Ebru ATAOĞLU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

2015, 86 Sayfa

Jüri
Doç.Dr. Gülşin ARSLAN
Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu çalışmada, sentezlenmiş olan akrilamid ter- polimerlerle kitosan katkılı mikrokapsüllerin hazırlanması ile yeni bir nanokompozit mikrokapsül adsorban maddenin su arıtımında kullanılması amaçlanmıştır.

Çalışmada tasarlanan mikrokapsüllerin hazırlanmasında, ticari olarak temin edilecek olan kitosan kaplama ajanı olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin artırılması görevi, kitosan içerisine nanodağıtılmış olan ter- akrilamid polimerler ile gerçekleştirilmiştir. Batch metoduna göre yapılmış bu çalışmada metal iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması araştırılmıştır. Su arıtımı için model olacak Cu^{+2} iyonu ile adsorpsiyon denemesi yapılmış olup hazırlanan mikrokapsüllerin Cu^{+2} iyonunu adsorpladığı tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin karakterizasyonunda, SEM ve FTIR yöntemleri kullanılmışır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Akrilamid, Mikrokapsül, Su Arıtım

ABSTRACT

MS THESIS

Production of Microcapsule with Acrylamide ter- Polymer and Utilization in Water Treatment

Büşra Ebru ATAOĞLU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2015, 86 Pages

Jury
Assoc.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Assoc.Prof.Dr. Ahmet OKUDAN
Assoc.Prof.Dr. Hüseyin DEVECİ

In this study, chitosan doped ter- acrylamide polymer synthesized by the preparation of microcapsules intended new nanocomposite microcapsules adsorbents used in water treatment.

In the preparation of the microcapsules in the study design which will be a commercially available chitosan is used as coating agent. The task of increasing the adsorption capacity of chitosan into nanodisturubuted which have been carried out by shipyards acrylamide polymers. Made by the batch method in different experimental conditions in this study, removal of metal ions from aqueous solutions was investigated. As a model for water treatment Cu^{+2} ion is the adsorption assay performed with microcapsules prepared Cu^{+2} ions adsorbed was determined. Characterization of the microcapsules, SEM and FTIR characterization methods used.

Keywords: Adsorption, Acrylamide, Microcapsules, Water Treatment

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenen, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr.Gülşin ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimde kullandığım ter-(VinilPivalat-MaleikAnhidrit-N-ter-BütilAkrilAmid) sentezleyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Ahmet OKUDAN'a ve Yüksek Lisans Öğrencisi Onur ŞENGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her türlü yardım ve destekleri için Doktora öğrencisi İdris SARGIN'a, Yüksek Lisans öğrenimim boyunca yardımlarını esirgemeyen Lütfiye TAYLAK'a ve desteğini hep hissettiğim her zaman yanımda olan Özer IŞILAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP); 14201020 nolu proje ile desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getiren, her kararımda beni sorgusuz destekleyen aileme, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Büşra Ebru ATAOĞLU
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Bakır 3
1.2. Adsorpsiyon 4
1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 8
1.2.2. Adsorpsiyon izotermleri 9
1.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği 11
1.3. Kitosan 13
1.3.1. Kitosanın özellikleri 14
1.3.2. Kitosanın kullanım alanları 17
1.3.3. Çapraz bağlı kitosan 19
1.4. Polimer 21
1.4.1. Kopolimerleşme ve terpolimerleşme 22
1.4.2. Akrilamid 23

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **25**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **33**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34
3.2.Metal Çözeltisinin Hazırlanması 34
3.3. Kitosan ile Mikrokapsüllerin Hazırlanması 35
3.4. Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri 37
3.4.1. Adsorban madde miktarı etkisi 37
3.4.2. Konsantrasyon etkisi 37
3.4.3. pH etkisi 37
3.4.4. Sıcaklık etkisi 38

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **39**

4.1. Mikrokapsüllerin Yüzey Karakterizasyonu 39
4.2. Metal İyonunun Adsorpsiyonu 43
4.2.1. Adsorban madde miktarının etkisi 43
4.2.2. Konsantrasyon etkisi 45
4.2.3. pH'nın etkisi 54
4.2.4. Sıcaklığın etkisi 58

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **61**

5.1 Sonuçlar 61
5.2 Öneriler 62

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

R^2: Korelasyon katsayısı,

T: Sıcaklık, K

V: Sulu fazın hacmi,

W: Kuru adsorbanın ağırlığı,

***q_e*:** Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

***C_e*:** Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /L çözelti),

***Q_0*:** Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

***b*:** Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit,

***x*:** Tutulan metal miktarı (mmol),

***m*:** Sorbentin miktarı (g),

***k*:** Sıcaklığa, adsorbent ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

***n*:** Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi (adsorplananın adsorplama eğilimi),

***K_c*:** Denge sabiti,

***C_{Ae}*:** Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L).

Δ**H**: Entalpi değişimi,

Δ**S**: Entropi değişimi,

Δ**G**: Gibbss Serbest enerji değişimi

Kısaltmalar

E_a : Aktivasyon enerjisi,

AA**m** : Akrilamid

D**D** : Destilasyon Derecesi

ter-(**VP-MA-NTBA**) : ter-(VinilPivalat-MaleikAnhidrit-N-ter-BütilAkrilAmid)

1. GİRİŞ

21. yüzyılın en önemli öncelikli konularından birisi temiz su ihtiyacının sağlanması olup su temininde ileri teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir. Su arıtımında en etkin yöntemlerden birisi adsorpsiyon yöntemi olarak belirtilmektedir (Banerjee ve ark., 2003). Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri, geleneksel atık su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir. Adsorban madde olarak aktif karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar, saman, talaş, killer, çeşitli bitki türleri, zeolitler gibi birçok madde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için, ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışılması gerekmektedir.

Dünya çapında, deniz ürünleri üreticisi sirketler tarafından büyük miktarda yengeç ve karides kabuğu değerlendirilmeden çevreye atılmaktadır. Özellikle son yıllarda atıkların yeniden değerlendirilmelerinin gündeme gelmesiyle birlikte, kabuklu su ürünleri çürümeye bırakılmak yerine, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle yeniden değerlendirilmekte ve yeni ürünler elde edilmektedir. Bu şekilde edilen ürünlerin başında kitin ve başlıca türevi olan kitosan gelmektedir.

Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen bir biyopolimer olan kitosan, canlılara karsı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyouyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı için uygun bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır (Guang Wu Yi, 2002).

Kitosan, birçok organik reaksiyon (tosilleme, alkilleme, karboksilleme, sülfolama, Schiff bazı, kuartarner tuz vs.) ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Yapısındaki amin grupları nedeniyle asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Ayrıca yapısındaki serbest amin grupları, kitosana katyonik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır (Rudall ve Kenchington, 1973).

Çağımızın en önemli gelişen bilimi olan nanoteknolojide ve Freitas'ın kuruculuğunu yaptığı Nanotıp teknolojisinde önemli bir yere sahip olan mikrokapsüller

pek çok alanda gelişme kaydederek modern çağın aranılan çözüm yöntemi haline gelmiştir. Mikrokapsüllemenin amacı ve nedenleri arasında: Sıvıların kolay taşınmasını sağlamak için katı hale getirmek, uçucu maddelerin buharlaşma kaybını azaltmak, istenmeyen tat ve kokuyu gizlemek, geçimsizliği gidermek, atmosfer koşullarından korumak, stabiliteyi arttırmak, etki süresini uzatmak ve kontrollü salan sistemleri üretmektir. Tekstilde (Monllor ve ark., 2007), ilaç sektöründe (Berger ve ark., 2004; Blası ve ark., 2006), kozmetikte (Gomaa ve ark., 2010), sağlık ürünlerinde (Patel ve Patel, 2010) ve çok çeşitli dallarda klasik yöntemleri geride bırakarak daha hızlı ve kısa sürede daha etkili çözümler üretmiştir. Mikrokapsül içeren konsantre yumuşatıcılar, dezenfektanlar, renk değiştiriciler, mikrokapsül esanslar ve yağlar, zayıflatma ürünleri, tekstilde kumaşlara yeni özellikler katma ve ısıl işlemde kolaylıklar sağladığı gibi bir çok tekstil ürünlerinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Övez ve Yüksel, 2002). Mikrokapsüllerden, çözelti veya süspansiyon halindeki enzim veya proteinlerden başka, hücre özütleri, bakteriler, radyoaktif işaretli veya manyetik özellikte maddeler, kofaktörleride içeren karmaşık enzim sistemleri, kontrollü ilaç salınım sistemleri, adsorban granülleri de tutuklama konusunda kullanılmışlardır (Estevınho ve ark., 2013).

Sudan katyonik türlerin uzaklaştırılması işleminde, kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele ve çözünürlüğe sahip olmasının sebebidir. Kitosanın su arıtımında kullanılma performansını ve verimliliğini artırmak amacı ile kitosanın mekanik olarak güçlendirilmesi ve fonksiyonelleştirilmesi gereklidir. Akrilamidin biyouyumlu olması ve hidrojellerinin kontrollü ilaç salınımlarında kullanılması sebebiyle nanogüçlendirilmiş kitosan mikrokapsüllerin hazırlanması öngörülmektedir. Ayrıca polimerik katkı maddelerinin nano ölçekte seçilmesi eklenmesi ile hazırlanan adsorbanların nanokompozit hibrit malzemeler olarak kullanımı ise nanoteknolojnin yaygınlaşması ile adsorpsiyon prosesinde yeni bir boyut kazandıracaktır. Nanogüçlendirilmiş mikrokapsüllerin hazırlanmasında adsorban performansına etki eden en önemli katkı maddeleri arasında akrilamidin co- ve ter- polimerleri gelmektedir.

Bu yüksek lisans çalışmasında, akrilamid ter- polimerlerle kitosan katkılı mikrokapsüllerin hazırlanması ile yüksek geçirgenli, yüksek seçimli ve kirlenmeye karşı minimize edilen nanogüçlendirilmiş adsorbanların geliştirilmesi ve su arıtımı için kullanılması araştırılmıştır.

1.1. Bakır

Bakır sanayide kullanılan en yaygın bir madde olup doğal olarak bulunur (Şekil 1.1). İnsanlar için vücut fonksiyonları açısından önemli olan bakır özellikle saç, derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşeni konumundadır. Erişkin insanlarda ortalama 50-120 mg civarında bulunan bakır, aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının temel öğesidir. Bakır birçok enzim ve proteinin yapısında da bulunur. Bütün bunların yanında demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi de üstlenir. Bakır eksikliğinde insanlarda ve hayvanlarda büyümede gecikme, solunum sistemi enfeksiyonları, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi ciddi sağlık problemleri oluşur (Kahvecioğlu ve ark., 2004).



Şekil 1.1. Bakır Metali

Bakır; çeşitli gıdalarda, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorbsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir.

Bakırın fazlası bağırsak dokularında absorbe edilir ve sindirim sistemi bozukluklarına (kusma, ishal ve mide krampları) enfeksiyonlara karşı direncin azalması, merkezi sinir sisteminde ciddi lezyonlara ve hatta çocuklar için böbrek ve karaciğerde kalıcı hasarlara veya ölüme neden olur. Bundan dolayı, kusursuz, kesin ve hızlı olarak bakır miktarının tespiti büyük önem taşır (Wenqin ve ark., 2013).

Bakır, makine üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Elektrokaplama, aydınlatma endüstrisi, mimari, elektronik, otomotiv ve daha birçok sanayi dalında kullanılırken pek çok somut ve potansiyel kirliliklere de yol açmaktadır.

Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra mesleki olarakda maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanamamıştır. Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren çok sayıda bilimsel makaleler bulunmaktadır (http://hastaneciyiz.blogspot.com).

Bu yüzden, pek çok ülke içme suyu standartlarını belirlemiş; içme suyu kaynaklarının kirletilmemesi içinde endüstriyel atık suların deşarjı hususunda yönetmelikler geliştirmiştir. Ülkemizde de içme suyu ve atık sular için bu tip yönetmelikler geliştirilmiş olup içme suyu için hazırlanmış olan standart değerler Çizelge 1.1'de verilmiştir (Şencan, 2006).

Bakır iyonları içeren atık sular insanları ve ekolojik çevreyi riske atmaktadır. Bundan dolayı atık sulardan bakır iyonlarının giderimi günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir (Wenqin ve ark., 2013).

1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. (Yıldız, 2008). Adsorpsiyon işlemi için en uygun maddeler, gözenekli yapıya sahip yani yüzeyi çok büyük olan maddelerdir. Odun kömürü, silika jel ve alümina en etkin adsorpsiyon araçlarıdır (Bıyık, 2013).

Çizelge 1.1. Türkiye için içme suyu standardı (Şencan, 2006)

Madde İsmi	Müsaade Edilen Değer	Maksimum Değer
1. Zehirli Maddeler		
Kurşun (Pb)	-	0,05 mg/L
Selenyum (Se)	-	0,01 mg/L
Arsenik (As)	-	0,05 mg/L
Krom (Cr^{+6})	-	0,05 mg/L
Siyanür (CN^-)	-	0,2 mg/L
Kadmiyum (Cd)	-	0,01 mg/L
2. Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
Florür (F^-)	1 mg/L	1,5 mg/L
Nitrat (NO_3^-)	-	45 mg/L
3.İçilebilme Özelliği Etki Yapan Maddeler		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklık	5 birim	25 birim
Koku ve tat	Kokusuz normal	Kokusuz normal
Buhalaşma ve kalıntısı	500 mg/L	1500 mg/L
Demir (Fe)	0,3 mg/L	1,5 mg/L
Mangan (Mn)	0,1 mg/L	1,0 mg/L
Bakır (Cu)	**1,0 mg/L**	**0,5 mg/L**
Çinko (Zn)	5,0 mg/L	15,0 mg/L
Kalsiyum (Ca)	75 mg/L	200 mg/L
Magnezyum (Mg)	50 mg/L	150 mg/L
Sülfat (SO_4^{-2})	200 mg/L	400 mg/L
Klorür (Cl^-)	200 mg/L	400 mg/L
pH	7- 8,5	6,5- 9,2
Bakiye klor	0,1 mg/L	0,5 mg/L
Fenolik maddeler	-	0,002 mg/L
Alkali benzil sülfonat	0,5 mg/L	1,0 mg/L
$Mg^+ Na_2SO_4$	500 mg/L	1000 mg/L
4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler		
Toplam organik madde	3,5 mg/L	-
Nitrit	-	-
Amonyak	-	-

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Özvardarlı, 2006).

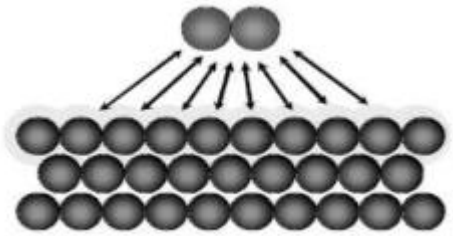
Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- Değişim Adsorpsiyon

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur.

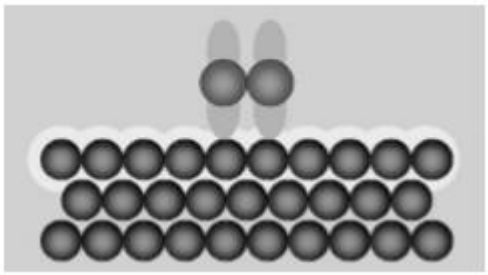
Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Şekil 1.2'de fiziksel adsorpsiyonunun temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon "aktif adsorpsiyon" olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Şekil 1.3'de kimyasal adsorpsiyonunun temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)

Değişim (İyon değişimi) Adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile, adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkleri ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Adsorpsiyonu üç çeşit olarak ayırmamıza rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığını görürüz (Kayacan, 2007).

1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

a) pH etkisi: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar.

b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır.

d) Molekül büyüklüğü: Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne daha uygun boyutta olan molekül diğerlerine göre daha iyi adsorplanır. Ayrıca molekül boyutu arttıkça adsorplananın çözünürlüğü azalacağından adsorpsiyonda molekül boyutu küçük olan maddelere oranla adsorpsiyon artacaktır.

e) Adsorplananın özellikleri: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorplananın çeşitli özellikleridir. Çözücüde çözünebilen bir madde, daha az çözünen diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Sulu ortamda hidrofilik (suda çözünebilen) ve hidrofobik (suda az çözünen) olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle yarışmalı olarak adsorbe olmasıdır (Noll ve ark., 1992; Mckay ve Ho, 1999; Sawyer ve Mccarty, 1978).

1.2.2. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (Ce) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen modellerdir (Bıyık, 2013).

Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde (Langmuir, 1916), Adsorpsiyon verimi adsorbant başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbant konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır (Tok, 2009).

Langmuir izotermi, beş temel kabul üzerine kurulmuş bir adsorpsiyondur. Bu kabuller şu şekilde sıralanabilir;

•Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir.

•Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

•Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorban yüzeyiyle orantılıdır.

•Adsorban yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için eşit çekim gücüne sahiptir.

•Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.

Langmuir denklemi aşağıdaki gibi verilebilir;

$$\boldsymbol{Ce/qe = 1/Qb + Ce/Q}$$

Ce: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)

qe: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

b: Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

Burada *Q* ve *b* sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini ifade eden izoterm sabitleridir. *Ce*/*qe*'ye karşı *Ce* değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi 1/*Q* değerini, kesim değeri ise 1/*bQ* değerlerini verir (Çevik, 2008; Atiç, 2008).

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorban değeri elde edilemez.

Freundlich izoterm denklemi şu şekildedir;

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

qe: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

K_f: Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde denkleminin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilebilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Log *qe*'nin log *Ce*'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve *n* sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f'yi ve eğimi de 1/*n*'i verir. *n*>1 değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Hanab ve ark., 2009).

1.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği

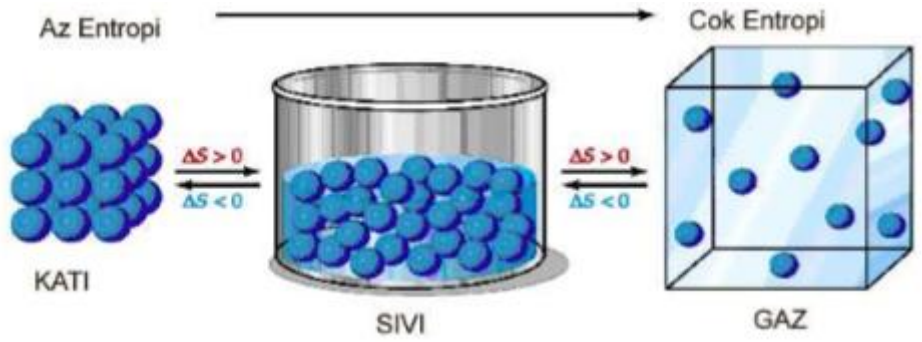
Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile reaksiyona giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişmenin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda

herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 1.4'den de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 1.4. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir kriter olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Fakat, denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerjisi) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren ise Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^o negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^o sıfırdır. ΔG^o'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Kısaca, enerjinin tamamı "entalpi (H)", kullanılabilen enerji "serbest enerji (G)" ve kullanılamayan enerji de "entropi (S)" ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$$

ΔG° = Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° = Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° = Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R = Üniversal gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

Kc = Ca / Ce

Kc = Adsorpsiyon denge sabiti

Ca = Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

Ce = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan Kc aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibss serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln Kc$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, ln Kc değerinin 1/ T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH°'ı ve kesişim noktası da ΔS°'i verecektir.

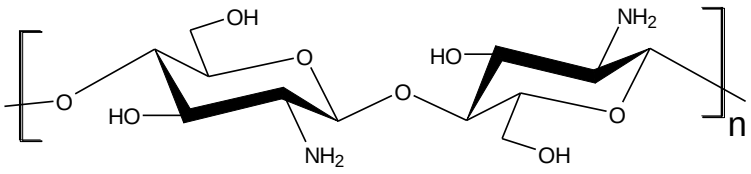
$$\ln Kc = [(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / R] \; 1/ T$$

ΔH°'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG°'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS°'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Kayacan, 2007).

1.3. Kitosan

Kitosan, kitin türevi doğal bir polisakkarittir (Akbuga, 1995; Kas, 1997). Kitosanın ana maddesi olan kitin, doğada selülozdan sonra en çok bulunan bileşiktir ve β-1–4 bağları ile bağlı 2-asetamido–2-deoksi-β-D glukoz monomerlerinden oluşur. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha

önemlidir. Doğada karides, yengeç, ıstakoz vb. deniz kabuklularının, böceklerin dış iskelet yapısında ve mantarların hücre duvarında bulunur.



Şekil 1.5. Kitosanın yapısı

Molekül yapısı olarak selüloza benzeyen kitin suda çözünmeyen, sert, elastik olmayan ve azot bakımından zengin bir bileşiktir. Kitosan [β (1–4) 2-amino–2-deoksi D-glukoz] kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilir. Bu yolla farklı oranlarda (% 40 - % 98) deasetillenmiş kitosan elde etmek mümkündür (Kurita, 2001).

Kitosan, bir çok organik reaksiyon (tosilleme, alkilleme, karboksilleme, sülfolama, schiff bazı, kuartarner tuz vs.) ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Kopolimer formunda kolaylıkla fiberlere, filmlere ve mikrokapsüllere dönüştürülebilir (Wan ve ark., 2003).

Ucuz absorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir. Kitosan üretiminde ilk patent 1920'lerde alınmış olup, bu tarihe kadar yüzlerce üretim başvurusu ve daha fazla sayıda ise talep başvurusu olmuştur. Her proses ve başvuru araştırmasında kapsamlı araştırmalar yapılmasına rağmen geniş ölçüm miktarlarında sanayide kullanılabilir ürün son yirmi yıl içerisinde olmuştur (Uzun, 2005).

1.3.1. Kitosanın özellikleri

Kitosan ile kıyaslanınca kitinin uygulamaları oldukça sınırlıdır, çünkü; yapı olarak selüloza benzese de kimyasal olarak inerttir (Agnihotri ve ark., 2004). Kitinin çözünürlüğü oldukça sınırlıdır. LiCl, hegzafloroaseton, hegzafloro-2-propanol ve dimetilasetamit gibi toksik özeliği yüksek çözücülerde çözünür. Bu kitinin endüstriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlayan en önemli faktördür.

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kilo Dalton (kDa) arasında değişebilmektedir. (Duman ve Şenel, 2004). Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan diye sınıflandırılır. Kitinin deasetillenmesi sonucu elde edildiği için kitosanın deasetilasyon derecesinden de bahsedilir. DD, % 40-100 aralığında gerçekleştirilebilir. Kitosan suda çözünmez, ancak asidik ortamda (pH<6.5) oldukça iyi çözünür. Fosforik, sülfürik, sitrik ve sebasik asit gibi asidik çözeltiler kitosan için iyi çözücüler değillerdir, ancak kitosan; formik, sitrik ve asetik asitin seyreltik çözeltilerinde iyi çözünür. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit çözeltisi kullanılır. Çizelge 1.2'de kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünebilirlik durumu gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Kitosanın çeşitli organik asitler içindeki çözünebilirlik durumu (Demir ve Seventekin, 2009; Knittel ve Schollmeyer, 1998)

Asitler	**Kitosan Konsantrasyonu**				
	%1	**%5**	**%10**	**%50**	**>%50**
Asetik asit	+	+	+	–	–
Sitrik Asit	-	+	+	–	–
Formik Asit	+	+	+	+	+
Laktik Asit	+	+	+	–	–
Malik Asit	+	+	+	–	–
Malonik Asit	+	+	+	–	–
Tartarik Asit	-	-	+	–	–

Çözünürlük DD'ye, derişime, asitin cinsine ve pH'ye bağlıdır. Asit derişiminin azalması ile çözünürlük azalmaktadır. Kitosanın kitin ve selülozdan farklı olarak sahip olduğu amin gurubu, çözünme sırasında protonlanır ve bundan dolayı da kitosan pozitif yüklenmiş olur (Lee ve ark., 2004). Bu özelik, kitosanın katyonik bir polisakkarit olduğunu gösterir. Diğer polimerlerin aksine kitosan, pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik bir polimerdir (Lopez-Leon ve ark., 2005). Sahip olduğu bu özeliklerden dolayı, negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle, polianyonlarla vs. etkileşme yeteneğine sahiptir. Kitosan primer amino grubu ile primer ve sekonder hidroksil grupları olmak üzere üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmektedir. Fiziksel modifikasyon kitosanın adsorpsiyon özelliklerini arttırırken; kimyasal modifikasyon sadece adsorpsiyon

özelliklerini arttırmakla kalmayıp kitosanın kuvvetli asitlerde çözünmesini önlemektedir (Yan ve Xiaohua, 2008; Harish ve ark, 2007).

Kitosan; lipitler, proteinler ve birçok biyoaktif madde ile bağlanabilir negatif yüklü polimerlerle (alginat gibi) ağ veya matris oluşumu gerçekleştirebilir vücuttaki önemli fonksiyonel karbohidratlarla (hyalüronik asit, mukopolisakkaritler) uyumludur (Janes ve ark., 2001).

Bu özeliklerinin yanında su ve yağ bağlama kapasitesi oldukça fazla olup çok iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. Çizelge 1.3'de kitosanın bazı fiziksel özelikleri verilmiştir. Genel olarak bakıldığında kitosan aşağıda belirtilen özeliklerden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanıma sahiptir;

- Yenilenebilir özeliktedir, bol miktarda bulunmaktadır
- Toksik değildir, biyouyumludur ve biyobozunurdur
- Asit giderici, antiülser, antitümor, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri vardır
- Çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz
- Katyonik polimer olup negatif yüklü yüzeyler ile kolayca etkileşir
- Kitosan mikro ve nanoparçacıklarını hazırlamak oldukça kolaydır.

Kitosanın sahip olduğu bu özelikler araştırmacılar tarafından oldukça küçük kitosan parçacıkları hazırlanarak incelenmiştir. 1990'lı yıllara gelindiğinde kitosan üzerinde boyut küçültme çalışmaları sonucunda mikro ve nanoboyutta kitosan elde edilmiştir. Elde edilen parçacıklar üzerinde yukarıda bahsedilen özelikler incelendiğinde parçacık boyutunun azalmasıyla özeliklerin daha da iyileştiği görülmüştür. Özellikle kitosanın antimikrobiyal, antifungal, antitümör ve antibakteriyel özeliklerinde artma gözlenmiştir (Qi ve ark., 2004a).

Çizelge 1.3. Kitosanın bazı fiziksel özelikleri

Özellik	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-Beyaz
Çözünürlük (suda)	pH<6.5

1.3.2. Kitosanın kullanım alanları

1990'ların başına kadar endüstride kitosan kullanımı, bitkilerin büyümesi ve su arıtımı gibi alanlarla sınırlı kalmışken, ilerleyen yıllarda kitosan üzerine yapılan çalışmaların artması ve sonuç olarak kitosanın sahip olduğu yenilenebilirlik, toksik olmama, biyobozunurluk, biyouyumluluk, antibakteriyel, antimikrobiyel, antitümör etki vs. gibi çok önemli özeliklerinin keşfedilmesi ile kitosan birçok alanda umut vaat eden bir polimer haline gelmiştir. Kitosanın kullanıldığı endüstriyel alanlar ve bu alanlardaki bazı uygulamaları Çizelge 1.4'de verilmiştir. Yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar, katyonik polimer olma avantajı ve nanoboyutta kitosan parçacıklarının hazırlanabilmesi özellikle; biyomedikal, kozmetik, gıda, farmasötik sektöründe oldukça ilgi uyandırmıştır.

Bu kullanım alanlarından arıtma işlemlerinde kitosanın şelatlaşma özeliğinden yararlanılır. Kitosan metal iyonları ile şelatlaşarak bu iyonların atık sulardan veya kirli akıntılardan uzaklaşmasını sağlar. Yine şelatlaşma özeliğinden yararlanarak besin işleme proseslerinden salınan atık sularda bulunan asılı haldeki boyar madde, aminoasit, protein, organik madde vs. gibi maddeler geri kazanılabilir. Kitosan kullanımı ile zaman tasarrufu ve yüksek geri kazanım sağlanabilmektedir. Kitosanın yapısında bulunan amino ve karboksilik grupları, atık nükleer sulardan uranyumun adsorplanması amacıyla da kullanılmaktadır. Kitosanın adsorplama kapasitesi parçacık boyutunun küçülmesi ile artmaktadır.

Çizelge 1.4. Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları (http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-11102004-134343/unrestricted/Fernandez-Kim_thesis.pdf)

Endüstriyel Alan	**Uygulama**
Atık Su İyileştirme	-Metal iyonların uzaklaştırılması -Protein, boya, aminoasit, organik bileşikler tutulması
Su Arıtma	-Gıda prosesleri -Meşrubat/içme suyu
Çevresel Temizleme	Radyoaktif atıkların uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama -Gübre -Kontrollü toprak kimyasalı salınım -Böcek öldürücüler -Parazit öldürücüler
Kağıt-Kağıt Hamuru	-Yüzey iyileştirme -Fotoğrafik kağıt -Kaplama ve fiber
Gıda Endüstrisi	-Besleyici ilaçlar -Boyar maddelerin uzaklaştırılması -İçeceklerin temizlenmesi -Besin koruması -Renk dengesi -Besin dengesi -Yiyecek katkısı -Besin zar dokusu yapısı
Biyoteknoloji	-Enzimin immobilizasyonu -Protein ayrılması -Hücre geri kazanımı -Kromatografi -Hücre immobilizasyonu
Membran	-Geçirgenlik kontrolü -Ters osmoz
Ürün Ayırımı ve Geri Kazanımı	-Membran ayrımı -Koagülasyon -Kromatografik kolonlar -Kapsülleme adsorbentleri
Biyomedikal	-Yara iyileştirici -Antikanser tedavi uygulamaları -Kemik iyileştirici -Cerrahi dikişler -Diş uygulamaları -İlaç salınım sistemleri -Göziçi ve kontakt lensler -Pıhtılaşma etkeni -Ezcacılık

Kitosanın kozmetik alanında kullanımı özellikle saç bakımı konusundaki çalışmalar artmıştır. Bu alanda kitosanın film oluşturabilme özeliğinden yararlanılır. Kitosan proteinlerle kolayca film oluşturabildiği için saç köklerinin ihtiyaç duyduğu protein ve vitaminler film halinde hazırlanır. Benzer şekilde saç şekillendirici, cilt bakımı uygulamaları vs. gibi diğer kozmetik uygulamalara da sahiptir.

Hücre ve enzim tutuklanması işlemlerinde kitosan destek doku görevi görüp tutuklama matrisidir. Kitosan destek doku olarak kullanılarak enzim ve hücrelerin yüksek geri kazanımı ve daha fazla kullanımı sağlanır.

Kitosanın yara iyileştirici özeliği de vardır. Negatif yüklü heparin ile kararlı bir bileşik oluşturur; boncuk, jel, film ve fiber şeklinde hazırlanır. Bu özelikten yararlanarak iyonik bağlı kitosan-heparin bileşiğini içeren sargı bezi veya yara bandı gibi ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Bu ürünlerin kullanımı ile yara iyileşmesi sırasında epitel dokunun tekrar oluşum evresi hızlandırılmış olur.

Gıda endüstrisinde kitin ve türevleri; besleme, tedavi etme ve besinler için kaplama amacıyla kullanılır. Gıda endüstrisinde kullanım için kitosan da istenen özellikler; antimikrobiyal etki, antifungal etki, antioksidan etki, film oluşturma özeliği, su bağlama kapasitesi, yağ bağlama kapasitesidir.

Kaplama uygulamalarında yine film oluşturma özeliğinden faydalanılır. Oluşan filmler hücre dışı solunumu yavaşlatır ve besinlerin raf ömrünü uzatır. Kitosan, kilo kontrolü amacıyla diyet haplarında kullanılır ve yağ tutma kapasitesinden yararlanılır. Glukomannan ile birleştirilerek karaciğerden kolestrol uzaklaştırma işleminde de kullanımı vardır. Kitosan kırmızı kan hücrelerinin pıhtılaşmaya başlamalarını sağlar. Yağları ve kolestrolü bağlayarak bunların kan dolaşımında absorbe olmalarını engeller. Dişçilikte yan ürün oluşumunu engellemek amacıyla kullanılır. Herhangi bir alerjik tepkime vermez ve enfeksiyon gözlenmez.

Kitosanın biyomedikal alanda; yapay deri, gen tedavisi için ligand, morfin ve aşılar için ilaç salım aracı, lipit ve kolesterol tutucu araç, ayırma kolonlarında kitin boncukları yapay böbrek membranı, antitümör ilaç salım aracı, kemik hasarlarının tamiri gibi kullanımları bulunmaktadır (Gökçe, 2008).

1.3.3. Çapraz bağlı kitosan

Kitosanın kimyasal modifikasyonu iki amaç için yapılabilir; asidik çözeltilerde metal absorpsiyonu veya metal desorpsiyonu gerçekleştirildiği zaman polimerin çözünmesini engellemek, metal absorpsiyon özelliklerini artırmaktır (absorpsiyon kapasitesinin artması veya absorpsiyon seçiciliğinin artması).

Çapraz bağlama işlemi kitosanın glutaraldehit, 1,1,3,3-tetrametoksipropan, oksitlenmiş β-siklodekstrin (β-siklodekstrin polialdehit), etilenglikoldiglisidileter,

epiklorhidrin, gliserolpoliglisidileter veya hekzametilendiizosiyanat gibi farklı çapraz bağlama ajanları (bi-fonksiyonel reaktifler) ile reaksiyonundan uygulanabilir. Ayrıca reaksiyon verebilen başka bir deyişle Schiff baz reaksiyonu vasıtasıyla bir amin fonksiyonuna aşılama için eter grubunun açılmasıyla mono-fonksiyonel reaktifler (epiklorhidrin) kullanma imkanı vardır, aynı zamanda klorür grubu daha sonra diğer fonksiyonel gruplarla veya diğer aminlerle etkileşir. Tri-polifosfat da olası bir çaprazbağlama ajanı olarak seçilmektedir, bu koagülasyon ve nötralizasyon etkisiyle kitosan jel boncuklarının hazırlanması için kullanılabilir. Çapraz bağlama metal tutma etkinliğinde ve absorpsiyon kapasitelerinde, özellikle amin gruplarını içeren kimyasal reaksiyonlar olması durumunda önemli bir düşüşe neden olabilir. Örneğin, kitosanın amin gruplarının glutaraldehit ile reaksiyonu imin fonksiyonlarının (sonunda sodyumborhidrür kullanarak hidrojenlenebilen) oluşmasına neden olur. Reaksiyon sonucunda amin gruplarının sayısında düşüş olur, bunun sonucunda da absorpsiyon kapasitesinde, özellikle şelatlaşma mekanizması vasıtası ile sorblanan metal iyonlarının olması da bir düşüşe neden olur. Glutaraldehit ile kimyasal çapraz bağlamanın bu kısıtlayıcı etkisi önemli derecede, uygulanan işlemlere bağlıdır. Bir araştırmada heterojen ve homojen çapraz bağlama vasıtasıyla hazırlanan sorbentler için glutaraldehit çaprazbağlamasının bakır absorpsiyonu üzerindeki etkileri tartışılmıştır (Kurita ve ark., 2001). İlk durumda, kitosan (katı halde) glutaraldehit çözeltisi ile karıştırılırken, son durumda kitosan asetik asitte çözüldükten sonra glutaraldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bakır ve civa absorpsiyonu için çapraz bağlama moduna bağlı olan (suda çözünebilir veya katı haldeki kitosan) optimum aldehit/amin oranı bulunmuştur. Metal iyon adsopsiyonundaki ilk artış şişme kapasitesinde büyük düşme olmaksızın sıkışık biçimde istiflenmiş zincir düzeninin oluşumunu engelleyen çökeleklerdeki düşük çaprazbağlama seviyelerine bağlanabilir. Daha geniş üç boyutlu ağ ve ayrıca artan glutaraldehit içeriği ile daha hidrofobik karakter kazanmasından dolayı, yüksek çaprazbağlama seviyelerinde çökelekler daha düşük şişme kapasitesine sahiptir. Bir başka deyişle, bir iyon değişim mekanizması metal tutumu ile ilgili olduğu zaman, çaprazbağlama metal absorpsiyon kapasiteleri üzerinde önemli derecede düşük etkiye sahiptir.

Çapraz bağlanma reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çapraz bağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çapraz bağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çapraz bağlanma reaksiyonu o

kadar hızlı olur. Çapraz bağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir (Gonçalvez, 2005).

1.4. Polimer

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanımına uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri, fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce ve binlerce monomer bulunabilir. Monomerlerin birleşmesiyle oluşan polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine polimer zinciri ya da makromolekül adlandırmaları da kullanılır. Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir. Polimer ana zincirindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır.

Polimerler, kaynaklarına göre doğal ve sentetik polimerler, ana zinciri oluşturan atomların türüne göre organik ve anorganik polimerler, sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre basamaklı ve katılma polimerleri, ısı karşısındaki davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler, zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler seklinde kendi içlerinde değişik açılardan gruplandırabilirler. Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10000-20000'den küçük olan polimerlere oligomer, daha büyük mol kütlelilere yüksek polimer denir. Polimerlerin sentezi sırasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer için de aynı durum geçerlidir. Bu nedenle polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır (Saçak, 2002).

1.4.1. Kopolimerleşme ve terpolimerleşme

Bir polimer örneği genel olarak çok sayıda birbirinden değişik kimyasal tepkimenin aynı anda oluşması sonunda sentezlenir. Bu kimyasal tepkimelerin tümü bır arada polimerleşme olarak adlandırılır. Polimerleri oluşturan monomer birimlerinin polimerleşmesi için belirli özelliklere sahip olması gerekir. Bunların en önemlisi monomerin fonksiyonelliğidir. Fonksiyonellik genel olarak monomerlerin polimerleşme tepkimesine girmesini sağlayan aktif merkezlerin sayısıdır. Bir monomerin polimerleşmesi için fonksiyonelliğin iki ya da daha fazla olması gereklidir.

Polimerleşmenin başlayıp yürüdüğü aktif merkez türlerine göre polimerleşme zincir polimerleşmesi, basamaklı polimerleşme ve halka açılması polimerleşmesi vb şeklinde sınıflandırılabilir. Genel anlamda birden fazla monomer (tekrarlanan) birim içeren polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler sınıfına dahil olan terpolimerler ise üç farklı monomerden oluşur.

Kopolimerler; blok, alternatif ve rastgele kopolimer yapısında olabilirler. Kopolimerleşme veya terpolimerleşme ucuz ve nispeten kolay bir yolla bolca üretilen bir polimerin belli bir kullanım yeri için yetersiz olan özellik veya özelliklerini iyileştirmek amacıyla polimerlere uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemlerindendir. Bu yüzden kopolimerlerin uygulama alanları oldukça geniştir.

Kopolimerleşme yoluyla elde edilen polimerlerde aranan özelliklerin başlıcaları; ısıya karşı dayanıklılık, esneklik, saydamlık, çözücülere dayanıklılık gibi temel özelliklerdir. Bu özellikleri ancak, tepkimeye sokulan iki bileşenin uygun biçiminde seçilmesiyle sağlanır. Öte yandan vulkanize edilebilme, boyanabilme, akışkanlık özelliklerinin değiştirilmesi, iyon değiştirici özellikler vb. gibi oldukça özel davranışların önem kazandığı durumlarda kopolimere sokulan üçüncü monomerden yararlanılır. Sonyıllarda çeşitli monomerler kullanılarak birçok terpolimer sistemleri elde edilmiştir (Baysal, 1994).

Özellikle yük transfer kompleskleri (elektron alıcı-elektron verici) üzerinde oluşan terpolimerlere son yıllarda sıklıkla rastlanmaktadır. Elektron alıcı bir radikal ile elektron verici bir monomerin ya da elektron verici bir radikal ile elektron alıcı bir monomer arasındaki karşılıklı etkileşmeler radikal-monomer tepkimesinin aktivasyon enerjisini azaltıcı yönde işlemesi ile açıklanmıştır (Baysal, 1994). Bu tür kopolimer veya terpolimer sistemlerde yaygın olarak kullanılan komplekleştirici maleik anhidrittir (Ekberov ve ark., 1994).

1.4.2. Akrilamid

Renksiz ve kokusuz bir madde olan akrilamid (AAm), oda sıcaklığında kristal yapıdadır. Su, metanol, etanol, dimetil eter ve aseton içerisinde çözünebilirken benzende ve heptanda çözünmez. Akrilamid, poliakrilamid sentezinde kullanılan monomerdir. Monomeri UV ışığı altında anında polimerleşir. Katı AAm oda sıcaklığında kararlı haldeyken, eridiğinde veya yükseltgen ajanlarla etkileştirildiğinde şiddetle polimerleşir. Ayrıştırmak için ısıtıldığı zaman, zehirli bir gaz, keskin bir duman ve çeşitli NO gazları yayar. Eğer yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa patlayabilir (http://www.nsc.org/ehc/chemical/Acrylami.htm, 2006). AAm'in kimyasal yapısı ve bazı özellikleri Çizelge 1.5'de sunulmuştur.

Çizelge 1.5. AAm in kimyasal yapısı ve bazı özellikleri

Kimyasal yapısı	$CH_2 = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2$
Molekül ağırlığı (g/mol)	71,1
Erime noktası (°C)	85,0
Yoğunluk (g/mL) (25°C)	1,13
Normal kaynama noktası (°C)	125,0
Sudaki çözünürlüğü (g/100mL)	216,0

Kâğıt, boya, kozmetik ürünleri akrilamidin sıkça kullanıldığı alanlar arasındadır. Akrilamid içme suyunun arıtılmasında, kirli suyun temizlenmesinde kullanılmaktadır (Ortega ve ark, 2008; Mohamed ve ark., 2009; Saulo, 2003). Banyo üretiminde, yapıştırıcılarda ve tekstil sanayisinde atık arıtma işlemlerinde, cevher işlemede, çeşitli reaksiyonlarda çapraz bağlayıcı olarak kullanılır (Hawley, 1977). Çeşitli polimerlerin modifikasyonlarında aşı kopolimer olarak yer almaktadır (Şanlı ve Pulat, 1993; Ghosh ve ark., 1995). Ayrıca kontrollü ilaç salım sistemlerinde çok geniş bir uygulama alanına sahiptir (Lim ve ark., 1997).

Akrilamid kopolimerleri endüstride özellikle kirli suların arıtımında son derece geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Ortega ve ark., 2008). Bu nedenle son yıllarda metal-kompleksi oluşturabilecek fonksiyonel grup içeren çok sayıda kopolimerlerin sentezi literatüre geçmiştir. Bu çalışmaların bir kısmında kopolimerlerin sahip oldukları fonksiyonel gruplar yardımıyla kompleks oluşturma veya iyon değiştirme özellikleri

incelenmiştir (Mohamed ve ark., 2009). Bu tip kopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çeşitli membran uygulamalarında ve immobilizatör malzeme olarak biosensörlerde kullanımları da söz konusudur (Wang ve ark., 2007; Ngounou ve ark., 2007).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Biyopolimerlerin birçok alanda kullanımlarının yanı sıra atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır. Ağır metal iyonları genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevreyi kirletici unsurlardır. Bunların ortamdan uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan reçine polistiren temelli sülfonik asit reçinesidir. Bu reçinelerin sodyum tuzu, evlerde ve endüstriyel su yumuşatma sistemlerinde demir, mangan, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların uzaklaştırılmasında kullanılır. Sülfonik asit reçinesi katyonların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, farklı metal katyonları için seçici değildir. Bu yüzden bu reçine, metal iyonları içeren bir karışımdan seçici olarak bir metalin ayrılmasında kullanılamaz (Akkaya, 2005). Biyopolimerler düşük derişimlerdeki (ppm veya ppb seviyesinde) ağır metallerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların bir grubudur. Bu adsorbanların seçiciliği ve verimliliği iyon değişim mekanizmalarına ve şelasyona bağlıdır (Crini ve ark., 1997). Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesini başlıca sebebidir (Monterio ve Airoldi, 1999). Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukoaminde yer alan amino grubu, III. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir;

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilik özelliği vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.
- Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenmelere izin verecek özelliktedir (Inoue ve ark., 1999).

Bazı çalışmalarda kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği bildirilmiştir (Guibal ve ark., 1995).

Su arıtımında koagülasyon-flokülasyon-çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişim ve membran yöntemleri veya bu yöntemlerin kombinasyonu kullanılmış olup en etkin

yöntemlerden birisi adsorpsiyon yöntemi olarak belirtilmektedir (Banerjee ve ark., 2003). Adsorpsiyon prosesi, genelde çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanmasıdır. Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri, geleneksel su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho ve Mckay, 1999; Dakıky ve ark., 2002). Ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klasik arıtma tekniği, metal iyonunun kimyasal olarak çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılması esasına dayanır. Mikrokapsülleme, bir katı partikülün, sıvı damlasının veya gaz kabarcığının bir film tabaka oluşturacak maddeyle kaplanmasıdır (Ghosh, 2006; Çimen, 2007). Mikrokapsül, polimerik bir duvar ve bu duvar içerisinde hapsedilmiş sıvı maddesinden oluşur. Kapsül duvarı içindeki sıvıya inert olan maddedir. Mikrokapsüllerin boyutları 1-1000 mm arasındadır (Övez ve Yüksel, 2002). Mikrokapsüller maddelerin mikroskobik seviyede depolanmasını sağlar. Ancak, mikrokapsüllerin şekli, yapısı ve büyüklüğü üretim yöntemlerine ve içerdiği materyallere bağlıdır (Estevınho ve ark., 2013).

Çağımızın en önemli gelişen bilimi olan nanoteknolojide ve nanotıp teknolojisinde önemli bir yere sahip olan mikrokapsüller pek çok alanda gelişme kaydederek modern çağın aranılan çözüm yöntemi haline gelmiştir. Mikrokapsüllerden, çözelti veya süspansiyon halindeki enzim veya proteinlerden başka, hücre özütleri, bakteriler, radyoaktif işaretli veya manyetik özellikte maddeler, kofaktörleri de içeren karmaşık enzim sistemleri, kontrollü ilaç salınım sistemleri, adsorban granülleri de tutuklama konusunda kullanılmışlardır (Estevınho ve ark., 2013). Kapsüllemede kullanılan zarlar, sentetik veya biyolojik olabilir (de Azeredo, 2005). Sentetik zarlar; selüloz nitrat, selüloz asetat, naylon, poliüretan olabilir. Biyolojik zarlar canlı sistemde parçalanabilen protein, lipoprotein, lipit, poliakrilik asit, alginik asit gibi maddelerden oluşabilir. Kapsülleme ajanı olarak bazı karbonhidratlar (nişasta, malt şekeri, dekstroz vb), gumlar (arabik gum, akakia gum, alginate, karrageenans vb), proteinler (süt, jelatin vb) (Aghbashlo ve ark., 2012) ve kitosan (Gharsallaouı ve ark., 2007; Gouın, 2004) en sık kullanılandır.

Kitosanın biyouyumlu ve biyobozunur olması, toksik olmamasının yanısıra mükemmel adsorpsiyon özelliği (Muzzarellı ve ark., 2012) yaşamın birçok alanında kitosanı aranan bir biyopolimer haline getirmiştir (Khor ve Lim, 2003; Shahıdı ve Abuzaytoun, 2005). Kitin ve dolayısıyla kitosan yenilenebilir doğal kaynaklar arasındadır ve günümüzde ecza sanayiinde (Aranaz ve ark., 2009), kozmetik ve

biyomedikal ürünlerde (Ong ve ark., 2008), biyoteknolojide, ziraatte (Cota-arrıola ve ark., 2013) ve gıda endüstrisinin (Shahıdı ve ark., 1999) birçok alanında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, su arıtımında, kağıt (Allan ve ark., 1972) ve tekstil endüstrisinde (Park ve Kim., 2010) yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu kullanım alanları göz önüne alındığında, söz edilen alanlardaki artan ve çeşitlenen ihtiyaçlara cevap verebilecek özelliklere sahip materyallerin araştırılması ve etkin bir şekilde kullanılmalarının sağlanması önemlidir. Bu noktada biyopolimerler eşsiz özelikleriyle diğer sentetik alternatifleri arasından öne çıkmaktadır.

Kitin ve kitosan bu farklı alanlardaki ihtiyaca cevap verecek hem niteliğe hem de endüstriyel kullanım alt yapısına sahiptir (Kumar, 2000; Wu ve ark., 2010; Ngah ve ark., 2011). Kitosan, su arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır (Hu ve ark., 2013). Su arıtım tesislerinde kitosan; yağ (Ahmad ve ark., 2005) ve ağır metallerin (Ngah ve ark., 2011) giderilmesinde ayrıca flokülasyon ve koagülasyon ajanı (Chı ve Cheng, 2006, Zemmourıa ve ark., 2013), olarak da kullanılmaktadır. Kitosan; atık sulardan anyonik (direkt, asit ve reaktif), katyonik (bazik) ve non-iyonik (dispers) boya türlerinin giderilmesinde sıklıkla kullanılan etkili bir biyosorbenttir (Kumar ve ark., 1998; Crını ve Badot, 2008; Peng ve ark., 2013; Dotto ve ark., 2013). Bazik karakterinden dolayı katyonik türlere nispeten ilgisi az olmasına karşın özellikle düşük pH'larda polimer zinciri üzerindeki serbest amin gruplarının protonlanmasıyla anyonik türlere karşı olan ilgisi yüksektir (Kumar, 2000). Kitosan, üzerindeki serbest amin grupları sayesinde pozitif yüke sahiptir ve negatif yüklü yüzeylerle elektrostatik olarak etkileşir. Ayrıca hem serbest amin grupları hem de hidroksil grupları metal kompleksleri için koordinasyon bölgesi sağlar (Wu ve ark., 2010). Kitosanın metal iyonlarıyla şelat oluşturma yeteneği, ağır metal gideriminde kitosanı ilgi odağı haline getirmiştir (Wu ve ark, 2010). Metal uzaklaştırılmasında veya geri kazanım çalışmalarında; kitosan, doğrudan (Paulıno ve ark., 2007; Sankararamakrıshnan ve ark., 2007) çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek (Justı ve ark., 2005; Sankararamakrıshnan ve ark., 2006; Vıjaya ve ark., 2008; Vıtalı ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011) bunun yanı sıra, killerle (Fan ve ark., 2006; Veera ve ark., 2008; Kalyanı ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009; Futalan ve ark., 2011; Peng ve ark., 2013), doğal/biyo materyallerle (Ma ve ark., 2009; Qu ve ark., 2009; Srınıvasa ve ark., 2009; Sun ve ark., 2009; Lıu ve ark., 2011a; Yu ve ark., 2013), manyetitle (Tran ve ark., 2010), kum (Wan ve ark., 2010) ve sentetik polimerlerle (Akkaya ve Ulusoy, 2008; Kumar ve ark., 2009; Srınıvasa ve ark., 2009; Lı ve ark., 2011; Janakı ve ark., 2012) beraber kompozit halinde kullanılmıştır.

Kitosan kompozitlerle ağır metal adsorpsiyonunun yanı sıra birçok farklı boya (Auta ve Hameed, 2013) ve organik türlerinin de sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır (Ngah ve ark ., 2011; Wılson ve ark., 2013). Bu kompozitlerde genelde kaolin (Zhu ve ark., 2010), bentonit (Ngah ve ark., 2010), aktif kil (Chang ve Juang, 2004) ve montmorillonit (Wang ve Wang, 2007) gibi kil türleri kullanılmıştır.

Kitosanın polimerik malzemelerle beraber kullanımında, genelde 3 metot kullanılmıştır. İlki; polimerin doğrudan kitosanla beraber kullanılması ve fiziksel olarak tutuklanmasıdır (Won ve ark., 2009; Tran ve ark., 2013). İkincisi; sentetik monomerin polimerleşmesiyle kitosanın polimerik zincirler arasında tutuklanmasıyla oluşan semi-IPN'lerdir (IPN-interpenetrating polymer network). Polimer alaşımlar olarak nitelendirilebilecek bu polimerlerle; kontrollü salınım için mikroküreler (Rokhade ve ark., 2007), sulu çözeltilerden metal (Akkaya ve Ulusoy, 2008; Wang ve ark., 2013) ve boya (Zhao ve ark., 2012) sorpsiyonu için absorbanlar, biyouyumlu jel matriksler ve pH duyarlı semi-IPN mikro küreler (Babu ve ark., 2008) hazırlanmıştır. Son olarak, sentetik monomerin polimerleşmesini takiben kitosanın çapraz bağlayıcıyla bağlanmasıyla elde edilen full-IPN'lerdir. Bu polimerlerle; pH ve sıcaklık duyarlı aşı polimerler (Don ve Chen, 2005), sensörler (Kestwal ve ark., 2011), boyar maddelerin uzaklaştırılması için sorbentler (Dragan ve ark., 2012a; 2012b), membranlar (Chen ve ark, 2007), hidrojeller (Yın ve ark., 2007) ve kontrollü ilaç salınımı için jel matriksler (Agnıhotrı ve Aminabhavi, 2006) üretilmiştir. İfade edilen kullanım alanlarında ve çalışmalarda, kitosan; membran (Bayramoglu ve ark., 2007), film (Sharmın ve ark., 2012; Dotto ve ark., 2013), fiber (Pıllaı ve ark., 2009), nanopartikül (Lıu ve ark., 2012; Weı ve ark., 2012) hidrojel (Pal ve ark., 2013), reçine (Atıa, 2005; Abou el-reash ve ark., 2011), nano/mikroküreler (Chen ve ark., 2008) veya kapsüller (Kumar ve ark., 2004; Ma ve ark., 2009) halinde kullanılmıştır.

Orjinal formunda kitosan nispeten zayıf bir bazdır (pKa ~6.2) ve pH< 6.0'nın altında asidik ortamlarda çözünür. Metal adsorpsiyonun genelde asidik çözeltilerde gerçekleştirildiği göz önüne alındığında, bu bir sınırlılıktır. Fakat kitosanın çapraz bağlamayla modifiye edilmesi bu sınırlılığı ortadan kaldırır (Guıbal ve ark., 1995; Pıron ve ark., 1997; Anırudhan ve Rijith, 2009). Literatürde ham kitosanın metal tutum kapasitesini arttırmaya yönelik birçok çalışma mevcuttur. Bu amaçla kitosanın ana zincirinin üzerine farklı grupların aşılanmasıyla elde edilmiş çok sayıda kitosan türevi sentezlenmiştir (Baba ve ark., 1994; Justı ve ark., 2005; Boddu ve ark., 2008). Kitosanı; zenginleştirme, giderim veya tayin amacıyla belli tür anyona (Chassary ve ark., 2004;

Öztürk ve ark., 2008; Mıller ve Zimmerman, 2010; Lıu ve ark., 2011b) katyona (Kannamba ve ark., 2010; Lıu ve ark., 2010; Sabarudın ve ark., 2011) veya organik türe (Xu ve ark., 2013) karşı seçici hale getirmek için de çeşitli modifikasyon yöntemleriyle farklı kitosan türevleri sentezlenmiştir.

Becker ve ark. (2000), tarafından sulu asidik çözeltide çözünmeyen adsorbanlar oluşturmak için kitosan kürecikleri dialdehit ve tetrakarboksilik asit ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanan kitosan kürecikleri kimyasal olarak modifiye edilmiş ve metal iyonlarının adsorplama kapasitesi ve seçiciliği arttırılmıştır. Ni, Zn ve Cd iyonlarının pH 6'da sulu nitrat, klorür ve sülfat tuzlan içeren çözeltilerde adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Hazırlanan 6 kitosan türevinin 4'ü sülfat çözeltisinde nitrat veya klorür çözeltilerininkinden daha fazla metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuş, fakat metal iyonlarını bağlamada seçicilikten düşmüştür.

Schmuhl ve ark. (2001), sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cr(VI) adsorbent olarak kitosanın tutma yeteneği çalışılmıştır. Deneylerde batch metodu kullanılmış, Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir. Cr(VI) tutulumunda kitosanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78 mg/g ve çapraz bağlı kitosanın adsorpsiyon kapasitesi 50 mg/g'dır. Cu uzaklaştırmak için Freundlich izotermi uygun bulunmuştur. Cr(VI) uzaklaştırması pH 5 te en yüksektir. Ama Cu(II) da pH'ın geniş bir etkisi yoktur. Sonuçlardan anlaşılıyor ki ağır metal adsorpsiyonunda kitosan kullanılabilir bulunmuştur.

Rojas ve ark. (2005), kromun çapraz bağlı kitosan üzerine adsorpsiyonunu, pH etkisini, parçacık boyutunu, adsorban ağırlığını, derişim ve metalin oksidasyon halini incelemişlerdir. Çözeltideki krom değişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ve kalorimetrik yöntem tarafından difenilkarbazitle belirlenmiştir. Adsorpsiyonun en uygun pH değeri 4,0'dır ve krom (VI) pH < 3,0 aralığında kısmen indirgenmiştir. Sorpsiyon sonuçları hem Langmuir, hem de Freundlich izotermleriyle uyuşmaktadır.

Akkaya (2005), adsorban olarak kullanılan ve bir hidrojel olan poliakrilamit (PAA) ile kitosandan (Ch) oluşan kompozitin (PAA-Ch) hazırlamışlar ve bu yapının adsorban özelliklerinin araştırılması üzerine bir çalışma yapmıştır. Ch ve PAA-Ch'nin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektrumları alınarak yapılmıştır.Bunların adsorplama özellikleri ise Pb^{+2},$Th^{+4,}$ UO_2^{+2} ve toryum içerikli florit mineralinden özütlenen bir çözeltiden doğal radyoaktif metal iyonlerının adsorpsiyon çalışmalrı ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. PAA-Ch ,Ch'nin bir polimer ile kompoziti olarak ilk kez bu incelemede

kullanılmıştır. PAA-Ch'nin çevre kirliliğine neden olan boya ve pestisit gibi organik kökenli diğer atıklar için de etkin bir adsorban olabileceği öngörülmektedir.

Başer (2007), çapraz bağlı kitosan ağ yapısı üzerine tarak tipi aşılanmış Poli(N,Ndimetilakrilamit) ve poli(akrilamit) hidrojelleri hazırlamış ve hazırlanan tarak tipi hidrojellerin biyomedikal uygulamalar için tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorplanan DNA'nın salımı incelenmiştir.

Bamgbose ve ark. (2010), sulu çözeltilerde demir ve kadmiyum iyonları uzaklaştırmak için, 25°C'de konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler çalışmışlardır. Deneyler batch metodu ile yapılmıştır. Sonuçlar metal iyonları adsorpsiyonu için kitosanın adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. FTIR çalışmasında kitosan ve metal kitosan komplekslerinin karakteristik pikleri incelenmiştir. Demir ve kadmiyum adsorpsiyon kinetiği tüm konsantrasyon değerleri Langmuir izotermi kullanıldığında tanımlanamamış fakat deneysel veriler Freundlich izotermi için uygun bulunmuştur.

Başak (2011), kitosan ve modifiye kitosan boncuklar üzerine kovalent bağlama yöntemiyle katalaz enziminin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kitosan ve modifiye kitosan boncuklar üzerine katalaz enziminin immobilizasyonunun gerçekleştirileceği optimum koşulları belirlemek için; farklı glutaraldehit konsantrasyonlarında, çapraz bağlama sürelerinde ve immobilizasyon sürelerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan immobilize katalazın maksimum aktivite gösterdiği glutaraldehit konsantrasyonu, çapraz bağlama süresi ve immobilizasyon süresi seçilerek bu koşullar ile immobilizasyon gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanılmış ve uygun glutaraldehit konsantrasyonu kitosan, kitosan-kil ve magnetik Fe_3O_4 modifiye kitosan boncuklar için %3 bulunurken lizin modifiye kitosan boncuklar için %2 olarak belirlenmiştir. Farklı taşıyıcılar üzerine immobilize edilen katalazın tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için aynı boncuklarda 100 defa tekrarlanan aktivite ölçümleri sonucunda hala aktivite gösterebildikleri tespit edilmiştir.

Çetinus ve ark. (2003), katalazı çapraz bağlı kitosan boncuklar içine immobilize etmişler ve optimum glutaraldehit konsantrasyonunu % 0.05 olarak belirtmişlerdir. Tükel ve Alptekin (2004), magnezyum silikat üzerine katalaz immobilizasyonu çalışmalarında % 2.5'luk glutaraldehit kullanmışlardır. Yi ve arkadaşları (2009), amino asit modifiye kitosan boncuklar üzerine lipazı immobilize etmişler ve optimum glutaraldehit konsantrasyonunu % 2.5 olarak saptamışlardır.

Yıldız (2008)'de yaptığı tez çalışmasında, reaktif azo boyanın kitosan ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Giderim işlemleri sırasında kitosan miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, reaksiyon hızı ve pH'ın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Reaktif azo boyanın kitosan ile gideriminde optimum pH 7 ve kitosan miktari 0.5 gr. olarak bulunmuştur. Deneysel ve matematiksel olarak hesaplamak için adsorpsiyon izotermleri uygulanmıştır (Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich İzotermleri). Elde edilen sonuçlar kullanılan izotermlerin lineer olduğunu göstermiştir. Araştırma sonucunda reaktif azo boya gideriminde adsorbent olarak kitosanın kullanılabileceği görülmüştür.

Sakkayawong ve ark. (2005), sentetik reaktif boya atıksuyunda kitosanla adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Kitosan asidik ve bazik koşullar altında, sentetik reaktif boya atıksuyundan (SRDW) rengi giderebilmiştir.

Chiou ve Ya-li (2002), kesikli bir sistemde reaktif boyanın (Reaktif Kırmızı 189) sulu çözeltilerden, çapraz bağlı kitosan yatakları üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

Başka bir çalışmada Kang ve ark. (1999), epiklorhidrin ile çapraz bağlı kitosan üzerine poliakrilonitrilin (PAN) bağlanmasıyla oluşturulan kitosan-PAN kopolimerindeki siyano grupları ile hidroksil amin arasındaki reaksiyon ile amidoksili kitosan-PAN kopolimerin hazırlanmış ve Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini incelenmiştir.

Tarım (2011)'de yapmış olduğu tez çalışmasında, kitosan ve modifiye kitosanlar sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanmıştır. Burada kullanılan modifiye kitosanlar, kitosan-HEMA ve kitosan-kil şeklindedir. Modifiye kitosan ve modifiye edilmemiş kitosanın krom iyonlarına karşı olan adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır. Batch metoduna göre yapılan bu tezde krom iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Modifiye kitosan ve modifiye edilmemiş kitosana ait adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç krom iyonu konsantrasyonları, sıcaklık, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri karşılaştırılmıştır. Termodinamik parametreler (ΔG, ΔH ve ΔS) hesaplanmış, adsorpsiyon kinetikleri çalışılmış ve mevcut sistem için 25 ºC de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermlerine uygulanabilirliği test edilmiştir.

Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda kitosan, kitosan-HEMA ve kitosan-kil kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyon sonuçları, kitosan-HEMA kompozitinin

adsorpsiyon kapasitesinin kitosan ve kitosan-kilin kapasitesinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kitosan ve kitosan-HEMA kompoziti için çizilen adsorpsiyon izotermlerinden, Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Kitosan-kil kompozitinin ise yapılan hesaplamalar sonucu Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	**Kullanım Amacı**
Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytik Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Elga	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Çalkalayıcı / Nüve EN 500 Model	Adsorbanların metal çözeltisi ile karıştırılması amacıyla kullanılmıştır.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) / ZEISS EVO-LS10 (ZEISS)	SEM ile mikrokapsüllerin yüzey yapıları görüntülenmiştir.
Infread Spektroskopi / Perkin Elmer 100 FT-IR, ATR	FT-IR ile mikrokapsüllerin yüzey yapıları belirlenmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Derecesi**
Kitosan	Aldrich	Orta molekül ağırlıklı ve %75-85 deasetillenmiş
Potasyum klorür (KCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%37
Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Merck	Pure
Nitrik Asit (HNO_3)	Merck	%65
Metanol(CH_3OH)	Merck	%99,8
Gluteraldehit	Merck	%25

3.2.Metal Çözeltisinin Hazırlanması

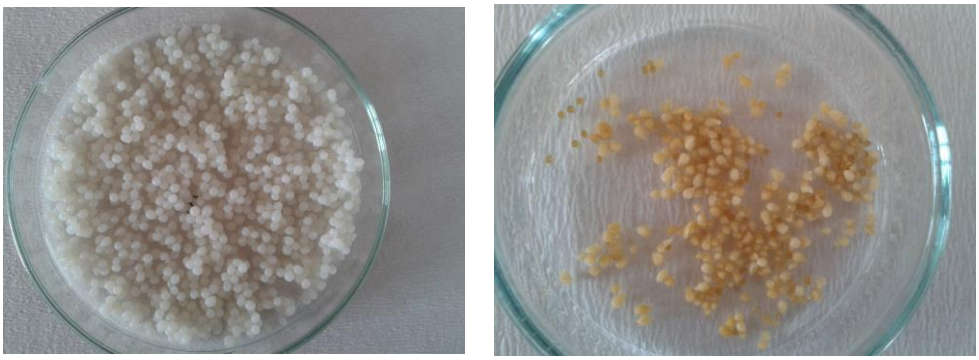
Adsorpsiyon denemelerinde kullanmak üzere metal iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda metal iyonu içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan stok Cu^{+2} çözeltilerin derişimi 100 mg L^{-1} olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu çözeltilerden seyreltilmiştir.

3.3. Kitosan ile Mikrokapsüllerin Hazırlanması

150 mL %2'lik Asetik asit çözeltisine, 3 g Kitosan ilave edilerek 1 gün boyunca karıştırılarak kitosan çözülür. Hazırlanan kitosan çözeltisine 1,5 gram polimer, ter(VP-MA-NTBA polimeri ve VP-ko-MA kopolimeri agat havanda öğütülerek ilave edilmiş ve 3 saat karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Bürete doldurulan kitosan polimer karışımı, karıştırılan koagülasyon çözeltisine (1litre için; 600 mL metanol, 400 mL su ve 120 g NaOH) damlatılarak mikrokapsüller hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Mikrokapsüller koagülasyon çözeltisinde içinde 1 gün bekletildikten sonra; ertesi gün mikrokapsüller nüce hunisinden süzülerek pH'sı nötral oluncaya kadar yıkanmıştır. Yıkanan mikrokapsüllere çapraz bağlamanın gerçekleşmesi için 90 mL metanol ve 0,9 mL gluteraldehit ilave edilerek, 6 saat boyunca 70°C'da geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 6 saat çapraz bağlanmaya bırakılan mikrokapsüller soğumaya bırakılmış, süzülerek saf suyla yıkanmıştır. Süzülen mikrokapsüller saat camın üzerinde kurumaya bırakılmıştır (Sargın ve ark., 2015) (Şekil 3.2).



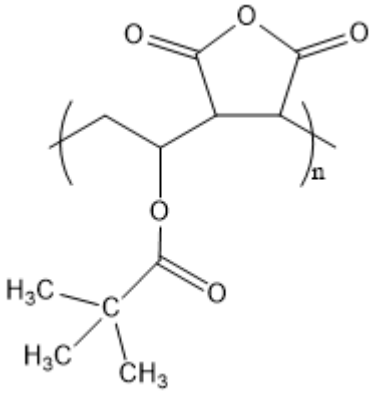
Şekil 3.1. Mikrokapsülleri hazırlama düzeneneği



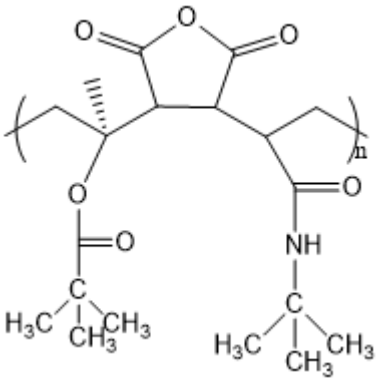
Şekil 3.2. Gluteraldehit çapraz bağlayıcı reaksiyonu ile hazırlanan mikrokapsüllerin ıslak (sol taraftaki resim) ve kuru (sağ taraftaki resim) halleri

Şekil 3.3-4'de mikrokapsül yapımında kullanılan VP-ko-MA kopolimeri ve ter-(VP-MA-NTBA) polimerin molekül yapıları verilmiştir.

Çizelge 3.3'de VP-ko-MA kopolimeri ve farklı mol sayılarından oluşan ter-(VP-MA-NTBA) polimerin kitosan ile oluşturduğu mikrokapsüller numaralandırılmıştır.



Şekil 3.3. Poli(VP-ko-MA) kopolimeri



Şekil 3.4. ter-(VP-MA-NTBA) polimeri

Çizelge 3.3. Mikrokapsüllerin numaralandırılması*

Blank	Chitosan (boş hali)	**4**	Chitosan VP(1)MA(2)NTBA(5)
1	Chitosan VP(1)MA(2)NTBA(0,5)	**5**	Chitosan VP(1) MA(2)
2	Chitosan VP(1)MA(2)NTBA(1)	**6**	Chitosan VP(1)MA(2)NTBA(3)
3	Chitosan VP(0,5)MA(2)NTBA(1)		

*Parentez içindeki sayılar farklı mol oranlarını belirtmektedir.

3.4. Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları için öncelikle batch metodu ile çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Adsorban miktarı, konsantrasyon, pH ve sıcaklık için optimum şartlar tespit edilmiştir. Cu(II) için metal çözeltisinin nitrat tuzlarından 100 mg L^{-1}'lık stok çözeltileri hazırlanmış, bu stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 mg L^{-1} olan çözeltiler hazırlanmıştır. 0,1 M NaOH ve HCl çözeltileri ile pH ayarlanmıştır.

3.4.1. Adsorban madde miktarı etkisi

0,0050; 0,0100; 0,0500; 0,1000 ve 0,1500 g olarak tartılan mikrokapsüller ayrı ayrı şişelenip 10 mg L^{-1} 25 mL metal çözeltisinden şişelere ilave edilerek 25 ^{o}C de inkübatörde 4 saat çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizleri Contra AA 300'de yapılmıştır. Mikrokapsüller tarafından tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta mikrokapsüllerle ilave edilen metal konsantrasyona eşit olup olmadığı kontrol edilmiştir.

3.4.2. Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; mikrokapsüller 0,10'ar gram tartılarak; 100 mg L^{-1} hazırlanan stok metal çözeltisinden, 2,5; 5; 7,5; 10 ve 12,5 mg L^{-1} konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, mikrokapsül tartılmış şişelere 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde 4 saat 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizleri Contra AA'da yapılmıştır. Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler, Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.4.3. pH etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla metal çözeltisinin pH'sı 2,00-5,00 aralığındaki 4 farklı pH değerine 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır ve denemeler yapılmıştır, (adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1},

karıştırma hızı: 200 rpm). pH'sı ayarlanan 25 mL'lik çözeltiler, 0,10 g mikrokapsül tartılmış şişelere ilave edilerek çalkalamalı inkübatörde 25 ºC' de 4 saat çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal miktarları, Contra AA 300'de yapılmıştır.

3.4.4. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum çalkalamalı inkübatörde 4 saat çalışılmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizler Contra AA 300'de yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

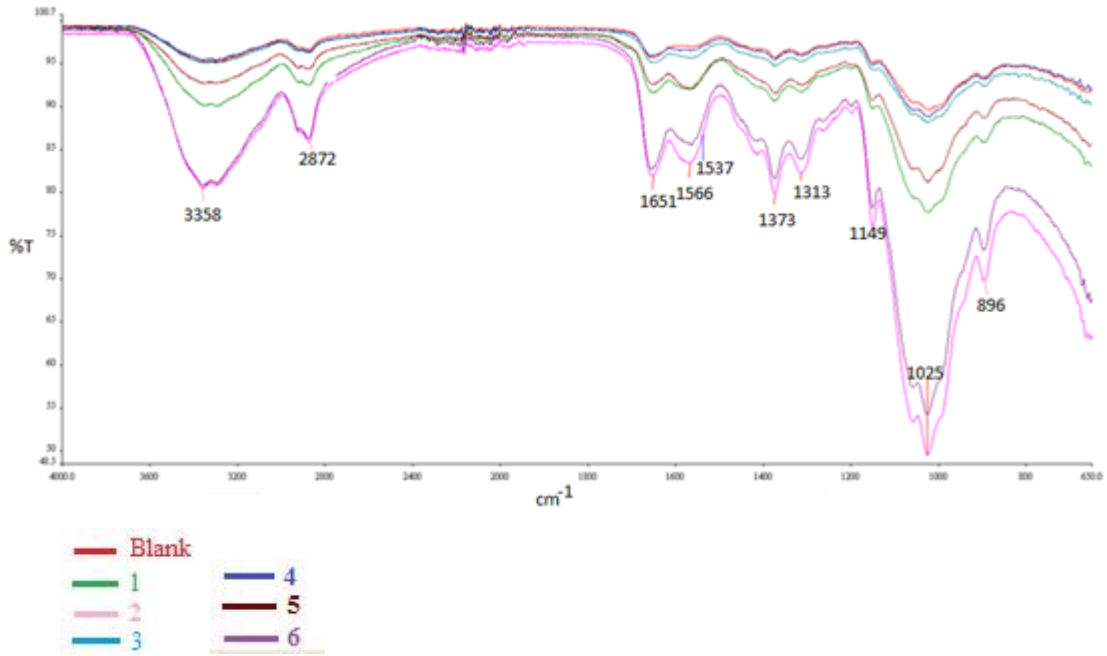
Bu çalışmada; batch metoduna göre sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Farklı mol oranlarında ter-(VP-MA-NTBA) (ter-(VinilPivalat-MaleikAnhidrit-N-ter-BütilAkrilAmid)) polimerinin ve VP-ko-MA (VinilPivalat-MaleikAnhidrit) kopolimerinin kitosan ile oluşturulan mikrokapsüller adsorban madde olarak kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin Cu(II) iyonu tutulumu adsorban madde miktarı, pH, konsantrasyon ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

4.1. Mikrokapsüllerin Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan mikrokapsüllerin yüzey karakterizasyonları FTIR, SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FT-IR (Infrared) spektrumu

Mikrokapsüllerin FT-IR spektrumları benzer yapılar içerdiği için benzer görünümlüdür.



Şekil 4.1. Hazırlanan mikrokapsüllere ait FT-IR spektrumları

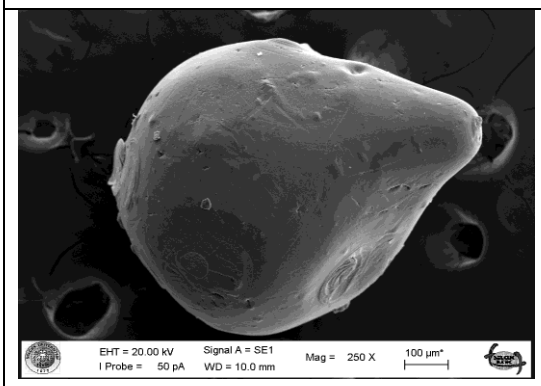
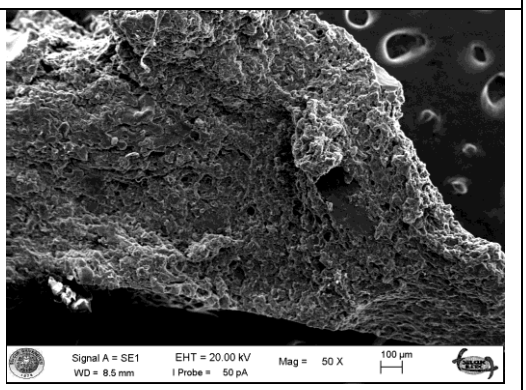
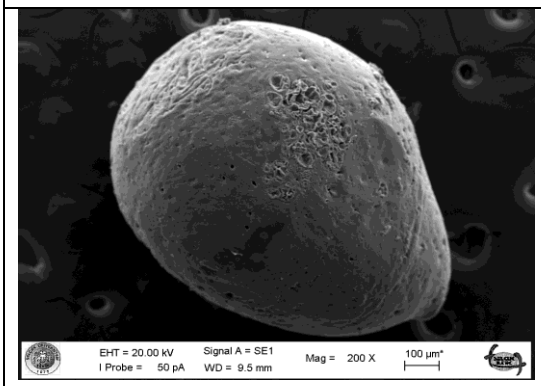
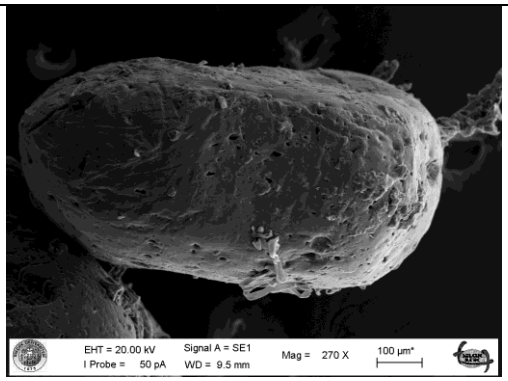
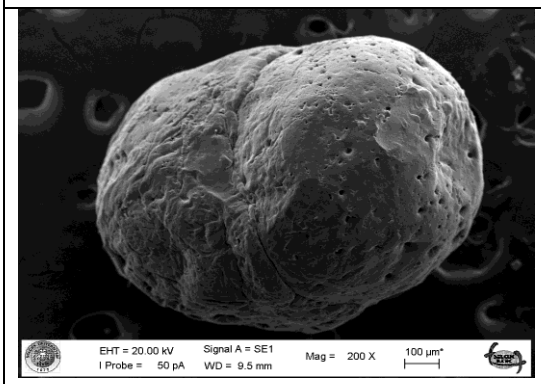
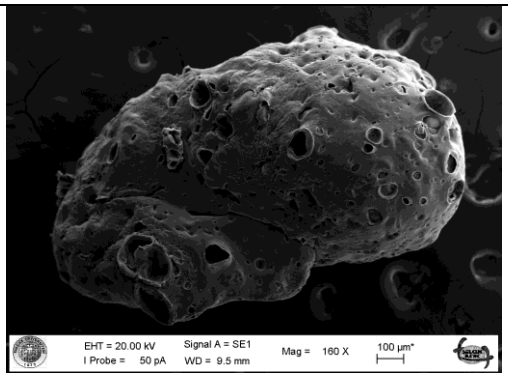
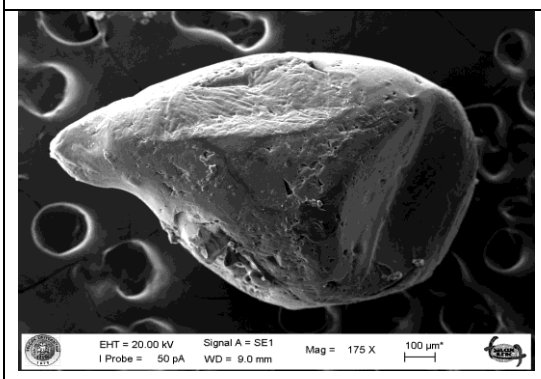
Literatüre göre Vinil Pivalat'a ait olan FT-IR spektrumda; 2976-2860 cm^{-1} aralığında (CH_3 ve CH_2 gruplarına ait C-H gerilmesi), Maleik anhidrite ait olan spektrumda; 1150 cm^{-1} de (–C-O-C- gerilmesi) pikleri görülmektedir (Şengöz, 2014). Bu piklerin görülmesi Poli(VP-ko-MA) kopolimerinin mikrokapsül içindeki varlığını doğrulamaktadır. Maleik anhidritte olan 1850-1773 cm^{-1}'de siklo yapıdaki karbonil grubunun asimetri ve simetrik gerilmeleri, kitosan ile polimer etkileştikten sonra kaybolduğu, polimerdeki Maleik anhidrit grubundan modifikasyon olduğu düşünülmektedir.

Literatürde verilen N-ter-Bütil Akrilamit'e ait olan spektrumda; 3358 cm^{-1}de (sekonder amit,-NH), 2872 cm^{-1} de (CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilmesi), 1651 cm^{-1} de (Amit karbonili gerilmesi, -HN-C=O), 1566 cm^{-1}de (Amit II, -N-H), pikleri görülmektedir (Şengöz, 2014). ter(VP-MA-NTBA) polimerinin mikrokapsül içinde yer aldığı sonucunu doğrulamaktadır. Amit miktarı arttıkça 1651 cm^{-1}'deki pik şiddetinin arttığı görülmektedir.

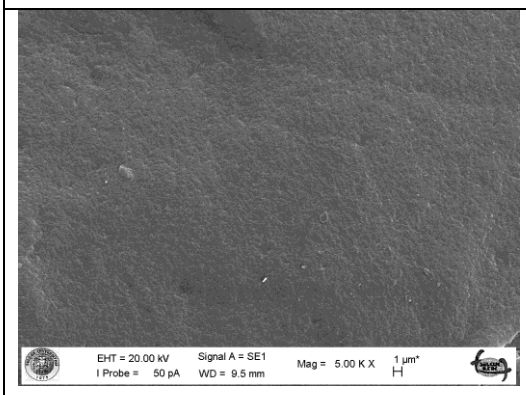
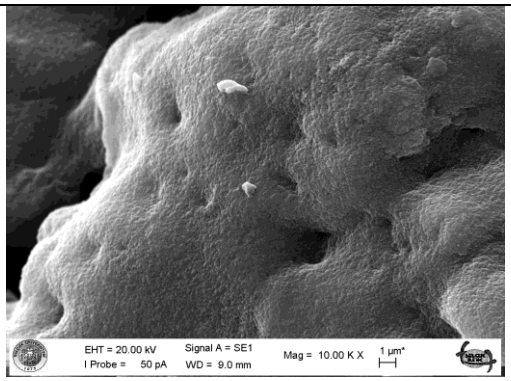
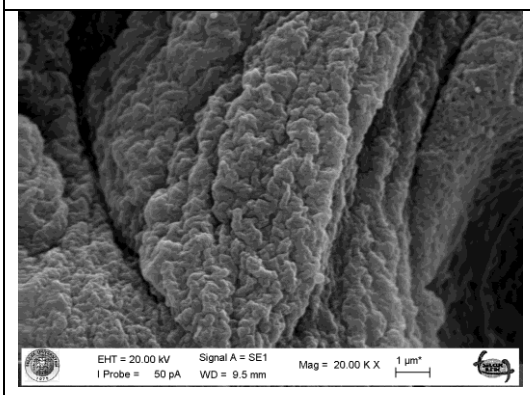
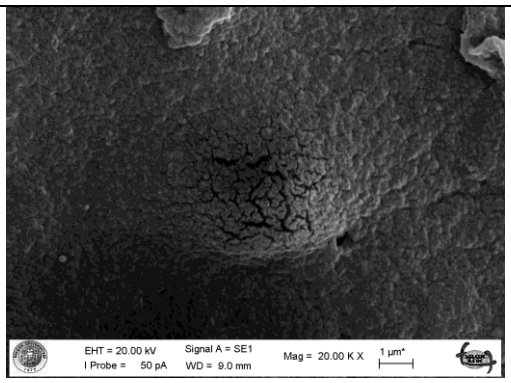
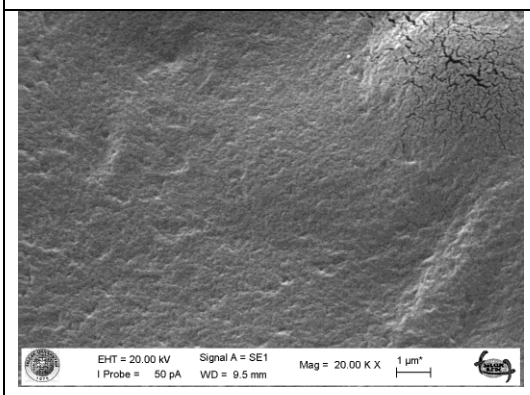
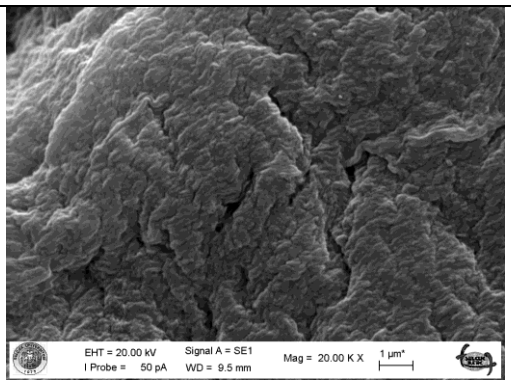
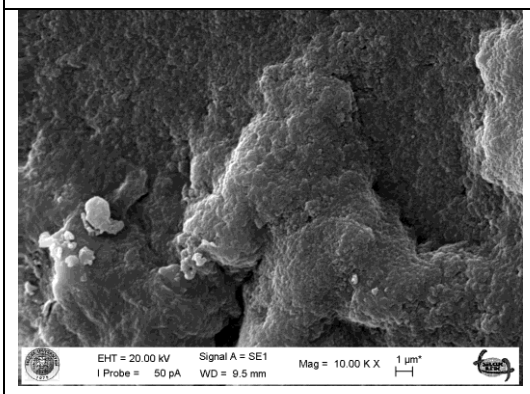
3700-3000 cm^{-1} arasında kitosanın yapısındaki O-H ve N-H titreşimleri görülmektedir. 3000-2850 cm^{-1} arasında C-H titeşimleri görülmektedir.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüsü

Hazırlanan mikrokapsüllerin yüzey yapılarına ait SEM görüntüleri farklı boyutlarda sırasıyla Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Kitosanın yüzeyindeki boşlukların, kitosanın VP-ko-MA ve ter-(VP-MA-NTBA) kopolimerleri ile mikrokapsül oluşturmasından sonra dolduğu ve polimer içeren mikrokapsüllerin daha kompakt bir yüzeye sahip olduğu SEM görüntülerinde de anlaşılmaktadır.

Blank	1
	
2	**3**
	
4	**5**
	
6	
	

Şekil 4.2. Blank, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

Blank	1
	
2	**3**
	
4	**5**
	
6	
	

Şekil 4.3. Blank, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 numaralı mikrokapsüllerin SEM görüntüsü

4.2. Metal İyonunun Adsorpsiyonu

Cu(II) iyonunun kitosan mikrokapsüller üzerindeki sorpsiyonundan elde edilen bulgular adsorpsiyona etki eden parametreler olarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

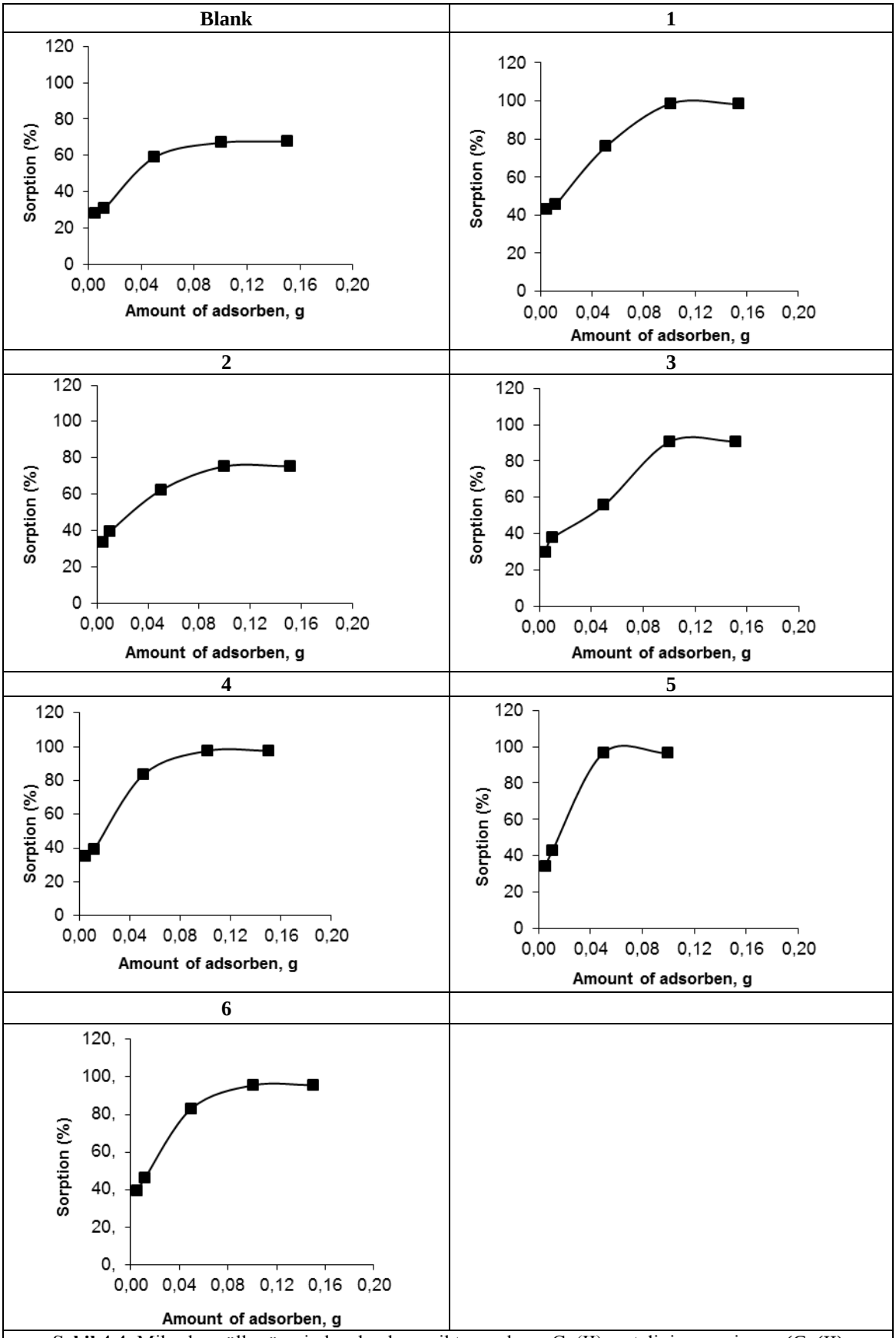
4.2.1. Adsorban madde miktarının etkisi

Adsorban madde miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek için hazırlanan 10 mg L^{-1} Cu(II) metal çözeltisinin 25 mL'sine 0,005; 0,0100; 0,0500; 0,1000; ve 0,1500 g farklı miktarlarda adsorban madde kullanarak yapılmıştır. Karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltinin pH'sı değiştirilmeden çalkalamalı inkübatörde 4 saat 25 ^{o}C de çalkalanarak sorpsiyonları ölçülmüştür.

Grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir (Şekil 4.4).

Poli(maleik anhidrid-alt-akrilik asit) kristallerinin Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) adsorpsiyon deneylerini gösteren Kavlak ve ark. (2003), adsorban miktarını değiştirmiş ve bunun geri kazanıma etkisinin çok olmadığını göstermişlerdir. Rzayev ve ark. (2008) ise adsorban miktarına karşı % Cu uzaklaştırma çalışmalarını yaparken, poli(*N*-vinil-2-prolidon-*co*-*N*-isopropil akrilamid) sorpsiyonun önce hızlı arttığını sonra bizim deney sonuçlarımızda olduğu gibi bir plato değerinden sonra sabit kaldığını belirtmişlerdir. Anhidrid içeren polimerler ile yapılan çalışmalarda görüleceği gibi ilk anda %'de tutunma hızındaki ani artış, polimerlerdeki anhidrid gruplarının kolay protonlanabilir olması ve iyon değiştirme için uygun ortamın olmasıyla açıklanabilir (Kavlak ve ark., 2006; Abd El-Rehim ve ark., 2000; Rzayev, 2011). Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır (Jayalakshmi ve ark., 2014).

Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi metal iyonlarının adsorbanlar tarafından % sorpsiyonu belli bir adsorban miktarına (yaklaşık 0,1000 g) kadar artmıştır. 0,10 gram adsorban miktarı 10 mg L^{-1} metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır.



Şekil 4.4. Mikrokapsüller üzerinde adsorban miktarına karşı Cu(II) metalinin sorpsiyonu (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}; pH: 5,56; sıcaklık: 25^{o} C; karıştırma oranı: 200 rpm; temas süresi: 240 dak.)

Şekil 4.4'de Cu(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 1>4>5>6>3>2>blank şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi artışı Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi mg / g

Adsorpsiyon Kapasitesi *Q*s, mg / g	**Blank**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Cu(II)	67,03	98,64	75,39	90,60	97,52	96,37	95,59

4.2.2. Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; mikrokapsüllerden 0,10'ar gram tartılarak; 100 mg L^{-1} hazırlanan stok Cu(II) çözeltisinden, 2,5; 5; 7,5; 10 ve 12,5 mg L^{-1} konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,10 g tartılan mikrokapsüller üzerine 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde 4 saatlik sürede 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek, metal analizleri Contra AA 300'da yapılmıştır.

Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarı grafiklendirerek elde edilmiştir. Adsorban fazında tutulan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

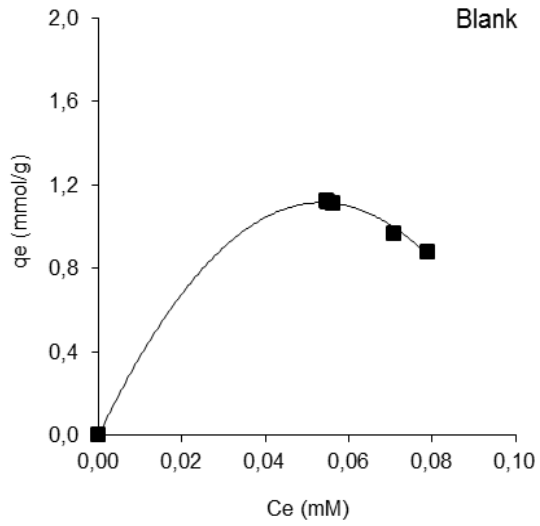
$$q = (C_0\text{-}C)\ V / W \qquad \text{(I)}$$

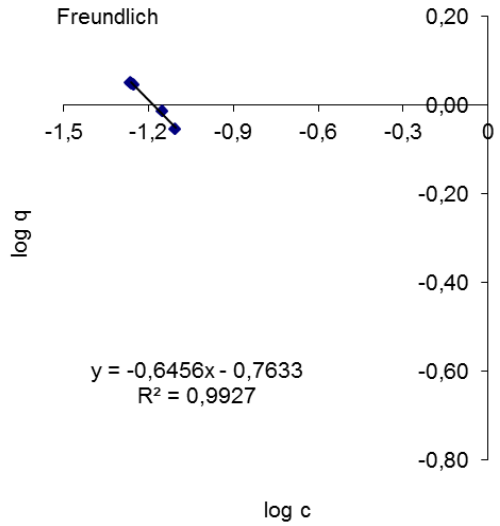
Bu denklemde C_0 (mmol/L) ve C (mmol/L) sırasıyla sulu fazdaki baslangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V (L) sulu fazın hacmi, W (g) ise kuru adsorban kütlesidir (Arslan 2004, Pehlivan ve Arslan 2007).

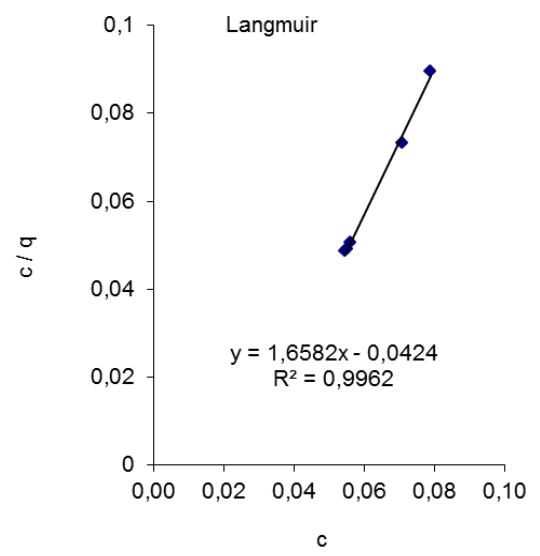
Yapılan çalışmaya göre sulu çözeltilerden Cu(II) metal iyonları kullanılan mikrokapsüller ile giderilebilir. Mikrokapsüllerin bir gram adsorbanın tuttuğu miktarının mmol / g cinsinden değeri Çizelge 4.2'de sırasıyla Cu(II) için verilmiştir.

Şekil 4.5-11'de kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyon grafiğini göstermektedir.

Blank Mikrokapsül

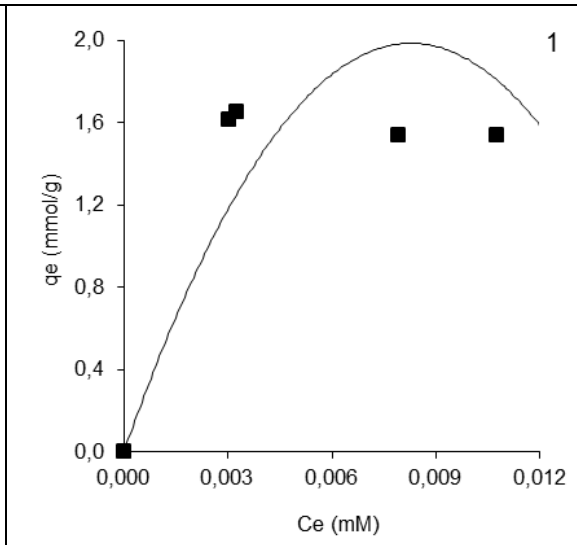


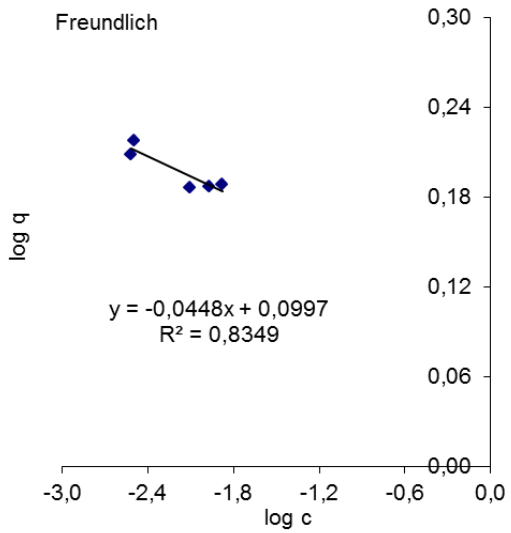


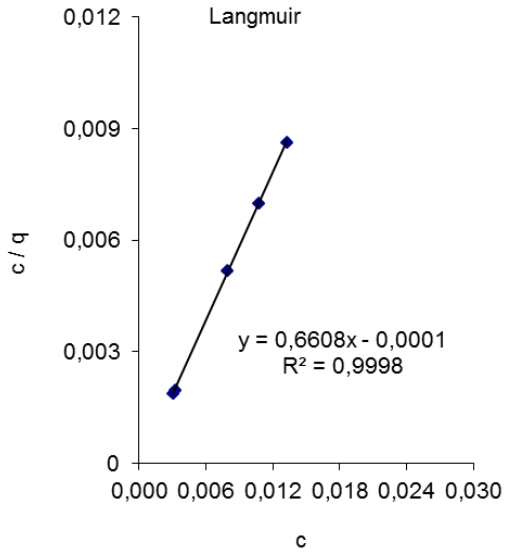


Şekil 4.5. Blank'in farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25ºC, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

1 nolu Mikrokapsül

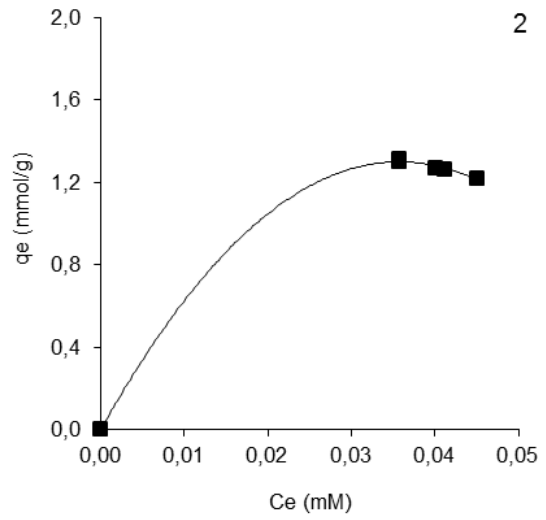


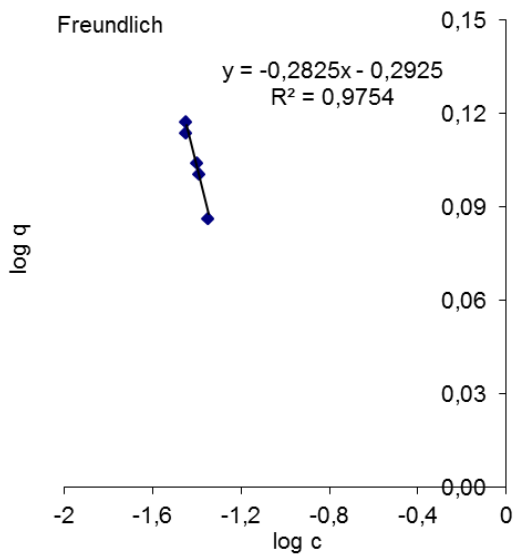


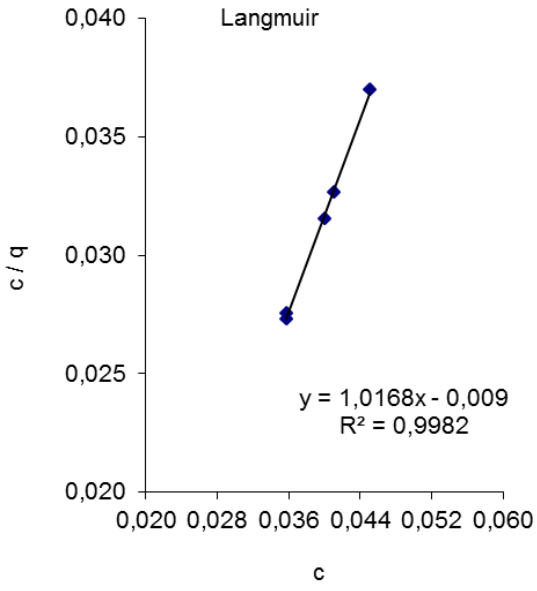


Şekil 4.6. 1 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25ºC, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

2 nolu Mikrokapsül

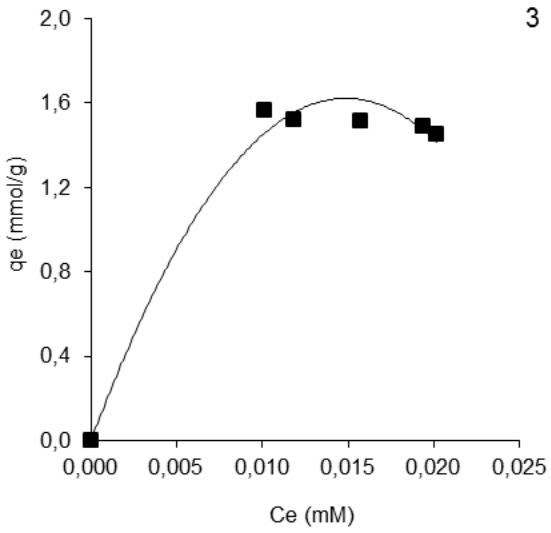


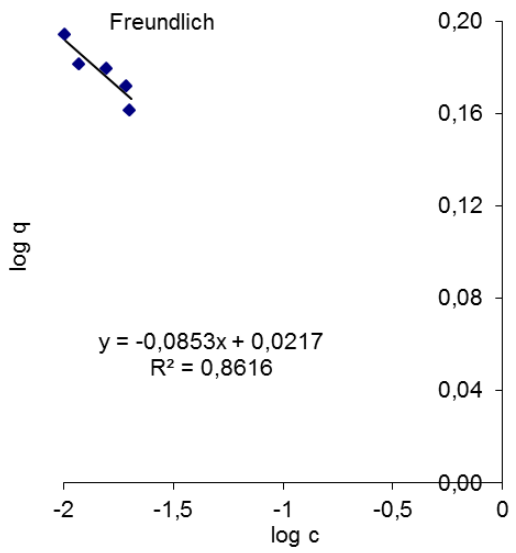


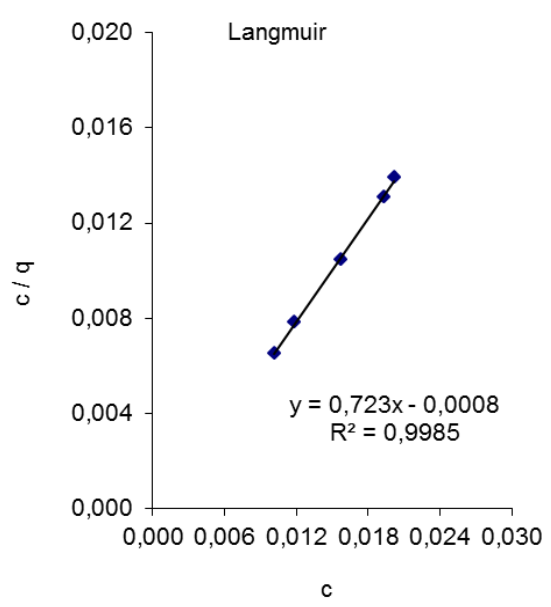


Şekil 4.7. 2 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

3 nolu Mikrokapsül

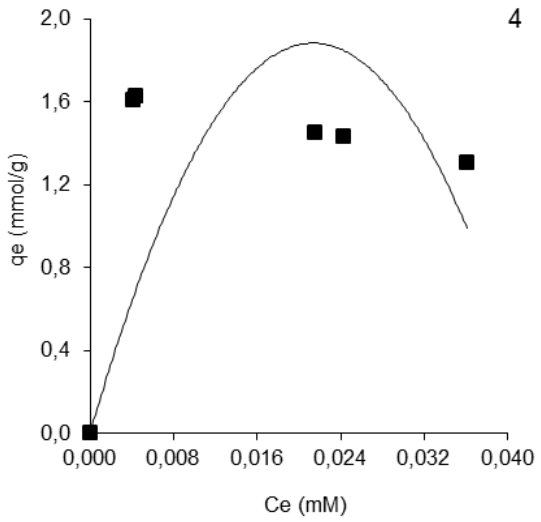


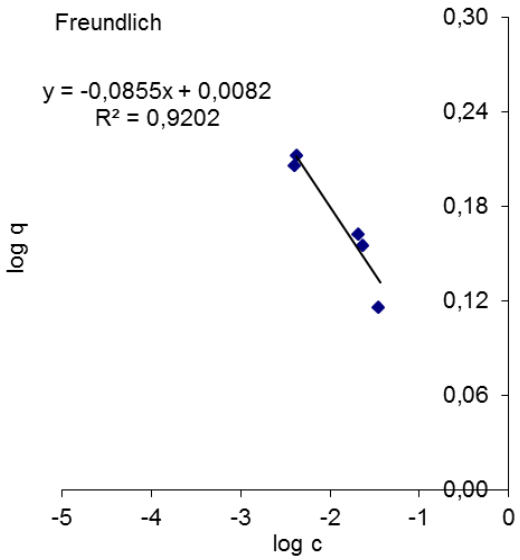


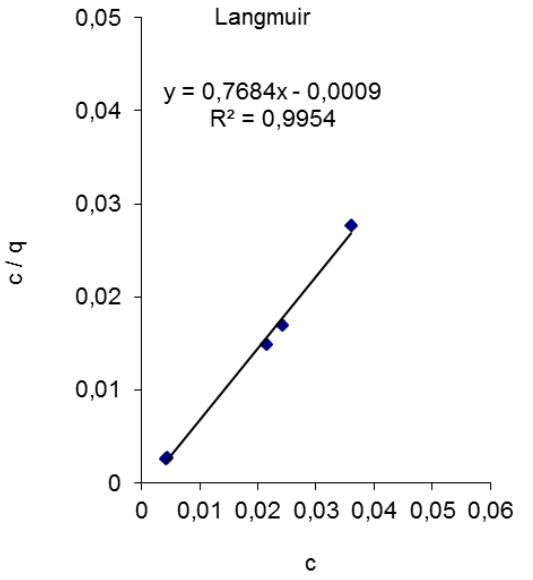


Şekil 4.8. 3 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

4 nolu Mikrokapsül

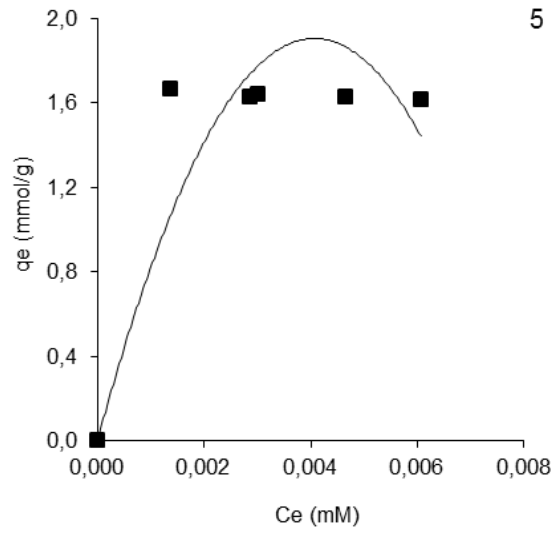


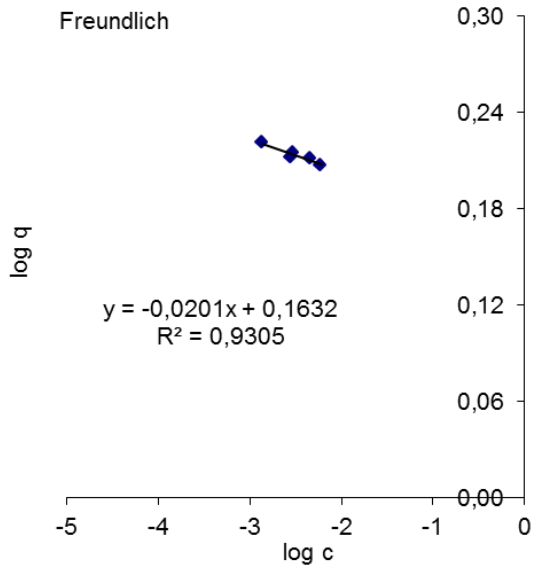


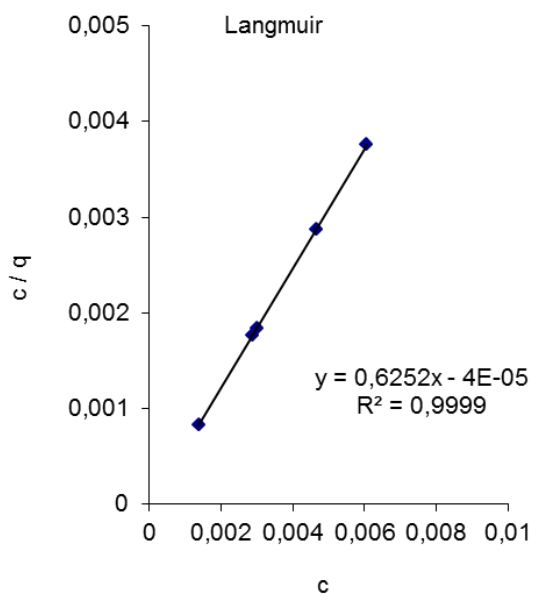


Şekil 4.9. 4 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

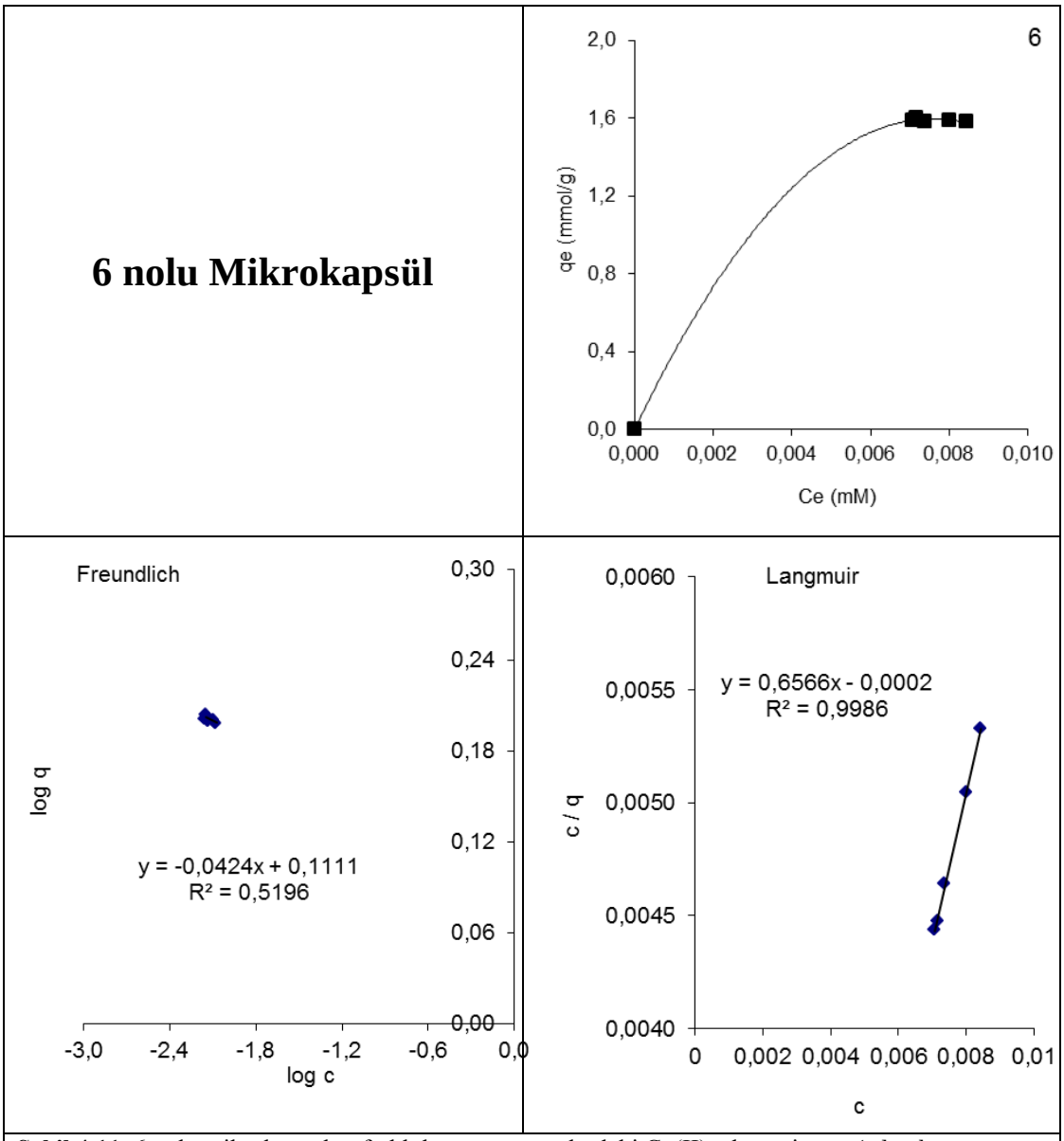
5 nolu Mikrokapsül







Şekil 4.10. 5 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



Şekil 4.11. 6 nolu mikrokapsülün farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25ºC, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

Çizelge 4.2. Mikrokapsüllerin Cu(II) iyon sorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Cu(II)	Freundlich Izoterm			Langmuir Izoterm		
	K	***N***	**R^2**	***Q_0***	***B***	**R^2**
Blank	5,794	1,550	0,993	0,603	14,360	0,996
1	1,256	22,727	0,835	1,515	15151,52	0,999
2	1,959	3,546	0,975	0,984	109,3610	0,999
3	1,050	11,765	0,862	1,383	13831,260	0,999
4	1,019	11,765	0,920	1,302	13020,830	0,995
5	1,455	50,000	0,931	1,600	160000,000	0,999
6	1,291	23,809	0,520	1,524	15243,902	0,999

Freundlich İzotermleri için, *k* ve *n* parametreleri; Langmuir İzotermleri için ise *Qo* ve *b* parametreleri hesaplanmıştır (Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007). Freundlich izotermindeki *k* adsorpsiyon kapasitesini gösterirken *n* sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki Q_0 adsorpsiyon kapasitesi, *b* sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Adsorpsiyon izotermlerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir Adsorpsiyon İzotermlerine uygunluk göstermektedir. Metallerin farklı adsorbanlarla göstermiş oldukları izotermlerin hesaplanan parametreleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Düşük metal katyon konsantrasyonlu çözeltilerde metalin kitosanlar tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bilinir. Adsorbanı metal-ligand kompleksinde sabit pH'da ağır metal miktarını artırmakla katyon adsorpsiyonu ve protonun serbest bırakılması arasındaki stokiyometrik ilişki ortaya koyulmuştur (Şahin ve ark., 2011; Koçak ve ark., 2012).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, 1 saattir (Arslan, 2004). Mikrokapsüller ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum 4 saat olarak gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi),

sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür (Arslan, 2004).

Konsantrasyon çalışmalarında, konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma meyili ise izotermin Freundlich ya da Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır.

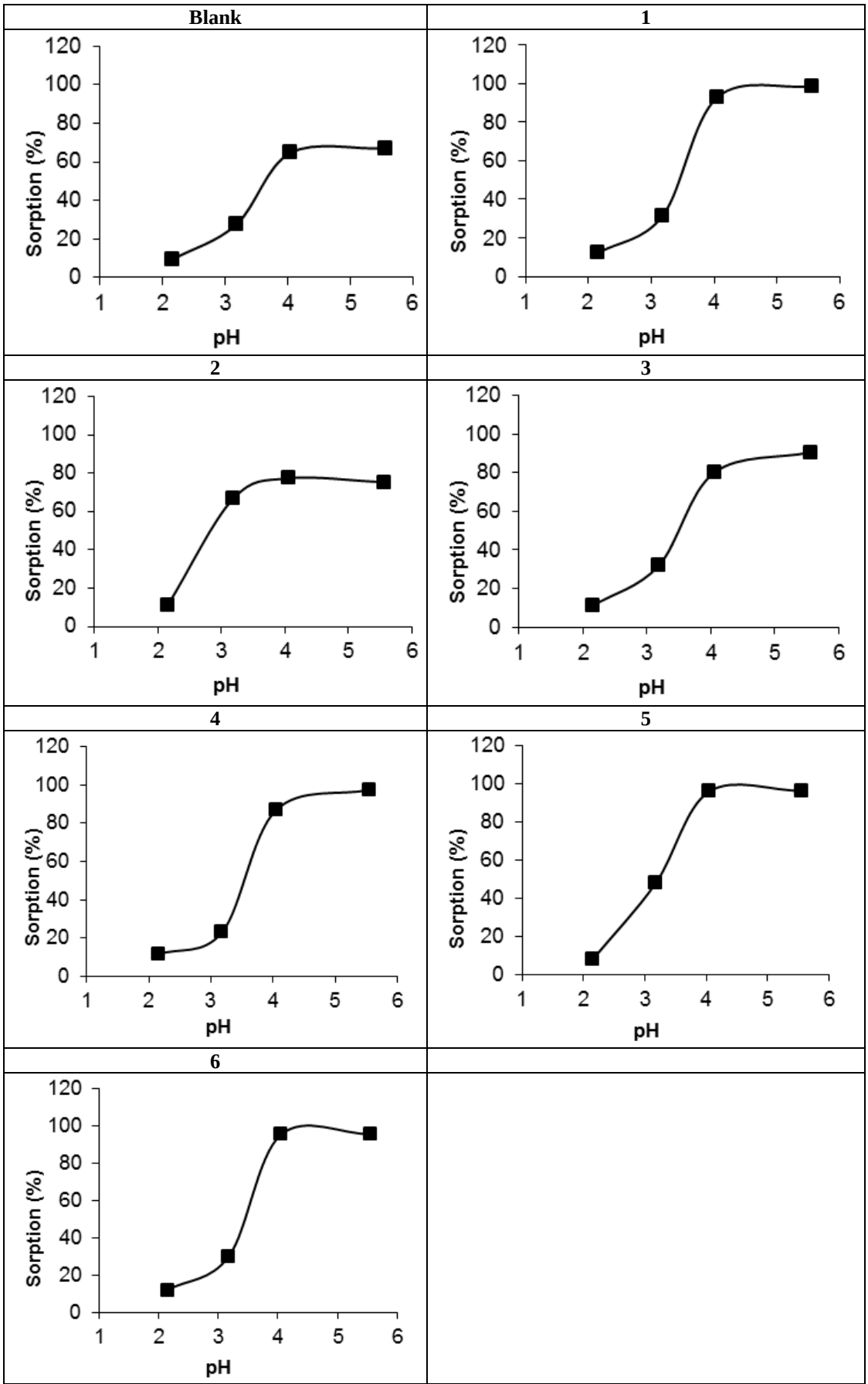
4.2.3. pH'nın etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla Cu(II) metal çözeltisinin başlangıç pH'sı 2,0-5,0 arasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak değiştirilmiştir (adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çalkalama süresi: 4 saat). Sonuçlar pH değişimine karşı % sorpsiyon değerleriyle grafiklendirilmiştir (Şekil 4.12).

Kitosan mikrokapsüllerin metal tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir. Kuvvetli asidik ortamda, adsorplanan metal katyonlarının kitosandan desorplandığı ve bazik ortamlarda ise metal katyonlarının hidroksitleri halinde çöktüğü görülmüştür (Sargın ve ark., 2015).

Şekil 4.12'de kitosanların pH değişimiyle Cu(II) iyonu adsorpsiyonudaki davranışı görülmektedir. Kitosanlar için Cu(II) metalinin tutulmasında pH değeri 2,0-5,0 arasında değiştirildiğinde metallerin adsorpsiyonu 5,0-6,0 pH değerinde maksimum olmaktadır.

Cu(II) iyonu için farklı pH değişiminin sorpsiyona etkisi gözlendiği pH' larda elde edilen maksimum sorpsiyonun değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Mikrokapsüllerin Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

ter(VP-MA-NTBA) polimeri ve VP-ko-MA polimeri bünyesinde bulunan maleik anhidrid grupları bulundurmakta ve bu gruplar kolayca hidroliz olabilmektedir. Maleik anhidridlerin hidroliziyle oluşan serbest halde bulunan H^+ iyonlarıyla Cu^{+2} iyonları yer değiştirerek iyon değiştirme mekanizmasıyla metalleri tutmaktadırlar (Kavlak ve ark., 2006; Abd El-Rehim ve ark., 2000; Rzayev, 2011). ter- ve ko polimerlerin kitosanlı mikrokapsüllerinin Cu^{+2} biyosorpsiyon işlemlerinde iyon değiştirmenin yanında yüzey adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olduğu düşünülmektedir (Sargın ve ark., 2015).

Deneylerdeki pH değişimiyle adsorpsiyonun değişimine bakıldığında sorpsiyon veriminin daha bazik bölgelere kaydığı açıkça görülmektedir. Metal/adsorban oranlarından da aynı sonuca ulaşmak mümkündür. pH 2.0-3.0 civarında tutmanın az, pH 5.0 civarında maksimum adsorpsiyon olmasının nedenini, $Cu(OH^+)$ ve $Cu(OH)_2$ oluşumunda metal iyonlarının kısmen hidroliz olmaları şeklinde açıklanabilmektedir. pH 5.0'in üstünde hidroksiti halinde çökme meydana geldiği görülmektedir. Asidik pH'da H^+ ve Cu^{+2} iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. H^+ iyonlarıyla metal iyonlarının yarışması sonucu asidik ortamda adsorpsiyonun az olmasını gösteren diğer bir çalışma Kavlak ve ark. (2003) tarafından gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemini, pozitif yüklü adsorban yüzeyi ve pozitif yüklü metal iyon türleri arasında elektrostatik etkileşim olmadığı için, spesifik adsorpsiyon olarak isimlendirilen bazı elektrostatik olmayan güçler yürütürler.

Çalışmamızdaki ter ve ko polimerler üzerindeki adsorplanan metallerin miktarı pH'nın bir fonksiyonudur. Çözelti ortamının pH'sı 2.0'den küçükse mikrokapsül üzerindeki kitosan çözüneceğinden adsorpsiyon çok düşük, 2.0-4.0 arası ise adsorpsiyon artmakta ve pH 4.0 ve biraz yukarı değerlerde olduğu zaman maksimuma ulaşmaktadır. Polimerler üzerine alkali toprak elementleri katyon olarak eklendiği zaman, bu elementler polimerde bulunan an hidrid grupları ile zayıf kompleksler vermekte, halbuki bu polimerler, geçiş elementlerinden olan Cu^{2+} ile reaksiyona girdiği zaman çok kuvvetli kompleksler meydana getirmektedir (Rzayev, 2011). Polimerler ile metal tutulması, maksimum pH 5.0'te gerçekleşmiştir. Maleik anhidrid grupları yapıda olduğundan H^+ için farklı seçimlilik gösterir ve iki H^+ bir Cu^{+2} metal ile yer değiştireceği açıktır. Böylece her Cu^{+2} metal iyonu iki H^+ nun yerine geçer, pH düştükçe Cu^{+2} açığa çıkarak buraya H^+ bağlanır. Bu yüzden pH 2.0 civarı değişim az

olmakta ve pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. pH 5.0 civarı maksimum tutma gözlenirken pH'nın biraz daha yükselmesiyle sorpsiyon biraz düşmektedir (Sargın ve ark., 2015; Rzayev, 2011). Bizim yaptığımız çalışmalarda pH artışıyla benzer sorpsiyon gözlenmiştir.

Metal iyonlarının dağılma katsayısının pH'ya sıkı bir şekilde bağlı olduğu grafiklerden görülebilir. Atık suların veya tabii suların çeşitli adsorbanlarla temizlenmesi esnasında sahip olduğu pH değerleri, önemli bir faktördür. Atık suların pH'sının 4.0-6.0 arasında olması halinde daha fazla miktarda ağır metal mikrokapsüller tarafından tutulacağı için bu sulardan toksik metallerin giderilmesi kolay hale gelir. Tabii adsorbanlarda ise metal iyonunun sıkı bir şekilde tutulmasındaki diğer bir husus maleik anhidrid gruplarının metal iyonlarıyla kuvvetli şelatlaşma meydana getirmesindendir.

Yapılan deneylerden, çözelti fazının pH'sının artmasıyla adsorbanların ağır metal tutma miktarının arttığı görülmektedir. Cu(II) metalinin dağılma oranları pH'nın artmasıyla artmış ve (pH~4.0) civarında maksimuma eriştikten sonra plota değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.12'de pH'ya bağımlılığın kuvvetli olduğunu ve adsorbanların sorpsiyon özelliğinin yüksek pH'lara kaydığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır. Düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller (Arslan, 2004).

Cu(II) iyonunun adsorbanlar tarafından sıkı bir şekilde tutulmasındaki bir diğer olay q/r iyonik potansiyeli (q iyonik yük; r iyon yarıçapıdır), kimyasal özellikler, iyon yarıçapı ve hidrolizlenmedir. Cu(II) iyonu yüksek iyonik potansiyele sahiptir. Cu(II) iyonunun küçük yarıçapa sahip olmasından dolayı adsorbanların küçük boşluklarına girerek, adsorban matriksine sıkı bir şekilde tutunurlar. Metalik iyonların deneylerimizde kullandığımız ter- ve ko- polimerlerin şelat adsorbanlara sıkı tutunmasındaki diğer bir husus polimerlerde bulunan anhidrid gruplarının metale karşı yüksek ilgisindendir (Arslan, 2004; Rzayev, 2011).

Çizelge 4.3. Cu(II) çözeltisinin pH'sında mikrokapsüller tarafından sorpsiyon yüzdeleri

	% Sorpsiyon mmol/g adsorban						
Cu(II) pH	**Blank**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
2,15	9,40	12,11	11,02	11,06	11,51	7,87	12,01
3,18	27,55	31,43	66,64	31,77	23,03	48,01	30,17
4,05	64,81	92,87	77,42	80,05	86,90	96,03	95,36
5,56	67,03	98,64	75,39	90,60	97,52	96,37	95,59

4.2.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, Cu(II) çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum çalkalamalı inkübatörde 4 saat çalışılmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizler Contra AA 300'de yapılmıştır.

Cu(II) metal iyonunun tutulması, sıcaklıkla azalmıştır (Şekil 4.13). Bu azalmanın nedeni, metal adsorpsiyonu reaksiyonlarının denge sabitleri sıcaklıkla azalırken, reaksiyon ürünleri de yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlar. Tüm sistemlerde sıcaklığın artmasıyla dağılma katsayıları azalır. Kitosan-polimer mikrokapsüllerde ise verilen bir pH değerinde, sıcaklık artarken anhidrid-metal kompleks matriksi ve yüzey yükü azalır ve katyonun hidrolizi artmaya başlar. Böylece sıcaklığın artmasıyla yüzey ve metal arasındaki elektrostatik itme artarak, tutunmanın daha zor olmasını sağlayacaktır. Sıcaklığın artmasıyla, aynı zamanda reaksiyon hızı ve katyonları ilgilendiren tutma pozisyonu etkilenecektir (Arslan, 2004; Rzayev, 2011; Sargın ve ark., 2015).

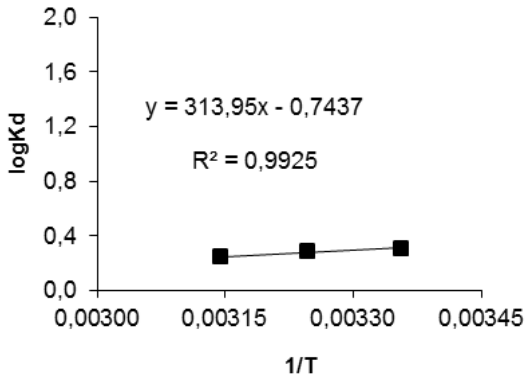
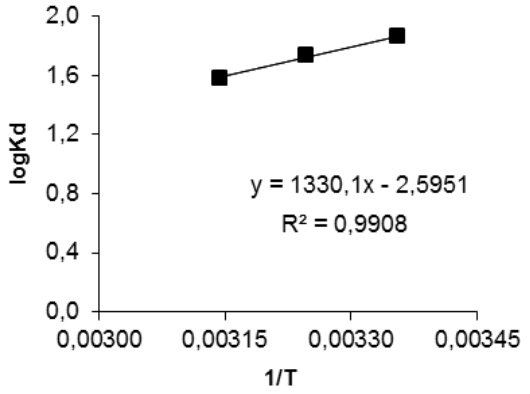
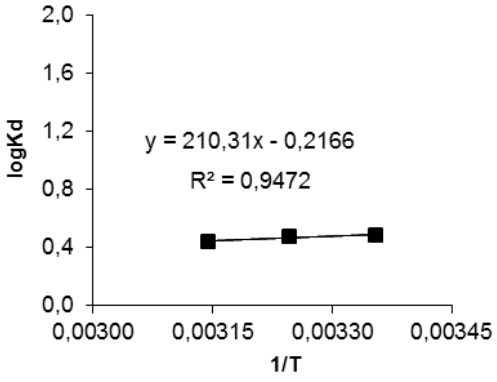
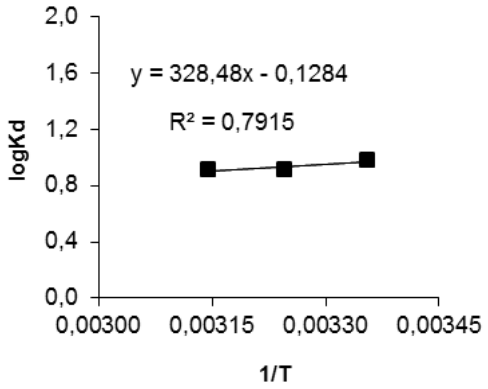
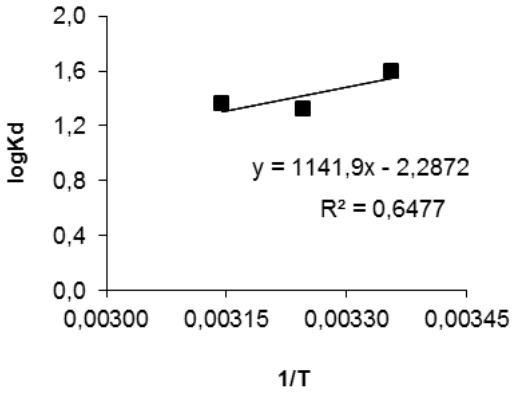
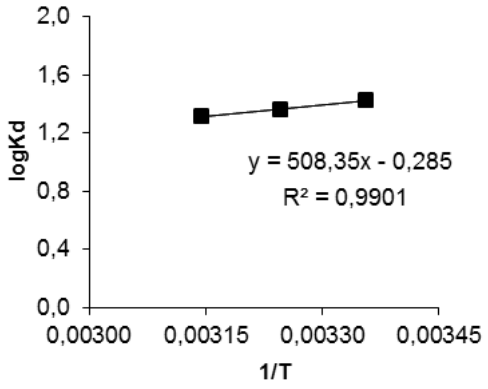
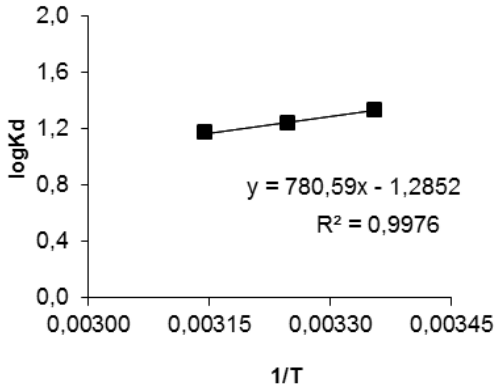
Çizelge 4.4. Mikrokapsüllerin Cu(II) iyonu için termodinamik parametreleri

Cu(II)	**ΔH°** (J mol^{-1})	**ΔS°** (J K^{-1} mol^{-1})	**ΔG°** (J mol^{-1})		
			T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K
Blank	-6011,55	-14,24	-1765,76	-1623,35	-1480,95
1	-25,47	-49,69	-10652,10	-10155,20	-9658,32
2	-4026,85	-4,14	-2793,70	-2752,34	-2710,98
3	-6288,24	-2,45	-5557,48	-5532,97	-5508,46
4	-21,85	-43,79	-8791,49	-8353,57	-7915,65
5	-9732,98	-5,46	-8105,91	-8051,34	-7996,77
6	-14945,10	-24,61	-7609,02	-7362,97	-7116,91

Ağır metal sorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi olan sıcaklık, adsorbanlarla yapılan deneylerde termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dağılma katsayısı (Kc) değerlerinin logaritmaları alınarak 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri hesaplanarak Çizelge 4.4'de gösterilmiştir (Arslan, 2004; Sargın ve ark., 2015).

Deneyleri gerçekleştirdiğimiz her bir sıcaklıkta ΔG° (serbest enerji) değerleri (Arslan, 2004; Sargın ve ark., 2015) hesaplanarak Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Tablodan Cu(II) metalin adsorbanlarla tutulmasında entalpi (ΔH°) değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. ΔH° değerinin negatif olması metalin adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması sorpsiyonun istemli olduğunu gösterirken, entropi (ΔS°) değerlerinin sonuçlarının serbest enerji değişimi sonuçlarını doğruladığı görülmektedir. Bu sonuçlar Sargın ve ark. (2015), tarafından yapılan termodinamik hesaplamalarıyla uyum içindedir.

Blank	1
	
2	**3**
	
4	**5**
	
6	
	

Şekil 4.13. Mikrokapsüllerin Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,56, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, sentezlenmiş olan akrilamid ter- polimerlerle kitosan katkılı mikrokapsüllerin hazırlanması ile yeni bir nanokompozit mikrokapsül adsorban maddenin su arıtımında kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla mikrokapsüllerin metal iyonları adsorpsiyonunda gösterdiği performans çalışılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden adsorban madde miktarı, pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Çizelge 5.1'deki gibi özetlenmiştir. Çizelgede verilen en uygun pH değerlerinde Cu(II) iyonlarının adsorbanlar üzerine adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Tekli sistemlerde çalışılan çoğu metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.1. Adsorbanlar üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorpsiyon Kapasitesi *Q*s, mg / g	**Blank**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Cu(II)	67,03	98,64	75,39	90,60	97,52	96,37	95,59

*Adsorban miktarı, 0,1000 g; Temas süresi, 240 dak; Çözeltinin pH'sı Cu(II) için 5,56 Sıcaklık, 25 °C'dır.

Mikrokapsüller ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucuda sulu çözeltilerden Cu(II), iyonlarının verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Farklı Cu(II) metal konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, seyreltik metal çözeltileri için sorpsiyon fiziksel, metal çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla sorpsiyon hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Derişik metal çözeltileri kullanıldığında kimyasal sorpsiyon daha çok olmaktadır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sabitlerden ve regrasyon katsayılarından sorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmiştir. Adsorban olarak kullandığımız kitosanlar ile atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma

işlemlerinde diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, kitosan mikrokapsüllerin adsorban olarak Cu(II) iyonuna karşı seçimli olduğu görülmüştür.

Adsorbanlar ile metal tutmasında temas süresi 4 saat gibi bir sürede gerçekleşmiştir. Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 25 mL metal çözeltileri için 0,10 gram tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

Bu adsorbanlar ile yapılan farklı pH denemelerinde metal sorpsiyonu adsorban türlerine göre değişmekte olup, bazik ortamlarda metallerin mikrokapsüller tarafından tutunması artmış; asidik ortamda adsorplanan metal iyonlarının desorplandığı görülmüştür. Atık suların pH'ları nötür ya da bazik pH'larda olduğundan atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılma işlemleri daha verimli bir şekilde gerçekleşebilir.

Sıcaklığın artırılması adsorpsiyonla metal tutunmasını pek değiştirmemektedir. Entalpi değişimi, entropi ve serbest enerji değerleri sıcaklıkla adsorpsiyonun artmasını doğrulamış ve reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Atık sularda bulunan Cu(II) gibi ağır metaller kitosan mikrokapsül ile giderilebileceğinden, bu adsorbanlar aktif karbon yerine su kirliliğine sebep olan işletmelerde ve benzeri tesislerde kullanılabilecektir. Kitosanların elde edilme maliyetlerinin fazla ekonomik olmaması sebebiyle, laboratuar ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği az olması beklenirken; doğal adsorbant olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilir bir ürün haline gelmiştir.

KAYNAKLAR

Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E.A., El-Hag Ali, A., 2000, Selective remo-val of some heavy metal ions from aqueous solution using treated polyethylene-g-styrene/maleic anhydride membranes, *React. Funct. Polym*, 43, 105-116.

Abou el-Reash, Y.G., Otto, M., Kenawy, I.M., Ouf, A.M., 2011, Adsorption of Cr(VI) and As(V) Ions by Modified Magnetic Chitosan Chelating Resin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 49, 513-22.

Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S., & Madadlou, A., 2012, Energy and exergy analyses of the spray drying process of fish oil microencapsulation. *Biosystems Engineering*, 111(2), 229-241.

Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N. and Aminabhavi, T.M., 2004, Recent advances onchitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 100, 5–28.

Agnıhotrı, S.A., Aminabhavi, T.M., 2006, Novel Interpenetrating Network Chitosan-Poly(ethylene oxide-g-acrylamide) Hydrogel Microspheres for the Controlled Release of Capecitabine, *International Journal of Pharmaceutics*, 324, 103-15.

Ahmad, A.L., Sumathi, S., Hameed, B.H., 2005, Residual Oil and Suspended Solid Removal Using Natural Adsorbents Chitosan, Bentonite and Activated Carbon: A Comparative Study, *Chemical Engineering Journal*, 108, 179-85.

Akbuga, J., 1995, ” A biopolymer: chitosan” , *International Journal of Pharmacy Advences*, 1, 3–18.

Akkaya, R., 2005, Kitosan ve Poliakrilamit-kitosan Kompozitine U,Th,Pb,Tl,Ra,Bi ve Ac Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet.Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.

Akkaya, R., Ulusoy U., 2008, Adsorptive Features of Chitosan Entrapped in Polyacrylamide Hydrogel for Pb^{2+}, UO_2^{2+}, and Th^{4+}, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 380-8.

Allan, G., Crospy, G.D., Lee, J.H., Miller, M.L., Reif, W.M., 1972, in: Proceedings of a Symposium on Man-made Polymers in Paper Making, Helsinki, Finland.

Anırudhan, 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 and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 351, 52-9.

Anonim, 2010, http://hastaneciyiz.blogspot.com [Erisim Tarihi: 20.10.2014].

Anonymous, 2006, http://www.nsc.org/ehc/chemical/Acrylami.htm.

Anonymous, 2004, http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-11102004-134343/ unrestricted/ Fernandez-Kim_thesis.pdf [Erisim Tarihi: 27.10.2006].

Atıa, A.A., 2005, Studies on the Interaction of Mercury(II) and Uranyl(II) with Modified Chitosan Resins, *Hydrometallurgy*, 80, 13-22.

Auta, M., Hameed, B.H., 2013, Coalesced Chitosan Activated Carbon Composite for Batch and Fixed-Bed Adsorption of Cationic and Anionic Dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 199-206.

Aranaz, I., Mengibar M, Harris R, Panos I, Miralles, B, Acosta N, Galed G, Heras A., 2009, Functional Characterization of Chitin and Chitosan, *Current Chemical Biology*, 3, 203-30.

Arslan, G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Konya.

Atiç, S., 2008, Sulu Çözeltiden Chitosan ve Chitosan Türeviyle Bazı Toksđk Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik Ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır.

Baba, Y., Hirakawa H., Kawano Y., 1994, Selective Adsorption of Precious Metals on Sulfur-Containing Chitosan Derivatives, *Chemistry Letters*, 23, 117-20.

Babu, V.R., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., 2008, Preparation and *in vitro* Release of Chlorothiazide Novel pH-sensitive Chitosan-N,N'-dimethylacrylamide Semi-Interpenetrating Network Microspheres, *Carbohydrate Polymers*, 71, 208-17.

Bamgbose, J.T., Adewuyi, S., Bamgbose, O., Adetoye, A.A., 2010, Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *African Journal of Biotechnology*, 9 (17), 2560–2565.

Banerjee, S.S., Jayaram, R.V., Joshi, M.V., 2003, Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Separation Science and Technology*, 38, 1015-32.

Başak, E., 2011, Modifiye Edilmiş Kitosan Boncuklar Üzerine Katalaz Enziminin İmmobilizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi*, Manisa..

Başer, B., 2007, Kitosan Üzerine Tarak Tipi Aşılanmış poli(N,N- dimetilakrilamit) ve poli(akrilamit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve DNA Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi.Üniversitesi. Fen Bil. Enstitüsü*, Ankara.

Bayramoglu, G., Arica, M.Y., Bektas, S., 2007, Removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using p(HEMA/Chitosan) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 169-77.

Baysal, Bahattin, 1994, Polimer Kimyası, 2. Baskı, ODTÜ-Ankara.

Becker, T., Scklaak, M. ve Strasdent, H., 2000, Adsorption of Nicel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) by new chitosan derivetives, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289–298.

Berger, J., Reist, M., Mayer, J., M, Felt., O, Peppas., N. A. & Gurny, R., 2004, Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(1), 19-34.

Bıyık, N., 2013, Sübstitüe Edilmiş Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Blası, P., Giovagnoli, S., Schoubben, A., Ricci, M., Rossi, C., Luca, G., 2006, Preparation and in vitro and in vivo characterization of composite microcapsules for cell encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 324(1), 27-36.

Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R., 2008, Removal of Arsenic(III) and Arsenic(V) from Aqueous Medium Using Chitosan-Coated Biosorbent, *Water Research*, 42, 633-42.

Chassary, P., Vincent, T., Guibal, E., 2004, Metal Anion Sorption on Chitosan and Derivative Materials: A Strategy for Polymer Modification and Optimum Use, *Reactive & Functional Polymers*, 60, 137-49.

Chang, M.Y., Juang, R.S., 2004, Adsorption of Tannic Acid, Humic Acid and Dyes from Water Using the Composite of Chitosan and Activated Clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 18-25.

Chen, J., Sun, J., Yang, L., Zhang, Q., Zhu, H., Wu, H., Hoffman, A.S., Kaetsu, I., 2007, Preparation and Characterization of a Novel IPN Hydrogel Membrane of Poly(N-isopropylacrylamide)/carboxymethyl Chitosan (PNIPAAM/CMCS), *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1425-9.

Chen, C.Y., Chang, T.H., Kuo, J.T., Chen, Y.F., Chung, Y.C., 2008, Characteristics of Molybdate-impregnated Chitosan Beads (MICB) in Terms of Arsenic Removal from Water and the Application of a MICB-packed Column to Remove Arsenic from Wastewater, *Bioresource Technology*, 99, 7487-94.

Chı, F.H., Cheng, W.P., 2006, Use of Chitosan as Coagulant to Treat Wastewater from Milk Processing Plant, *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 411-7.

Chiou, M., Ya-li, H., 2002, "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye On Cross-Linked Chitosan Beads", *Journal of Hazardous Materials*, B93, 233–248.

Crını, G., Torrı, G., Martel, B., Weltrowskı, M., Morcellet, M., Cosento, C., 1997, Synthesis, NMR study and Preliminary sorption properties of two n-benzyl sulfonated chitosan derivates, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 16, 681-689.

Crını, G., Badot, P.M., 2008, Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch

Studies: A Review of Recent Literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.

Cota-Arrıola, O., Cortez-Rocha, M.O., Burgos-Hernández, A., Ezquerra-Brauer, J.M., Plascencia-Jatomea M., 2013, Controlled Release Matrices and Micro/Nanoparticles of Chitosan with Antimicrobial Potential: Development of New Strategies for Microbial Control In Agriculture, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93, 1525-36.

Çetinus, Ş., Öztop, H., 2003, İmmobilization of catalase into crosslinked chitosan beads, *Enzyme and Microbial Technology*, 32, 889-894.

Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M. S., Demir, A., Varan, K.G., Akkaya, E., 2008, Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. *Fatih Üniversitesi*, Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO.

Çimen, E., 2007, Mikrokapsülleme Yöntemiyle Dokuma Kumaşlara Yeni Özellikler Katma Olanakları, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, 62s, İstanbul.

Dakıky, M., Khamıs, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective Adsorption Of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances In Environ. Res*, 6, 533-540.

De Azeredo, H.M.C., 2005, Encapsulaçao: aplicaçao a tecnologia de alimentos, *Alimentos e Nutriçao Araraquara*, 89-97.

Demir, A., Seventekin, N., 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 92-103.

Duman, S.S., Şenel, S., 2004, Kitosan ve veteriner alandaki uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10(3-4), 62-72.

Don, T.M., Chen, H.R., 2005, Synthesis and Characterization of AB-crosslinked Graft Copolymers Based on Maleilated Chitosan and N-isopropylacrylamide, *Carbohydrate Polymers*, 61, 334-47.

Dotto, G.L., Moura, J.M., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A., 2013, Application of Chitosan Films for the Removal of Food Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 214, 8-16.

Dragan, E.S., Lazar, M.M., Dinu, M.V., Doroftei, F., 2012a, Macroporous Composite IPN Hydrogels Based on Poly(acrylamide) and Chitosan with Tuned Swelling and Sorption of Cationic Dyes, *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 198-209.

Dragan, E.S., Perju, M.M., Dinu, M.V., 2012b , Preparation and Characterization of IPN Composite Hydrogels Based on Polyacrylamide and Chitosan and their Interaction with Ionic Dyes, *Carbohydrate Polymers*, 88, 270-81.

Ekberov, O.H.; Khanlarov, T.G.; Ekberov, O.E. and Nasirov, F.M., 1994, Kinetics of Radical Terpolymerization of Allyl Propionate With Maleic Anhydride and Styrene, *Polym. Sci. Ser. A*, 36,7, 892-895.

Estevınho, B.N., Rocha, F., Santos, L., Alves, A., 2013, Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications - A review, *Trends in Food Science & Technology*, 31, 138-155.

Fan, D.H., Zhu, X.M., Xu, M.R., Yan, J.L., 2006, Adsorption Properties of Chromium(VI) by Chitosan Coated Montmorillonite, *Journal of Biological Sciences*, 6, 941-5.

Futalan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., 2011, Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead, and Nickel Using Chitosan Immobilized on Bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83, 528-36.

Guıbal, E., Jansson-Charrier, M, Saecudo., I, Le., Cloirec, P., 1995, Enhancement of Metal Ion Sorption Performances of Chitosan: Effect of the Structure on the Diffusion Properties, *Langmuir*, 11, 591-8.

Gharsallaouı, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. & Saurel, R., 2007, Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. *Food Research International*, 40(9), 1107-1121.

Ghosh, P., Dev, D., Samanta, A.K., 1995, "Graft copolymerization of AAm on cotton cellulose in a limited aqueous system following pretreatment technique" , *J. Appl. Polym. Sci*, 58, 1727.

Ghosh, S.K., 2006, Functional coatings and microencapsulation: a general Perspective. In S. K. Ghosh (Ed.), Functional coatings (pp.1-28). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and CO KGaA, Retrieved from.

Gomaa, Y.A., El-Khordagui, L.K., Boraei, N.A. & Darwish, I.A., 2010, Chitosan microparticles incorporating a hydrophilic sunscreen agent. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 234-242.

Gonçalves, L.V., Laranjeira, C.M.M., Fávere, T.V., 2005, Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium *Polimeros:Ciĕncia e Tecnologia*, 15, 6-12.

Gouın, S., 2004, Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15(7-8), 330-347.

Gökçe,Y., 2008, Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi ,Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Guang, W.Y., 2002, The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, Ph. D.Thesis, *Hong Kong Polytechnic University*.

Hanab, R., Zhanga, J., Hana, P., Wanga, Y., Zhaob, Z., Tanga, M., 2009, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504.

Harish, K.V., Prashanth, R.N., 2007, Tharanathan,*Trends Food Sci. Technol*, 18, 117.

Hawley, G.G., 1977, The condensed chemical dictionary, *Van Nostrand Reinhold*, USA, 47-60.

Ho, Y., Mckay, G., 1999, Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, *Process Biochem*, 34, 451-465.

Hu, C.Y., Lo, S.L., Chang, C.L., Chen, F.L., Wu, Y.D., Ma, J.L., 2013, Treatment of Highly Turbid Water Using Chitosan and Aluminum Salts, *Separation and Purification Technology*, 104, 322-6.

Innoue, K., Yoshızuka, K., Ohta, K., 1999, Adsorptive Separation Of Some Metal Ions By Complexing Agent Types Of Chemically Modified Chitosan, *Analytica Chimica Acta*, 338, 209-218.

Janakı, V., Oh, B.T., Shanthi, K., Lee, K.J., Ramasamy, A.K., Kamala-Kannan, S., 2012, Polyaniline/Chitosan Composite: An Eco-Friendly Polymer for Enhanced Removal of Dyes from Aqueous Solution, *Synthetic Metals*, 162, 974-80.

Jayalakshmi, A., Rajesh, S., Senthilkumar, S., Hari Sankar, H.S., Mohan, D., 2014, Preparation of poly (isophthalamide-graft-methacrylamide) and its utilization in the modification of cellulose acetate ultrafiltration membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 133–144.

Janes, K.A., Calvo, P. and Alonso, M.J., 2001, Polysaccharide colloidal particles as delivery systems for macromoleculs, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 83-97.

Justı, K.C., Fávere, V.T., Laranjeira, M.C.M., Neves, A., Peralta, R.A., 2005, Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) Ions by Chitosan Functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 369-74.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A, Timur, S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri-II, *Metalurji Dergisi*, 137, 46-51.

Kalyanı, S., Veera, M.B., Siva, K.N., Krishnaiah, A., 2009, Competitive Adsorption of Cu(II), Co(II) And Ni(II) from their Binary and Tertiary Aqueous Solutions Using Chitosan-Coated Perlite Beads as Biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 680-9.

Kang, D.W., Choi, H.R., Kweon, D.K., 1999, Stability constans of amidooximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 496-476.

Kannamba, B., Reddy, K.L., AppaRao, B.V., 2010, Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 939-48.

Kas, H.S., 1997, Chitosan properties, preperations and aplication to mikroparticulate systems, *Journal of Microencapsule*, 14, 689–711.

Kavlak, S., Can, H.K., Guner, A., Rzayev, Z.M.O., 2003, Rzayev, Effect of Ni(II), Cd(II), and Cu(II) metal ions on the ctrystallinity of poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid), *J. Appl.. Polym. Sci*, 90, 1708-1715.

Kavlak, S., Can, H.K., Z.M.O. Rzayev., 2006, Guner, Thermal properties of poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid) in the presence of ceptain metal chlorides, *J. Appl. Polym. Sci*, 100, 3926-3930.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maeddelerin Uzaklaştırılması,Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Kestwal, D.B., Kestwal, R.M., Chiang, B.H., Karve, M.S., 2011, Development of Dip-strip Sucrose Sensors: Application of Plant Invertase Immobilized in Chitosan–guar Gum, Gelatin and Poly-acrylamide Films, *Sensors and Actuators B*, 160, 1026-33.

Khor, E., Lim, L.Y., 2003, Implantable Applications of Chitin and Chitosan, *Biomaterials*, 24, 2339-49.

Knittel, D., Schollmeyer, E., 1998, Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung Teil 1: Ausgansposition, *Textilveredlung*, 33, Nr. ¾.

Kocak, N., Sahin, M., Arslan, G., Ucan, H.I., 2012, Synthesis of Crosslinked Chitosan Possessing Schiff Base and Its Use in Metal Removal, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22, 166–177.

Kumar, M.N.V.R., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., 1998, Trends in Color Removal from Textile Mill Effluents, *Colorage*, 40, 25-34.

Kumar, M.N.V.R., 2000, A Review of Chitin and Chitosan Applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46,1-27.

Kumar, M.N.V.R., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., Domb, A.J., 2004, Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chemical Reviews*, 104, 6017-84.

Kumar, M., Bijay, P.T., Vinod, K., 2009, Crosslinked Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blend Beads for Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1041-8.

Kurita, K., Mori, S., Nishiyama, Y. and Harata, M., 2002, N-Alkylation of Chitin and Some Characteristics of the Novel Derivatives, *Poly.Bull*, 48, 159-166.

Kurita, K., 2001, " Controlled functionalization of polysaccharide chitin" ,*Progress ın Polymer Science*, 26, 1921–1971.

Lee, D.W., Powers, K. and Baney, R., 2004, Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 58, 371-377.

Lı, X., Li, Y., Ye, Z., 2011, Preparation of Macroporous Bead Adsorbents Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan and their Adsorption Properties for Heavy Metals from Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 178, 60-8.

Lıu, T., Zhao, L., Sun, D., Tan, X., 2010, Entrapment of Nanoscale Zero-valent Iron in Chitosan Beads for Hexavalent Chromium Removal from Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 724-30.

Lıu, H., Yang, F., Zheng, Y., Kang, J., Qu, J., Chen, J.P., 2011a, Improvement of Metal Adsorption onto Chitosan/Sargassum Sp. Composite Sorbent by an Innovative Ion-Imprint Technology, *Water Research*, 45, 145-54.

Lıu, B., Wang, D., Li, H., Xu, Y., Zhang, L., 2011b, As(III) Removal from Aqueous Solution Using α-Fe2O3 Impregnated Chitosan Beads with As(III) as Imprinted Ions, *Desalination*, 272, 286–92.

Lıu, T., Wang, Z.L., Zhao, L., Yang, X., 2012, Enhanced Chitosan/Fe^0-nanoparticles Beads for Hexavalent Chromium Removal from Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 196-202.

Lim, Y., Kim, D., Lee, D.S., 1997, "Drug releasing characteristics of tyermoand pH-sensitive IPN based on poly(N-İsopropylacrylamide)" , *J. Appl. Polym. Sci*, 64, 2647.

Lopez-Leon, T., Carvalho, E.L.S., Seijo, B., Ortega-Vinuesa, J.L. and Bastos-Gonzalez, D., 2005, Physicochemical Characterization of Chitosan Nanoparticles: Electrokinetic and Stability Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 344-351.

Ma, l,, Lu, W., Wen, J., 2009, Encapsulation of Lactate Dehydrogenase in Carbon Nanotube Doped Alginate–Chitosan Capsules, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56, 102-7.

Mckay, G., Ho, Y.S., 1999, Process Biochemistry, 34, 451-65.

Mıller, S.M., Zimmerman, J.B., Novel, Bio-Based., 2010, Photoactive Arsenic Sorbent: TiO2-impregnated Chitosan Bead, *Water Research*, 44, 5722-9.

Mohamed, Z.E.S., Abo-Shosha, M.H. ve Ibrahim, N.A., 2009, *Carbohydrate Polymers*, 75, 479-483.

Monllor, P., Bonet, M.A., & Cases, F., 2007, Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics, *European Polymer Journal*, 43(6), 2481-2490.

Monterıo, O.A.C., ve Aıroldı, C., 1999, Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions, *Journal of Colloid and Inferface Science*, 212, 212-219.

Muzzarellı, R.A.A., Boudrant, J., Meyer, D., Manno, N., DeMarchis M, Paoletti, M.G., 2012, Current Views on Fungal Chitin/Chitosan, Human Chitinases, Food Preservation, Glucans, Pectins and Inulin: A Tribute to Henri Braconnot,

Precursor of the Carbohydrate Polymers Science, on the Chitin Bicentennial, *Carbohydrate Polymers*, 87, 995-1012.

Ngah, S.W.W., Ariff, N.F.M., Hanafiah, M.A.K.M., 2010, Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, 206, 225-36.

Ngah, W.S.W., Teong, L.C., Hanafiah, M.A.K.M., 2011, Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites: A Review, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-56.

Ngounou, B., Aliyev, E.H., Guschin, A.A. v.d. 2007, Parallel synthesis of libraries of anodic and cathodic functionalized electrodeposition paints as immobilization matrix for amperometric biosensors, *Bioelectrochemistry*, 71, 81-90.

Noll, K.E., Gounarıs, V., Hou, W.S., 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc, USA.

Ong, S.Y., Wu, J., Moochhala, S.M., Tan, M.H., Lu, J., 2008, Development of a Chitosan-Based Wound Dressing with Improved Hemostatic and Antimicrobial Properties, *Biomaterials*, 29, 4323-32.

Ortega, L., Lebrun, R., Blais, J.F. v.d. 2008, *Water Research*, 42, 1943-1952.

Övez, B., Yüksel, M., 2002, Parfümlerin Çapraz Bağlı Mikrokapsüllerden Yavaş Salgılanmaları. *Ekoloji Dergisi*, 3(10), 26-29.

Öztürk, E.B., Ersöz, A., Denizli, A., Say, R., 2008, Preconcentration of Phosphate Ion onto Ion-Imprinted Polymer, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 130-6.

Özvardarlı, A., 2006, Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri, Yüksek Lisans Tezi, *Tekirdağ Üniversitesi*, Tekirdağ.

Pal, A., Pan, S., Saha, S., 2013, Synergistically Improved Adsorption of Anionic Surfactant and Crystal Violet on Chitosan Hydrogel Beads, *Chemical Engineering Journal*, 217, 426-34.

Park, B.K., Kim, M.M., 2010, Applications of Chitin and Its Derivatives in Biological Medicine, *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 5152-64.

Patel, R.R. & Patel, J.K., 2010, Novel technologies of oral controlled release drug delivery system. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 1(2), 128-132.

Paulıno, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Tambourgi, E.B., Nozaki, J., Muniz, E.C., 2007, Capacity of Adsorption of Pb2+ and Ni2+ from Aqueous Solutions by Chitosan Produced From Silkworm Chrysalides in Different Degrees of Deacetylation, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 139-147.

Pehlivan, E., Arslan, G., 2007, Removal of Metal Ions Using Lignite in Aqueous Solution-Low Cost Biosorbents, *Fuel Processing Technology*, 88, 99-106.

Peng, Y., Chen, D., Ji, J., Kong, Y., Wan, H., Yao, C., 2013, Chitosan-modified Palygorskite: Preparation, Characterization and Reactive Dye Removal, *Applied Clay Science*, 74, 81-6.

Pıllaı, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P., 2009, Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation, *Progress in Polymer Science*, 34, 641-78.

Pıron, E., Accominoti, M., Domard, A., 1997, Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption, *Langmuir*, 13, 1653-8.

Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C. and Zou, X., 2004a, Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693-2700.

Qu, R.J., Sun, C.M., Fang, M., Zhang, Y., Ji, C.N., Xu, Q., Wang, C.H., Chen, H., 2009, Removal and Recovery of Hg(II) from Aqueous Solution Using Chitosan-Coated Cotton Fibers, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 717-27.

Rojas, G., Flores, J.A., Rodriguez, A., Lyc, M., Maldonado, H., 2005, Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*, 44, 31–36.

Rokhade, A.P., Patil, S.A., Aminabhavi, T.M., 2007, Synthesis and Characterization of Semi-Interpenetrating Polymer Network Microspheres of Acrylamide Grafted Dextran and Chitosan for Controlled Release of Acyclovir, *Carbohydrate Polymers*, 67, 605-13.

Rudall, K.M., Kenchington, W., 1973, The Chitin System, *Biological Reviews*, 48, 597-633.

Rzayev, Z.M.O., 2011, Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials, *International Review of Chemical Engineering*, 3, 153-215.

Rzayev, Z.M.O., Kırcı-Deniz, B., Deniz, H., 2008, Bioengineering functional copolymers, XI. Copper(II)-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-*co*-*N*-isopropyl acrylamide) macrocomplexes, *J. Appl. Polym. Sci*, 109, 903-909.

Sabarudın, A., Umemura, T., Motomizu, S., 2011, Chitosan Functionalized with di-2-Propanolamine: Its Application as Solid Phase Extractant for the Determination of Germanium in Water Samples by ICP-MS, *Microchemical Journal*, 99, 34-9.

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Fersa Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Sti, Ankara, 483s.

Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., 2005, "Nakbanpote, W, Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 36-42.

Sankararamakrıshnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Sanghi, R., 2006, Removal of Hexavalent Chromium Using a Novel Cross Linked Xanthated Chitosan, *Bioresource Technology*, 97, 2377-82.

Sankararamakrıshnan, N., Sharam, A.K., Sanghi, R., 2007, Novel Chitosan Derivative for Removal of Cadmium in the Presence of Cyanide from Electroplating Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 353-9.

Sargın, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., Ceter, T., 2015, "Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal", *Bioresource Technology*, 177, 1-7.

Saulo, A.A., 2003, Acrylamide in foods, *Food Safety and Technology*, 1-2.

Sawyer, C.N. and Mccarty, P.L., 1978, Chemistry for Environmental Engineering, 3rd. Ed,Mcgraw Hillinc, Sıngapore, 519.

Schmuhl, R., Krieg, H.M., Keizer, K., 2001, Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies.www.wrc.org.za. [Erişim Tarihi: 22.10.2010].

Shahıdı, F., Arachchi, J.K.V., Jeon, Y.J., 1999, Food Applications of Chitin and Chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 37-51.

Shahıdı, F., Abuzaytoun, R., Chitin, 2005, Chitosan, and co-products: Chemistry, production, Applications, and Health Effects, *Advances in Food and Nutrition Research*, 49:93-135.

Sharmın, N., Khan, R.A., Dussault, D., Salmieri, S., Akter, N., Lacroix, M., 2012, Effectiveness of Silane Monomer and Gamma Radiation on Chitosan Films and PCL-Based Composites, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 932-5.

Srınıvasa, R.P., Vijaya, Y., Veera, M.B., Krishnaiah, A., 2009, Adsorptive Removal of Copper and Nickel Ions from Water Using Chitosan Coated PVC Beads, *Bioresource Technology*, 100, 194-9.

Sun, X.Q., Peng, B., Jing, Y., Chen, J., Li, D.Q., 2009, Chitosan(Chitin)/Cellulose Composite Biosorbents Prepared Using Ionic Liquid for Heavy Metal Ions Adsorption, *Separations*, 55, 2062-9.

Şahin, M., Kocak, N., Arslan, G., Ucan,H.I., 2011, Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material*, 21, 69-80.

Şanlı, O., Pulat, E., 1993, "Solvent-assisted graft copolymerization of acrylam PET films using benzoyl peroxide initiator" , *J. Appl. Polym. Sci*, 47, 1-6.

Şencan, A., 2006, Sulu Çözelti Ve Deri Endüstrisi Atık Suyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi İle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Şengöz,O., 2014, Maleik Anhidrid İçeren Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Modifikasyonu,Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Tarım, E., 2011, Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Tok, S., 2009, Doğal Zeolit (klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi,* İstanbul.

Tran, H.V., Tran, L.D., Nguyen, T.N., 2010, Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and their Application for Removal of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solution, *Material Science and Engineering C*, 30, 304-10.

Tran, C.D., Duri, S., Ambra, Delneri, A., Franko, M., 2013, Chitosan-Cellulose Composite Materials: Preparation, Characterization and Application for Removal of Microcystin, *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 355-66.

Uzun, I., 2001, Sulu Çözeltiden Chitosan ve Mcm Chitosan ile Bazı Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, *D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.

Uzun I, 2005, Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan, *Dyes and Pigments*, 76-83.

Veera, M.B., Krishnaiah, A., Ann, J.R., Edgar, D.S., 2008, Removal of Copper(II) and Nickel(II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent, *Separation Science and Technology*, 43, 1365-81.

Vıjaya, Y., Popuri, S.R., Boddu, V.M., Krishnaiah, A., 2008, Modified Chitosan and Calcium Alginate Biopolymer Sorbents for Removal of Nickel(II) through Adsorption, *Carbohydrate Polymers*, 72, 261-71.

Vıtalı, L., Laranjeira, M.C.M., Goncalves, N.S., Favere, V.T., 2008, Spray-Dried Chitosan Microspheres Containing 8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic Acid as a New Adsorbent for Cd(II) and Zn(II) Ions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 42, 152-7.

Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T., 2003, "Ionic conductivity of chitosan membranes", *Polymer*, 44, 1057-1065.

Wan, M.W., Kan, C.C., Buenda, D.R., Maria, L.P.D., 2010, Adsorption of Copper(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan-coated Sand, *Carbohydrate Polymers*, 80, 891-9.

Wang, X.Y., Liu, W.J., Wang, X.B., Zhang Z.C., Liu H.R., 2007, *Materials Letters*, 61, 4478–4481.

Wang, K., Ruixue, Y., Zi, T., Qiang, Y., Jun, N., 2011, Synthesis and Characterization of Water-soluble Glucosyloxyethyl Acrylate Modified Chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48:753-7.

Wang, W.B., Huang, D.J., Kang, Y.R., Wang, A.Q., 2013, One-step *in situ* Fabrication of a Granular Semi-IPN Hydrogel Based on Chitosan and Gelatin for Fast and Efficient Adsorption of Cu^{2+} Ion, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 106 51-9.

Weı, Z., Wang, C., Zou, S., Liu, H., Tong, Z., 2012, Chitosan Nanoparticles as Particular Emulsifier for Preparation of Novel pH-responsive Pickering Emulsions and PLGA Microcapsules, *Polymer*, 53, 1229-35.

Wenqin, Wu., Yan, Yang., Haihui, Zhou., Tingting, Ye., Zhongyuan, Huang., Rui, Liu.,Yafei, Kuang., 2013, Highly Efficient Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Using Graphene Oxide, *Water Air Soil Pollut*, 224, 1372.

Wılson, L.D., Pratt, D.Y., Kozinski, J.A., 2013, Preparation and Sorption Studies of β-cyclodextrin–chitosan–glutaraldehyde Terpolymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 271-7.

Won, S.L., Lee, H.C., Jeong, Y.G., Min, B.G., Lee, S.C., 2009, Preparation and Acid Dye Adsorption Behavior of Polyurethane/Chitosan Composite Foams, *Fibers and Polymers*, 10, 636-42.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2010, A Review And Experimental Verification of Using Chitosan and its Derivatives as Adsorbents for Selected Heavy Metals, *Journal of Environmental Management*, 91, 798-806.

Xu, R., Zhou, Q., Li, F., Zhang, B., 2013, Laccase Immobilization on Chitosan/poly(vinylalcohol) Composite Nanofibrous Membranes for 2,4-dichlorophenol Removal, *Chemical Engineering Journal*, 222, 321-9.

Yan, X., Xiaohua, Z., 2008, Synthesis and properties of a novel crosslinked chitosan resin modified by L-lysine, *Reactive & Functional Polymers*, 1281–1289.

Yıldız, A., 2008, Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi**,** Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi*, Kocaeli.

Yın, L., Fei, L., Cui, F., Tang, C., Yin, C., 2007, Superporous Hydrogels Containing Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/O-carboxymethyl Chitosan Interpenetrating Polymer Networks, *Biomaterials*, 28, 1258-66.

Yu, K., Ho, J., McCandlish, E., Buckley, B., Patel, R., Li, Z., Shapley, N.C., 2013, Copper Ion Adsorption by Chitosan Nanoparticles and Alginate Microparticles for Water Purification Applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425, 31-41.

Zemmourıa, H., Drouiche, M., Sayeh, A., Lounici, H., Mameri, N., 2013, Chitosan Applıcation for Treatment of Beni- Amrane's Water Dam, *Energy Procedia*, 36,558-64.

Zhang, A.C., Sun, L.S., Xiang, J., Hu, S., Fu, P., Su, S., Zhou, Y.B., 2009, Removal of Elemental Mercury from Coal Combustion Flue Gas by Bentonite–Chitosan and their Modifier, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37, 489-95.

Zhao, S., Zhou, F., Li, L., Cao, M., Zuo, D., Liu, H., 2012, Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption of Chitosan-based Semi-IPN Hydrogel Composites, *Composites: Part B*, 43, 1570-8.

Zhu, H.Y., Jiang, R., Xiao, L., 2010, Adsorption of an Anionic Azo Dye by Chitosan/Kaolin/γ-Fe_2O_3 Composites, *Applied Clay Science*, 48, 522-6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Büşra Ebru ATAĞLU
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya 20.08.1989
Telefon	**:**	05064245671
Faks	**:**	
e-mail	**:**	ebru_ataoglu89@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Selçuklu Atatürk Lisesi, Selçuklu,Konya	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam Ediyor
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012-2013	Aloha Mental Aritmetik	Mental Aritmetik Eğitmenliği

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Ataoğlu, B.E., Şengöz, O., Okudan, A., Arslan, G., "VP-MA-NTBA Terpolimerinden Mikrokapsül Hazırlanması ve Cu(II) Gideriminde Kullanılması", .7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, poster sunum p 33, 01-05.09.2014, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.