T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN ESASLI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPIDA KÜRELERİN ELDESİ, KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI

Selin IŞIK

DANIŞMAN
Doç. Dr. Serkan EMİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 26.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Serkan EMİK(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Serdar AYDIN
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi Ayça BAL ÖZTÜRK
İstinye Üniversitesi
Eczacılık Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimi kadar uzun süren Yüksek Lisans öğrenimim boyunca engin bilgi ve tecrübelerini itinayla benimle paylaşan, her problemimi sabırla dinleyen ve çözüm odaklı olarak çözümlerini içtenlikle sunan, mentörüm, sevgili danışmanım Sayın Doç.Dr.Serkan EMİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince büyük bir sabır ve ilgi ile bana destek olan ve deneyimleri ile bana yol gösteren, analizlerimde yardımcı olan değerli Öğr.Gör.Eren YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen başta Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Akademisyenleri olmak üzere tüm akademisyenlerime teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca hem manevi destekleri ile yanımda olan hem de tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Dr.Nesrin OĞUZ, Ebru Kalelioğlu, Sema Şentürk, Büşra Eker, Oğuz Yücel, Tuğba Erol ve Kevser Bal arkadaşlarım olmak üzere isimlerini yazmakla bitiremeyeceğim tüm değerli arkadaşlarıma; her zaman destekçim ve yardımcım oldukları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında en büyük destekçilerim olan, sevgileri ile beni güçlü kılan en başta hayat arkadaşım, değerli eşim Ahmet YILMAZ'a ve ailerimize sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019 Selin IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**

İÇİNDEKİLER ..... **v**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**

TABLO LİSTESİ ..... **xi**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**

ÖZET ..... **xiv**

SUMMARY ..... **xv**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL KISIMLAR **2**

2.1. KİTOSAN (CS) 2

2.2. KİTOSANIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ 2

2.3. KİTOSANIN TÜREVLERİ VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ 4

2.4. KİTOSANIN UYGULAMA ALANLARI VE MODİFİKASYONLARI 6

2.5. İÇ İÇE GEÇMİŞ ÇARPRAZ BAĞLAR (IPN) VE SENTEZ YÖNTEMLERİ 6

2.5.1. Ardışık IPN Sentez Yöntemi 8

2.5.1. Eş Zamanlı IPN Sentez Yöntemi 9

2.6. KİTOSANIN ÇARPRAZ BAĞLANMASI 10

2.7. ADSORPSİYON KİNETİĞİ 10

2.7.1. Pseudo Birinci Derece Kinetik Modeli 10

2.7.2. Pseudo İkinci Derecede Kinetik Modeli 11

2.7.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli 12

2.7.4. Elovich Denklemi Modeli 13

2.8. ADSORPSİYON İZOTERMİ 13

2.8.1. Langmuir İzotermi 14

2.8.2. Freundlich İzotermi 14

2.8.3. Dubinin-Radushkevich-Kagamer İzotermi 15

2.8.4. Temkin İzotermi 16
2.9. IPN YAPI SENTEZİ, BOYAR MADDE ADSORPSİYONU VE UYGULAMALARI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR 17
2.9.1. Son Zamanlarda Yapılan Güncel Çalışmalar 19
3. MALZEME VE YÖNTEM 21
3.1. KİMYASAL MALZEMELER 21
3.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER 23
3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER 23
3.3.1. Kitosan Kürelerinin Eldesi 23
3.3.2. Kitosan Kürelerinin Çarpraz Bağlanması 24
3.3.3. Çarpraz Bağlı Kitosan Kürelerinin Modifikasyonu 25
3.3.4. Çarpraz Bağlı Modifiye Kitosanın IPN Oluşumu 26
3.3.5. Adsorpsiyon için Stok Boya Çözeltilerinin Hazırlanması, Kalibrasyonları ve Dozlama Miktarı Tayini 27
3.3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 28
3.3.7. Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi 29
3.3.8. Adsorpsiyonda Ph Etkisi 30
4. BULGULAR 31
4.1. FTIR ANALİZİ 31
4.2. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ VE UYGULAMALARI 33
4.2.1. Langmuir İzotermi 35
4.2.2. Freundlich İzotermi 38
4.2.3. DRK İzotermi 40
4.2.4. Temkin İzotermi 41
4.3. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ VE UYGULAMALARI 43
4.3.1. Pseudo Birinci Derecede ve İkinci Derece Kinetik Modeli 44
4.3.2. Elovich Kinetik Modeli 50
4.4. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYONUN PH ETKİSİ 54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 56
5.1. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON 56
5.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 57

5.3. ADSORPSİYON KİNETİKLERİ.....58
KAYNAKLAR.....60
ÖZGEÇMİŞ.....67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Selüloz, Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları. 3

Şekil 2.2: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi. 7

Şekil 2.3: Kimyasal çapraz bağlanma ağ yapısı. (a) doğrusal bir zincir, (b) dallı bir zincir ve (c) çapraz bağlı bir ağ. Oklar, zincirlerin daha fazla çapraz bağlantı bölgesine gideceğini göstermektedir. 7

Şekil 2.4: IPN ve semi-IPN ağ yapısı. 8

Şekil 2.5: Ardışık IPN sentezi. 9

Şekil 2.6: Eş zamanlı IPN sentezi. 9

Şekil 3.1: Kullanılan monomer ve başlatıcının kimyasal yapıları. 21

Şekil 3.2: Safranin-T boyar maddesinin kimyasal yapısı. 22

Şekil 3.3: İndigo Carmine boyar maddesinin kimyasal yapısı. 22

Şekil 3.4: Sentezlenen kitosan küreleri. 24

Şekil 3.5: Çarpraz bağlanmış kitosan küreleri. 25

Şekil 3.6: Modifiye çarpraz bağlı kitosan küreleri. 26

Şekil 3.7: IPN yapıda çarpraz bağlı modifiye kitosan. 27

Şekil 4.1: Kitosan ve kitosan ile sentezlenen ürünlere ait FTIR spektrumları. 32

Şekil 4.2: Safranin T boyar maddesi ile yapılan izoterm uygulamasının farklı konsantrasyonlarının stok ve uygulama sonrası UV ölçüm spektrumu. 33

Şekil 4.3: İndigo carmine boyar maddesi ile yapılan izoterm uygulamasının farklı konsantrasyonlarının stok ve uygulama UV spektrumu. 34

Şekil 4.4: İndigo carmine boyar maddesi ile yapılan pH uygulamasının farklı pH değerlerinin stok ve uygulama UV spektrumu. 35

Şekil 4.5: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 36

Şekil 4.6: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 37

Şekil 4.7: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 39

Şekil 4.8: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 39

Şekil 4.9: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 40

Şekil 4.10: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 41

Şekil 4.11: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 42

Şekil 4.12: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi. 42

Şekil 4.13: Safranin T boyar maddesi ile yapılan kinetik uygulamasının farklı zamanlardaki konsantrasyon ölçümleri ile stok ölçümü UV spektrumu. 44

Şekil 4.14: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 46

Şekil 4.15: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 46

Şekil 4.16: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 47

Şekil 4.17: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği..... 47

Şekil 4.18: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 48

Şekil 4.19: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 49

Şekil 4.20: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci derceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 50

Şekil 4.21: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci derceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 50

Şekil 4.22: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 51

Şekil 4.23: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 52

Şekil 4.24: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 53

Şekil 4.25: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği. 53

Şekil 4.26: Safranin t ile indigo carmin boyar maddesinin mix çözeltisine kinetik adsorpsiyon uygulması ile farklı zamanlardaki kinetik ölçüm UV spektrumu. 54

Şekil 4.27: Safranin t ile indigo carmin boyar maddesinin mix çözeltisine pH 3 değerinde kinetik adsorpsiyon uygulması ile farklı zamanlardaki kinetik ölçüm UV spektrumu. 55

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Atık sudan çeşitli boyaların uzaklaştırılması için kullanılan kitosan kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve deney koşulları.....4

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....22

Tablo 4.1: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri. 37

Tablo 4.2: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri. 38

Tablo 4.3: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri. 40

Tablo 4.4: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri. 43

Tablo 4.5: Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri.....45

Tablo 4.6: Safranin T boyar maddesinin non lineer olarak Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri. 49

Tablo 4.7: Elovich kinetik modeli verileri.....51

Tablo 4.8: Safranin T boyar maddesinin non lineer olarak Elovich kinetik verileri. 52

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

CS : Kitosan
EDTA : Etilendiamintetraasetik asit
DTPA : Dietilentriaminpentaasetik asit
EPI-DMA : Epiklorohidrindimetilamin
AAm : Akrilamid
AASS : Akrilik asit sodyum tuzu
EGDMA : Glikol dimetakrilat
AASS : Akrilik asit sodyum tuzu
NMBA : N, N'metilenbisakrilamid
BDMA : 1,4 bütan-diol dimetakrilat
TMPTA : Trimetil propan triakrilat
PVA : Poli vinil alkol
AA : Akrilik asit
GLA : Gluter aldehit
MBA : N,N'metilenbisakrilamid
KPS : Potasyum persülfat
TEMED : N,N,N',N'- tetrametiletilendiamin
TEGDMA : Tetraetilen glikol dimetil akrilat
H_2S0_4 : Sülfürik asit
Fe_30_4 : Demir III oksit
CH_3COOH : Asetik asit
NaOH : Sodyum hidroksit
C_3H_8O : Propan-1-ol
$C_2H_3O_2Cl$: Monokloroasetik asit
DMAEM : Dimetilaminoetil metakrilat
EGDM : Etilen glikol dimetakrilat
TEMED : N,N,N',N'- tetrametiletilendiamin
TEGDMA : Tetraetilen glikol dimetil akrilat
$C_{13}H_{16}O_2$: 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone
AcA : Asetik asit

Kısaltmalar	Açıklama
Temp (T)	: Sıcaklık
IPN	: Interpenetrating polymer network (İç içe geçmiş polimer ağ yapısı)
SIN	: Simultaneous interpenetrating network (Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapısı)
3D	: Üç boyutlu
q_t	: Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
q_e	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
t	: Süre
k_1	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_{int}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
α	: t = 0 için adsorpsiyon hız sabiti
β	: Adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyona bağlı parametre
C_e	: Adsorpsiyon denge çözelti konsantrasyonu
q_0	: Birim adsorban tarafından adsorplanan max. madde miktarı
b	: Adsorpsiyon enerjisini gösteren sabit
K_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
ε	: Polany potansiyeli
Ea	: Adsorpsiyon enerjisi
B	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit
R	: Gaz Sabiti
K_t	: Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti
BB 17	: Bazik Mavi 17
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
ST	: Safranin T
İC	: İndigo carmine
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
C_i	: Başlangıçtaki stok boyar madde konsantrasyonu
C_t	: Çözelti içerisinde adsorplanmayan boyar madde konsantrasyonu
m_k	: Kuru modifiye kitosan kütlesi
V	: Hazırlanan boyar madde çözeltisinin hacmi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN ESASLI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPIDA KÜRELERİN ELDESİ, KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI

Selin IŞIK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK

Çalışmamızda düşük molekül ağırlıklı saf kitosan, küre formuna getirilmiş ve çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanmış olan kitosan kürelerini karboksi grupları ile polimerize edilerek; safranin t ve indigo carmin boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun optimum pH, konsantrasyon ve kinetik hız sabitlerin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Temmuz 2019, 82 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kitosan küreleri, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, safranin t, indigo carmine.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION, CHARACTERIZATION and APPLICATION OF CHITOSAN BASED IPN TYPE BEADS

Selin IŞIK

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan EMİK

In our study, low molecular weight pure chitosan was prepared by cross-linking and chitosan beads prepared by crosslinker polymerization with carboxy groups; Determination of optimum pH, concentration and kinetic rate constants of adsorption of safranin t and indigo carmin dyes solutions.

July 2019, 82 pages.

Keywords: Chitosan beads, adsorption isotherm, adsorption kinetics, safranin t, indigo carmine.

1. GİRİŞ

21.yüzyıla kadar kitosan sadece botanik alanında (bitkilerin beslenmesinde) ve atık su gideriminde kullanılıyorken, gelişen teknoloji, endüstri ve bilimsel projeler sayesinde, kitosanın sahip olduğu biyobozunurluk, biyouyumluluk, yenilenebilirlik, toksik olmama, antitümör, antibakteriyel ve antimikrobiyel özellikler; kitosanı; elzem bir biyopolimer haline getirmiştir [1].

Kitosan bu önemli özellikleri sayesinde günümüzde; atık su iyileştirmenin yanında radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında, tarımda, haşera gidermede, gübrede, kağıt hamurlarında, yüzey kaplamalarda, ilaç sanayisinde, besin korumada, kozmetikte ve membran ayrımında gibi bir çok endüstri alanında kullanılmaktadır [1].

Kitosan; yapısındaki aktif rol alabilen amino ve hidroksil gruplarının varlığından dolayı ağır metalleri ve boyaları uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılabilir [2].

Kitosan; asidik ortamda elektrostatik çekim ile anyonik boyaları güçlü bir şekilde adsorbe ettikten sonra, yapısındaki amino grupları ile de katyonize edilebilmektedir [3].

Tez çalışmamda Kitosanın, safranin t ve indigo carmine boyar maddeleri tarafından adsorplanarak giderilmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Reduschkevich izoterm modellerinin deney sonuçları ile olan uyumu araştırılmıştır. Son olarak; kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin, çözelti pH ının, adsorban miktarının ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon vermini etkilediği görülmüştür. En fazla adsorpsiyonu yaptığı süreç, pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu belirlenmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon verimi karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KİTOSAN (CS)

Kitosan omurgasız hayvanların dış iskeletinden elde edilen; bir yan ürün olan kitinin alkali de-N-asetilasyonu ile elde edilen, özellikli yapıya ve karaktere sahip bir amino-polisakkarittir [4,5,6].

Doğal olarak karides, yengeç veya ıstakoz gibi deniz omurgalı hayvanlarının dış iskeletinde bulunan, selüloz benzeri bir biyopolimer olan kitin; aynı zamanda mantar ve mayalarda da bulunabilen, doğadaki en yaygın ve pahalı olmayan bir aminopolisakkarittir [7,8,9,10].

Kitosanın keşfi, 1811 yılında Profesör Henri Braconnot'un mantarlardan başarılı bir şekilde izole etmesiyle yapılmıştır. Çeşitli bilim adamları tarafından yapılan araştırmalar sonucu; kitin'in alkali şartlar altında işlenmesinin çözünür bir türeviyle sonuçlandığını kanıtlamışlardır. 1894 yılında Hoppe-Seyler bu türevi kitosan olarak adlandırıp, tanımlamıştır [11].

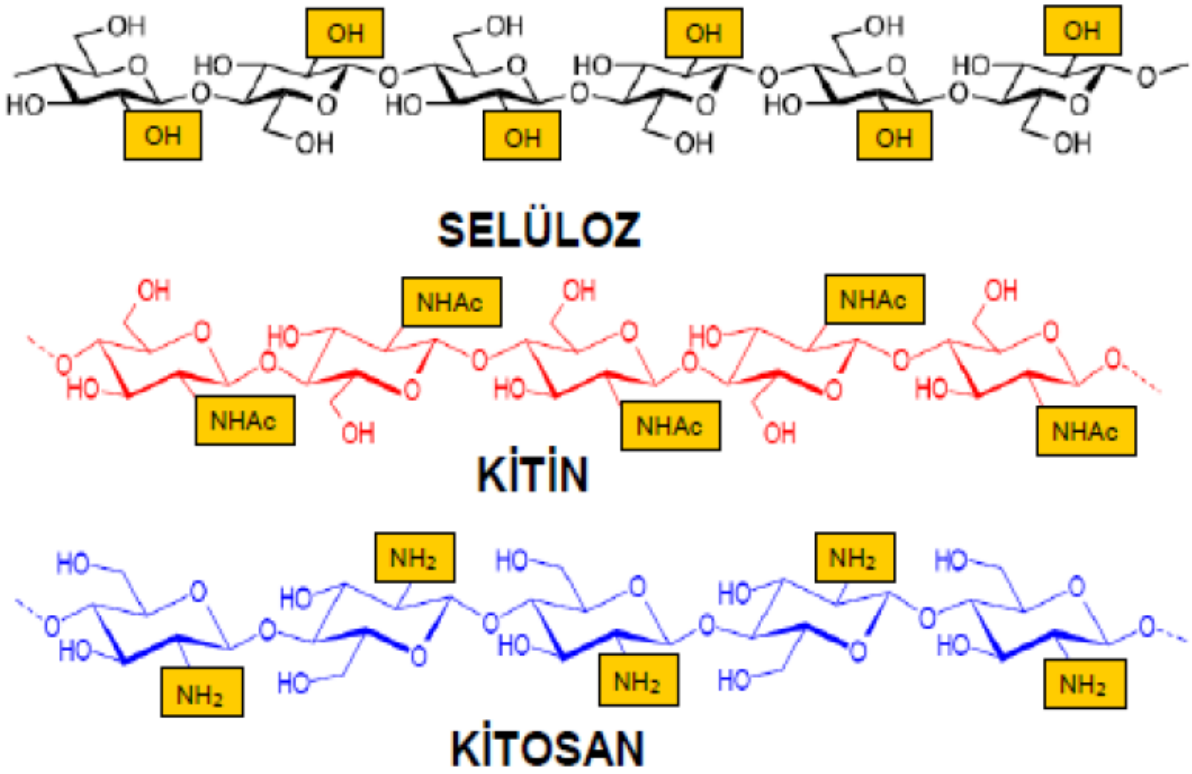
Şekil 2.1 de selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları ile bağlı grupları gösterilmiştir [12].

2.2. KİTOSANIN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Kimyasal reaksiyonlarda; kitin biyopolimerinin yüksek sıcaklık altında sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit bulunan ve homojen olmayan ortamda distilasyonu ile kitinli biyopolimer; kitosan polimerine modifiye olmaktadır (dönüşmektedir). Kitosan; sentezi zor olmayan,insan ve çevre dostu ,çok pahalı olmayan bir biyopolimerdir [13].

Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiplerdir. Hem kitin hem de kitosan, kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki iki numaralı karbona bağlı gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir [14].

Kitosan, ağırlıklı olarak - (1 → 4) -2-asetoamido2-deoksi-d-glikoz zincirlerinin dallanmamış zincirlerinden oluşan bir polisakkarid olan kitinin deasetilasyonundan sentezlenen doğal bir poliaminosakkarit türüdür [15].



Şekil 2.1: Selüloz, Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları.

Kitosan, hidrofilikliği, biyouyumluluğu, biyobozunabirliği, toksisitesi, adsorpsiyon özellikleri gibi üstün özellikleri nedeniyle enzim immobilizasyonu için doğal destek olarak bilinir [3].

Kitosan; yapısındaki aktif rol alabilen amino ve hidroksil gruplarının varlığından dolayı ağır metalleri ve boyaları uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılabilir [2].

Kitosan; asidik ortamda elektrostatik çekim ile anyonik boyaları güçlü bir şekilde adsorbe ettikten sonra, yapısındaki amino grupları ile de katyonize edilebilmektedir [3].

Kitosanın pH'a çok duyarlı olmasından dolayı, pH değerlerine bağlı olarak ya jel oluşturabilir ya da çözünebilir [16].

Kitosanın performansını adsorban olarak geliştirmek için, literatürde çapraz bağlayıcı reaktiflerden glioksal, formaldehit, glutaraldehit, epiklorohidrin, etilen glikon diglisidil eter ve izosiyanatlar kullanılmıştır [17].

2.3. KİTOSANIN TÜREVLERİ VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ

Kitosan türevleri yaygın olarak adsorban olarak araştırılmıştır. Bunlar arasında kitosan türevleri içeren azot, fosfor ve kükürt heteroatomlar ve diğer türevleri kitosan taç eterleri ve kitosan etilendiamintetraasetik asit (EDTA) / dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) kompleksleri gibi kitosan türevleri bulunmaktadır [18,19].

Son zamanlarda, ağır metalleri ve boyaları atık sudan adsorbe etmek için kitosan kompozitleri geliştirilmiştir. Montmorillonite [20], poliüretan [21], aktif kil [22], bentonit [23], poli vinil alkol, poli vinil klorür, kaolinit [24], palmiye yağı külü [25] ve perlit [26] gibi kitosan ile kompozit oluşturan çeşitli maddeler kullanılmıştır.

Atık sularda bulunan boyar maddelerin giderilmesinde kullanılan kitosan kompozitlerinin listesi Tablo 2.1'de özetlenmiştir [1].

İlerleyen bölümlerde, boyar maddelerin giderilmesi için geliştirilmiş olan kitosan karışımları ayrı ayrı tartışılacaktır.

Tablo 2.1: Atık sudan çeşitli boyaların uzaklaştırılması için kullanılan kitosan kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve deney koşulları.

Adsorbent	Adsorbate	Adsorp capacity (mg/g)	pH	Temp (°C)	Kinetic model	Isotherm	Reference
Chitosan/montmorillonite	Congo Red	53.42	7.0	30	Pseudo-second-order	Langmuir	Wang and Wang (2007)
Chitosan/polyurethane	Acid Violet 48	30.00	7.0	30	Pseudo-second-order	Langmuir	Won et al. (2009)
Chitosan/activated clay	Methylene blue	330.0	7.1	30	Pseudo-second-order	Freundlich	Chang and Juang (2004)
Chitosan/activated clay	Reactive dye RR222	1912	6.5	30	Pseudo-first order	Freundlich	Chang and Juang (2004)
Chitosan/bentonite	Tartrazine	294.1	2.5	47	Pseudo-second-order	Langmuir	Wan Ngah, Ariff, and Hanafiah (2010)
Chitosan/bentonite	Malachite Green	435.0	6.0	37	Pseudo-second-order	Langmuir	Wan Ngah, Ariff, Hashim, et al. (2010)
Chitosan/oil palm	Reactive Blue 19	909.1	6.0	50	Pseudo-second-order	Redlich–Peterson	Hameed et al. (2008)
Chitosan/kaolin/-γ-Fe_2O_3	Methyl orange	–	6.0	–	–	–	Zhu et al. (2010)

Kitosan kompozitlerin asidik ortama daha iyi adsorpsiyon kapasitesi ve direnç gösterdiği kanıtlanmıştır [27].

Kitosanın sudaki çözünürlüğü arttırmak için kimyasal modifikasyonlarla kitosanın fonksiyonel türevlerini hazırlama çabaları rapor edilmiştir [28,29,30].

Kitosanın yapısındaki hidroksi ve amin gibi fonksiyonel gruplar çok iyi hidrojen bağlayıcı, verici ve alıcılardır [31].

Eser miktarda safsızlıkların giderilmesi yüksek maliyet gerektirdiğinden dolayı, yüksek miktarda boyaların uzaklaştırılmasında standart yöntemlerinin uygulanması için elverişsiz hale gelir [17].

Tekstil sanayisinin hızla büyümesi sonucu boyalar ileri derece su kirliliklerinin baş sebebi olmuştur. Renklendirici atıklarının denize bırakılması, insan sağlığı ve deniz canlıları üzerinde büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Boyaların tekstil liflerine aktarılmasındaki yetersizlik, zararlı maddeler içeren renklendiricilerin atıklarla birlikte salınmasına neden olmuştur. Bu sebeple, maddeleri yok etmek için arıtma işlemi, çevresel bir sorun yaratma potansiyeli ortaya çıkana kadar dikkate alınmamıştır. Boya içeren atık suların inert özelliklerinden dolayı giderilmeleri zordur. Atık sulardaki boya moleküllerinin düşük konsantrasyonu da boyaların giderilmesindeki zorluklardan bir başkasıdır.

Gelişen endüstri ve teknolojiyle beraber, daha çok artan çevre kirliliği, insanlar için günümüzün en büyük tehlikelerindendir. Artan çevre kirliliği; hava ve su kirliliği olarak çoğalarak devam etmektedir. Toprakaltı ve yeryüzü sularında kirliliğin artmasıyla, ağır metal iyonlarının yükselmesiyle, artan toksik etkinin yaşayan mikroorganizmalara olumsuz etkisi tedirgin etmiştir [32,33,34,35].

Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında diğer kullanılan yöntemler ise; aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon, koagülasyon (pıhtılaştırma) ve flokülasyon (çökeltme) , ters osmos, aktifleşmiş çamur, bakteriyel aksiyon, kimyasal oksidasyon, ozonlama, membran filtrasyonu gibi fiziksel yöntemler, iyon değişimi ve elektrokimyasal teknikler olup bu yöntemler hem maliyetli hem de etkisizdir [36].

Gelişen teknoloji ile standart atıksu arıtma süreçlerine alternatif olarak boyaların adsorbe edilmesi için kitosan kompozitlerin kullanıldığı yeni adsorpsiyon teknikleri geliştirilmiştir [37].

Yaşam bilimlerindeki çeşitlendirilmiş uygulamalar için doğal biyopolimerlerin kullanılması, yenilenebilir tarım veya deniz ürünleri kaynaklarından elde edilebilirlik, biyo-uyumluluk, biyo-bozunabilirlik, dolayısıyla ekolojik güvenliğe ve belirli sonlar için kimyasal veya enzimatik olarak modifiye edilmiş çeşitli türevlerin hazırlanmasına imkan vermek gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Doğal makromoleküllerin bir sınıfı olarak polisakkaritler, aşırı derecede biyoaktif olma eğilimindedir ve genellikle tarımsal hammaddelerden veya kabuklu kabuklu atıklardan elde edilirler. Selüloz, nişasta, pektin vb. Eskiden türetilen biyopolimerlerdir, kitin ve kitosan ise bunlardan elde edilir.

2.4. KİTOSANIN UYGULAMA ALANLARI VE MODİFİKASYONLARI

Kitosan, tarım, paketleme, gıda biyoteknolojisi, tıbbi ve eczacılık gibi çok çeşitli alanlarda sayısız uygulama sergilemektedir. Bununla birlikte, bazı spesifik uygulamalar için, düşük moleküler ağırlıklı kitosanlar veya greftler (sentetik monomerlerle) kitosan kopolimerleri, olağanüstü fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Bu tür bir aşılama reaksiyonu sırasında, kitosanın bir kısmının, özellikleri doğal kitosandan çok farklı olan modifiye kitosan sentezlenmek üzere geniş çaplı çapraz bağlanmaya maruz kaldığı gözlemlenmiştir [38,39,40].

Bununla birlikte, polimer çapraz bağlanması, su / biyoaktif malzemelerin serbest yayılmasına izin veren ve ayrıca polimerin mekanik özelliklerini arttıran kalıcı bir kovalent ağın oluşmasına yol açmaktadır. Bu oluşan yeni ağlardan ötürü kovalent olarak çapraz bağlanmış olan kitosan molekülleri, sürekli ağ sistemleri ve difüzyon sistemleri olarak temel uygulama alanları mevcuttur. Kimyasal çapraz bağlar, kovalent olarak çapraz bağlanmış kitosandaki gibi, geri dönüşümsüz kovalent bağlarla oluşturulur ve pH sıcaklık gibi fiziksel ortam değişkenlerinden etkilenmezler [41,42].

2.5. İÇ İÇE GEÇMİŞ ÇARPRAZ BAĞLAR (IPN) VE SENTEZ YÖNTEMLERİ

Çapraz bağla oluşmuş iki polimerize örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle iç içe geçmiş ağ yapı oluşur. Buradaki fiziksel birleşmenin nedeni, iki polimerize örgünün iç içe geçirilmesiyle başlangıç polimerlerinin kendi niteliklerini sakladığı bir ağ yapı oluşturmaktır. İngilizcede '*Interpenetrating Polymer Network'* olarak telaffuz edildiğinden, bilimsel kaynaklarda '*IPN'* olarak kısaltılarak kullanılmaktadır. IPN işleminde ilk olarak çapraz bağlı polimer hazırlanır, ikinci aşama olarak; çarpraz bağlı polimer, ahenkli monomer, reaksiyon başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilerek polimerizasyon yapılır [43].

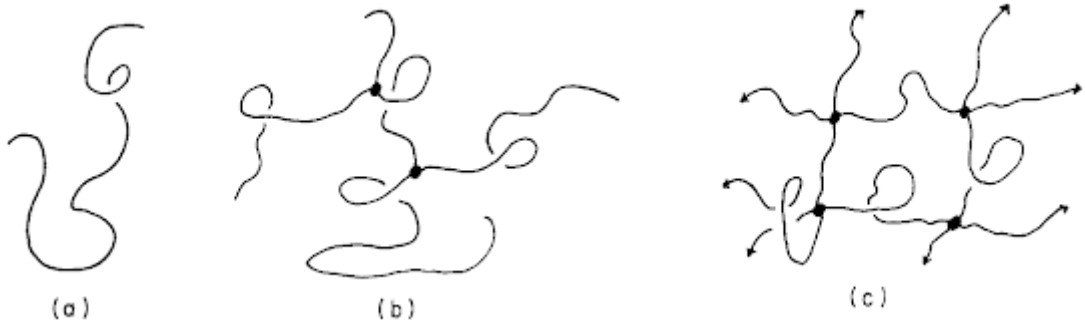
IPN yapıda ahenkli polimer kalıpları ne kadar fazlaysa, IPN oluşumu o kadar pozitif olur. IPN yapıda kimyasal etkileşim olmadığından, monomer de çapraz bağlayıcı polimer de kendi niteliklerini sakladığından, daha ahenkli yapılar elde edilir. Özetle, çapraz bağlamanın hedefi, arzu edilen şekilde maksimum ahenkli polimerler sentezlenmesi olduğundan, ana niteliklerinin saklandığı, istenilerek tercih edilen yapıdır [44,45].

Polimerlerin şekilleri, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine de etki etmektedir. Şekil 2.2 de gösterildiği gibi polimerler; doğrusal, dallanmış ve ya çapraz bağlanmış formlarda olabilir. Çapraz bağlanmış yapılarda, bağ miktarının yüksek sayıda olması ağ yapılı polimerin sentezlenmesine sebep olabilir [46,47].



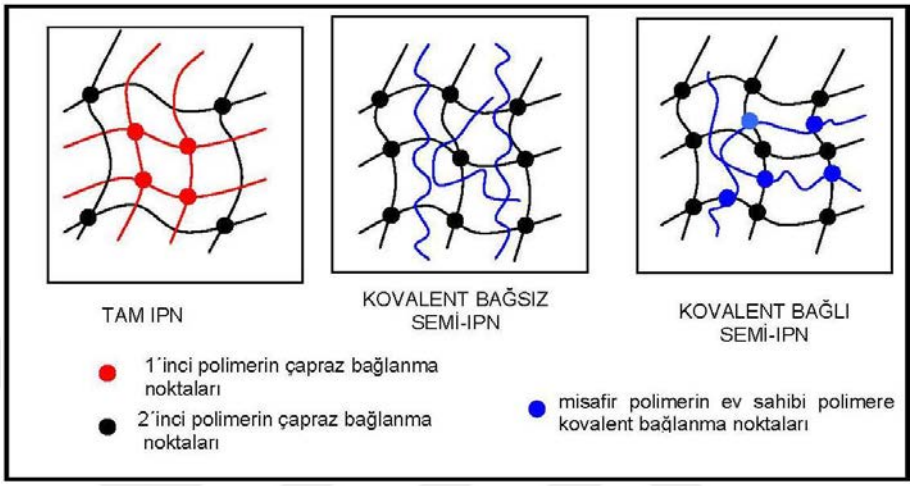
Şekil 2.2: Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi.

Kimyasal bir çapraz bağlantıyı, ikiden daha büyük bir fonksiyonelliğe sahip kovalent bir bağlantı olarak tanımlanabilir, zincir parçaları genellikle diğer çapraz bağlantı alanlarına uzanır, böylece bir ağ oluşturur. Şekil 2.3; bir çapraz bağın yapısını göstermektedir [46].



Şekil 2.3: Kimyasal çapraz bağlanma ağ yapısı. (a) doğrusal bir zincir, (b) dallı bir zincir ve (c) çapraz bağlı bir ağ. Oklar, zincirlerin daha fazla çapraz bağlantı bölgesine gideceğini göstermektedir.

IPN iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler; monomerlerinden en az birinin çapraz bağlı olduğu 3D, ağ yapılı polimerlerdir. IPN sentezinde kullanılan monomer ya da polimerler düz zincirli olduğu zaman; yarı-IPN yapı elde edilmiş olur. Şekil 2.4'de IPN ve yarı-IPN yapılar gösterilmektedir. Yarı-IPN literatürde semi-IPN olarak adlandırılmaktadır [48,49,50,51,52].

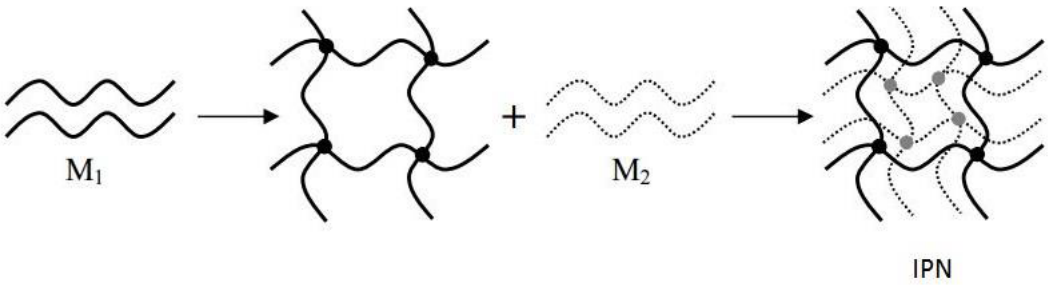


Şekil 2.4: IPN ve semi-IPN ağ yapısı.

IPN yapıda polimerlerin sentezi ise genel olarak; ardışık ve eş zamanlı olmak iki yöntemde gerçekleştirilir.

2.5.1. Ardışık IPN Sentez Yöntemi

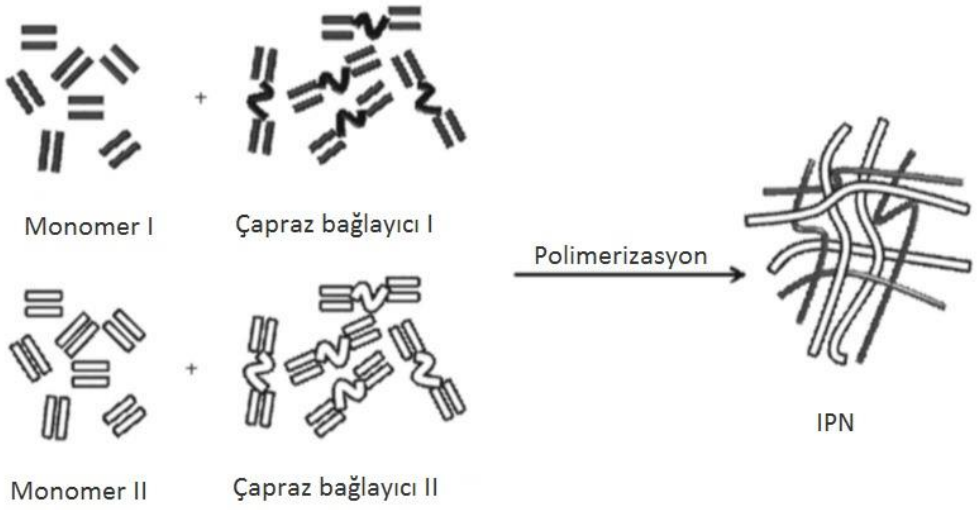
Tez çalışmamızda da kullandığımız IPN sentez yöntemi olan ardışık sentezde; başlangıçta birinci polimer ağı elde edilir. Akabinde, diğer ağın monomeri, çarpraz bağlayıcısı ve reaksiyon başlatıcısı karıştırılarak ilk polimer ağı içerisinde polimerleştirildiğinde iç içe geçmiş çarpraz bağlı ağ yapı (IPN) Şekil.2.5'te gösterilen şekilde ardışık yöntemle sentezlenmiş olur [53,54,55].



Şekil 2.5: Ardışık IPN sentezi.

2.5.1. Eş Zamanlı IPN Sentez Yöntemi

IPN sentezinde diğer bir sentez yöntemi olan eş zamanlı sentez yönteminde; iç içe geçmiş ağ yapısını oluşturan tüm bileşenler yani polimerler, monermerler, çarpraz bağlayıcı ve reaksiyon başlatıcı aynı anda Şekil.2.6'daki gibi polimerleştirilerek şekillendirilir. Eş zamanlı IPN sentezi; literatürde " SIN *(Simultaneous Interpenetrating Network)* " olarak telaffuz edilir. Bu sentez yöntemi birbirine ters etki yapıp engellemeyen, birbiri ile etkileşime girmeyen polimerler, monomerler, çarpraz bağlayıcılar ve reaksiyon başlatıcılar için uygundur [53,54,56, 57,58].



Şekil 2.6: Eş zamanlı IPN sentezi.

2.6. KİTOSANIN ÇARPRAZ BAĞLANMASI

Çapraz bağlı kitosanda, polimerik zincirler bir 3D ağın oluşumuna yol açan çapraz bağlayıcılar ile birbirine bağlanır. Bunlar, genellikle iyonik olan başka bir polimerle veya kitosan greftlemesinden sonra agregasyonla kompleksleştirilerek oluşturulabilir. Bu tür modifiye kitosanların biyouyumluluğu, insanlarda uygulama problemli olabilen potansiyel olarak toksik yardımcı moleküllerin veya çapraz bağlayıcıların izlerinin varlığından dolayı henüz değerlendirilmemiştir. Bu kazanılmış özelliklerle bağlantılı olarak, iç içe geçmiş ağ yapılı polimerik adsorbanlar, atık su çalışmalarından boya ve ağır metal uzaklaştırılmasında büyük ilgi görmüştür [59,60].

Çapraz bağlayıcılar, iki ardışık çapraz bağ arasındaki zincirlerinkinden çok daha küçük molekül ağırlıklı moleküllerdir. Kitosanın katyonik yapısı, sulu çözeltilerin çok yönlülüğünü sınırlar çünkü suda çözünebilir kitosan tuzları oluşturmak için fazla miktardaki belirli asitler gereklidir [59,60].

Çapraz bağlanma ajanları, kitosanı sadece asit çözeltileri içinde stabilize edemediğinden çözünmez hale gelir, bundan dolayı da mekanik özelliklerini de arttırır [16].

2.7. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetiği; bir adsorpsiyonun hızının ve mekanizmasının tayininde kullanılan en önemli çalışmadır. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için deneysel verilere Pseudo birinci derece kinetik modeli, Pseudo ikinci derece kinetik modeli, Partikül içi difüzyon modeli ve Elovich denklemleri uygulanır.

2.7.1. Pseudo Birinci Derece Kinetik Modeli

Pseudo birinci dereceden hız denklemi; adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede yaygın olarak kullanılan kinetik model olup, Lagergren tarafından geliştirilmiştir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.1) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \qquad (2.1)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Süre (dk)

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.2) elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \times t \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2)'nin lineerinin alınmış hali ile eşitlik (2.3) elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.3)$$

ln (q_e-q_t) ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilerle hesaplanan qe değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması halinde adsorpsiyon hızının Pseudo birinci dereceden hız denklemine uygun olduğu belirlenir. Çizilen ln (q_e-q_t) ile t grafiğinin eğiminden k_1 ve kesiminden q_e değerleri hesaplanabilir [61,62,63].

2.7.2. Pseudo İkinci Derecede Kinetik Modeli

Pseudo ikinci dereceden hız denklemi; adsorpsiyon denge kapasitesine ayarlıdır ve difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olup, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.4) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Süre (dk)

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.5) elde edilir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5)'in lineerinin alınmış hali ile eşitlik (2.6) elde edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e}\, t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.6)$$

t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilerle hesaplanan q_e değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması halinde adsorpsiyon hızının pseudo ikinci dereceden hız denklemine uygun olduğu belirlenir. Çizilen t/q_t ile t grafiğinin eğiminden k_2 ve kesiminden q_e değerleri hesaplanabilir [63,64].

2.7.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli; üç temel mekanizma ile betimlenir. Birincisi; sınır tabakası difüzyonunun kontrolü ile dış yüzey adsorpsiyonu (ani adsorpsiyon), ikincisi; partikül içi difüzyon hızı kontrolündeki aşamalı adsorpsiyon ve üçüncüsü ise denge kademesidir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.7) ile ifade edilmiştir.

$$q_t = k_{int} \times t^{1/2} \quad (2.7)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^{1/2}$)

t : Süre (dk)

qt ile $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafik üç farklı doğrudan oluşur. Bu üç doğrunun eğiminden ise partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}) hesaplanabilir [65,66,67].

2.7.4. Elovich Denklemi Modeli

Elovich denklemi modeli; heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklayan, Ho ve McKay tarafından geliştirilen bir kinetik modeldir. Elovich denkleminin; çözeltilerde adsorpsiyon çalışmalarında da kullanıldığı yapılan çalışmalarda görülmektedir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.8) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.8)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

α : t = 0 için adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dk)

β : Adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyona bağlı parametre

Elovich denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.9) elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta}(\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.9)$$

ln t ile qt değerleri arasında çizilen grafiğin eğimi (β) ve kesim noktası (α) ile Elovich denklemi sabitleri hesaplanabilir. [68,69,70].

2.8. ADSORPSİYON İZOTERMİ

Adsorpsiyon izotermi; adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki etkileşimdir. Adsorpsiyon izotermi işlemi sonucunda; adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı tayin edilir. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için; deneysel verilere 'Langmuir İzotermi', 'Freundlich İzotermi', 'Dubinin-Radushkevich-Kagamer İzotermi' ve 'Temkin İzotermi' uygulanır.

2.8.1. Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon izotermleri içerisinde en çok kullanılan Langmuir izoterminde adsorpsiyon; adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile lineer şekilde artmaktadır. Langmuir izotermi, absorban yüzeyi henüz tamamen kaplanmamışken yani adsorpsiyon devam ederken, keskin bir artış eğimi gösterirken; yüzey tamamen kaplandığında yani adsorpsiyon tamamlandığında ise sabitleşmektedir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon merkezleri ile doğrudan ilişkilidir. Langmuir izoterminde; tüm yüzeydeki adsorpsiyon prosesi aynı mekanizma ile ilerlemekte ve her adsorbe edilen madde eş yapıda olarak görülür.

İzoterm denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.10) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b\,q_0} + \frac{C_e}{q_0} \qquad (2.10)$$

C_e : Adsorpsiyon denge çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_0 : Birim adsorban tarafından adsorplanan max. madde miktarı (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisini (adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi) gösteren sabit

C_e ile C_e/q_e değerleri arasında çizilen doğrusal grafiğin eğimi $1/q_0$ ve kesim noktası $1/bq_0$ ile hesaplanan $R_L=1/(1+bC_o)$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olması durumunda adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğu kabul edilir [63,71,72,73,74,75].

2.8.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izotermleri içerisinde en çok kullanılan izoterm olan Freundlich İzotermi, Alman Freundlich tarafından adsorpsiyon prosesini ifade etmek için ampirik bir denklem oluşturmuş ve bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığını savunmuştur.

İzoterm denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.11) ile ifade edilmiştir.

$$q_e = K_f \; C_e \times \frac{1}{n} \qquad (2.11)$$

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon denge çözelti konsantrasyonu (mg/L)

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g)(L/mg)^n

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

Freundlich izotermi lineerleştirildiğinde aşağıda görülen eşitlik (2.12) elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (2.12)$$

İzoterm denklemindeki (1/n) ; 0 ve 1 aralığında bir değerde heterojenlik faktörüdür. (1/n) değeri sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenliği yükselmektedir.

ln q_e ile ln C_e değerleri arasında çizilen grafiğin eğimi (1/n) ve kesim noktası In K_f ile hesaplamalar yapılır. Çizilen grafiğin doğrusal olması halinde adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu kabul edilir [63,71].

2.8.3. Dubinin-Radushkevich-Kagamer İzotermi

Dubinin – Radushkevich – Kagamer (D-R-K) izotermi, heterojen dokulu adsorbanın adsorpsiyonunun kimyasal ya da fizikselliğinin tayininde kullanılır.

D-R-K İzoterm denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.13) ile ifade edilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \, \varepsilon^2 \;\; , E_a = (1 / \sqrt{2\beta}) \qquad (2.13)$$

$$\varepsilon = RT \ln [1 + (1 / Ce)] \quad (2.14)$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/L)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

ε : Polany potansiyeli

E_a : Adsorpsiyon enerjisi

B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

R : Gaz sabiti ($J.mol^{-1}K^{-1}$)

T : Sıcaklık (Kelvin)

ε^2 ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafiğin eğimi $-\beta$ ve kesim noktası $\ln q_m$ ile hesaplanan Ea-adsorpsiyon enerjisi değerleri; 1 ile 8 kJ/mol aralığındaysa fiziksel adsorpsiyon, 8 ile 16 kJ/mol aralığındaysa iyon değişimi gerçekleştiğini, 16 kJ/mol' den büyük ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir [68,76,77,78].

2.8.4. Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbanların adsorpsiyon potansiyellerini inceleme amacıyla tercih edilir. Bu nedenle ısıya bağlı sistemlerde kullanılmaktadır.

Temkin İzoterm denklemi aşağıda görülen eşitlik (2.15) ile ifade edilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_t + C_e) \quad (2.15)$$

Temkin izotermi lineerleştirildiğinde aşağıda görülen eşitlik (2.16) elde edilir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.16)$$

$B = \frac{RT}{b}$ ‘dir. (2.17)

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/L)

K_t : Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (l/mol)

B : Adsorpsiyon sıcaklığı ile ilgili sabit

R : Gaz sabiti (J.mol-1K-1)

T : Sıcaklık (Kelvin)

q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiğin kayma miktarı $B.\ln K_t$ ve eğim B hesaplanarak adsorpsiyona ait sıcaklık sabiti hesaplanarak adsorsiyon sisteminin ısısı hakkında yorum yapılır [79,80].

2.9. IPN YAPI SENTEZİ, BOYAR MADDE ADSORPSİYONU VE UYGULAMALARI İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yan Yue, Lı ve arkadaşlarının, 2007 yılında yaptıkları çalışmada bentonit monomerini, katyonik bir polimer olan poli(epiklorohidrindimetilamin) (EPI-DMA) ile modifiye ederek EPI-DMA/bentonit kompleksini oluşturmuşlar ve farklı boyar maddeler ile EPI-DMA/bentonit kompleksinin adsorpsiyonunu karakterize etmişlerdir. Tercih edilen boyar maddeler; dispers sarı, disperse kırmızı, reaktif kırmızı viyole ve reaktif jade mavidir. Yapılan çalışmada elektro kimyanın temel prensibi olan ‘Aynı yükler birbirini iter, zıt yükler ise birbirini çeker’ yasasıyla kullanılan monomer ile polimer yüzeyi pozitif yüklendirilmiş ve sentezlenen katyonik kompleksin ancak ve ancak anyonik boyar maddeleri adsorplayabileceği gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin, EPI-DMA/bentonit kompleksini adsorplama yüzdeleri dispers sarı için %94.7, disperse kırmızı için %97.1, reaktif kırmızı viyole için %98.6 ve reaktif jade mavi için %98.7 olarak belirlenmiştir [81].

Karadağ ve Üzüm, 2006 yılında yaptıkları çalışmada, çapraz bağlanmış akrilamid/akrilik asit sodyum tuzu (AAm/AASS) ile katyonik bir boyar madde olan Bazik Mavi 17 (Toluidin Blue, BB 17)'nin 25 °C' de adsorban kütlesinin boya adsorpsiyon giderimi üzerine çalışmışlardır. 4 farklı çarpraz bağlayıcı kullanılarak radikalik polimerizasyon ile hidrojel sentezlemişlerdir. Kullanılan çarpraz bağlayıcılar ise glikol dimetakrilat (EGDMA), N, N'metilenbisakrilamid (NMBA), 1,4 bütan-diol dimetakrilat (BDMA) ve trimetil propan triakrilat (TMPTA)dır. Adsorpsiyon verim yüzdesi; çarpraz bağlayıcılara göre %40 ile %95 arasında hesaplanmış olup, en iyi verim TMPTA çarpraz bağlayıcı ile yapılan polimerik hidrojelde hesaplanmıştır [82].

Dhara, Nisha ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları çalışmada, poli(vinil alkol)(PVA) ortamında akrilamid(AAm), akrilik asit(AA) ve N,N'-metilenbisakrilamid ile yarı IPN ve tam IPN yapı sentezlemişlerdir. Çalışmada PVA gluter aldehit (GLA) ile çarpraz bağlanmıştır. IPN bileşimi, pH, PVA'nın GLA ile çapraz bağlanma oranı ve iyon yüklerinin şişme davranışı üzerindeki tesirleri araştırılmıştır. AA bileşim içeriğindeki küçük miktar değişikliklerinin IPN'nin şişme kapasitesini büyük ölçüde değiştirirken, AA'nın hidrojene iyonik bir karakter kazandırması sebebiyle çarpraz bağ sayısının yükselmesinin şişmeyi azalttığı görülmüştür. İyonikleşen IPN yapının pH değerine göre farklı şişme-büzülme davranışı gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca tam IPN yapıların, semi IPN yapılara göre daha fazla oranda şiştiği saptanmıştır [83].

Akdemir'in 2005 yılında yaptığı çalışmada, poli(N-izopropilakrilamid) monomerini; çapraz bağlayıcı N,N'metilenbisakrilamid (MBA) ile bağlandıktan sonra potasyum persülfat (KPS) reaksiyon başlatıcısı ve N,N,N',N'- tetrametiletilendiamin (TEMED) reaksiyon hızlandırıcı ile IPN yapıda çapraz bağlı kompleks sentezlenmiştir. Ortamın pH derecesi düştükçe, yani asitlik arttıkça çarpraz bağların şişme davranışlarının arttığı gözlemlenmiştir [84].

Zhang ve Peppas 1999 ve 2000 yıllarında yaptıkları çalışmada, sıcaklığa duyarlı N-izopropilakrilamid ve pH'a duyarlı metakrilik asit monomerlerini çapraz bağlayıcı tetraetilen glikol dimetil akrilat (TEGDMA) ortamında UV polimerizasyon yöntemiyle IPN yapıda kompleksleştirmişlerdir. IPN yapıdaki komplekslerin geçirgenlikleri; çeşitli sıcaklık ve farklı pH'lardaki etkileri karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen kompleks için IPN yapı geçirgenliği; 31-32^{0}C sıcaklık ve 5.5 pH derecesi ile optimum duyarlılık değeri olarak

ölçülmüştür. Ayrıca yapılan çalışmada; IPN membranının geçirgenliğinin pH değeri ve sıcaklık derecesinin farklılaşmasına büyük oranda tepki verdikleri görülmüştür [85].

Shin, Jhon, Lee ve Yuk 1998 yılında yaptıkları çalışmada; poli(N-isopropilakrilamid) polimerinin poliakrilik asit ile IPN yapı sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen IPN yapıların sıcaklıklarının ve pH'larının değiştirilmesiyle sergiledikleri davranışlar ve şişme dereceleri gözlemlenmiştir. Sentezlenen yapıların bileşiminde, asidik ortam pH değerlerinde hidrojen bağlarının oluştuğu ve ortam sıcaklığının artmasıyla monomerin zincirlerinin hidrofilik olmayan özelliğinden dolayı çekme ile büzülme olaylarının olduğu gözlemlenmiştir [86].

Mamytbekov, Bouchal, Sedlakova ve Ilavsky 1999 yılında yaptıkları çalışmada; 1-vinil-2-pirolidon monomerini sodyum itakonat varlığında çarpraz bağlayarak radyasyon polimerizasyonu metoduyla 3-3-etilienbis(1-vinil-2-pirolidon) IPN yapısını sentezlemiş ve iyonize çarpraz bağlı ağların hareketlerini su/aseton karışımında ve sodyum klorür çözeltisi içerisinde karakterize etmişlerdir. Sodyum klorür çözeltisinin içinde bulunduğu sulu çözeltinin etkisiyle artan konsantrasyon ile kompleksin şişme hızı yavaşlamış ve azalmış fakat modülüsün arttığı gözlemlenmiştir. Polielektrolit çarpraz bağlı ağların ağırlığının, sodyum itakonat kütlesi yükseldikçe, azaldığını tespit etmişlerdir [87].

2.9.1. Son Zamanlarda Yapılan Güncel Çalışmalar

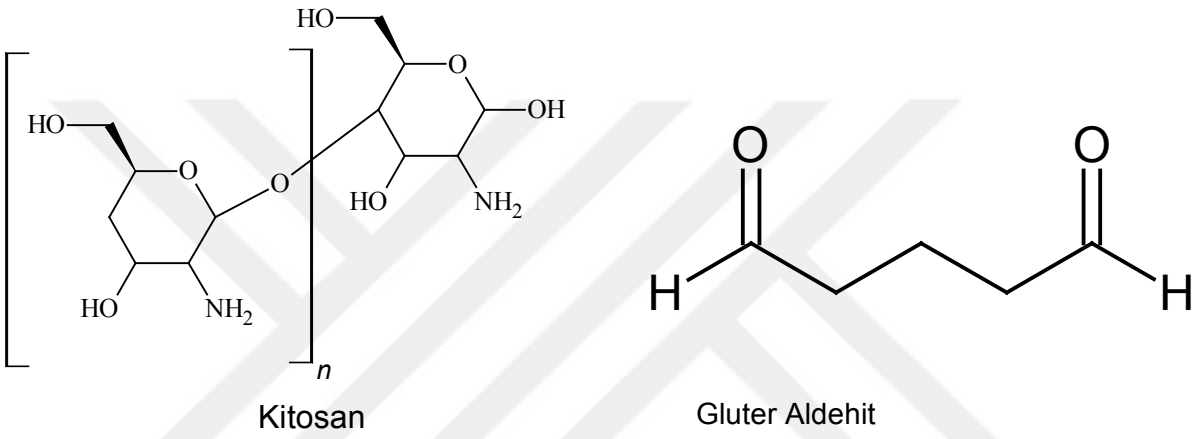
Ishmaturrahmi ve Mustafa 2019 yılında yaptıkları çalışmada çarpraz bağlı nanokompozit kitosan kürelerini sentezlemiş ve sudan metilen mavi boyar maddesi ile giderimini incelemişlerdir. Çarpraz bağlayıcı olarak H_2S0_4 (Sülfürik asit) ve manyetik özellik için Fe_30_4 (Demir III oksit) kristaliti kullanılmış, nanokompozitlerin FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi çalışmalarını; metilen mavisi boyar maddesinin farklı konsantrasyonlarındaki çözeltileri içerisinde belirli bir miktarda ve belirli bir süre bekletilen çarpraz bağlı manyetik nanokompozit kitosan kürelerinin optimum denge temas zamanı 25 dakika olarak belirlenmiş, adsorpsiyon izoterminin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ve ayrıca nanokompozit kitosan kürelerinin metilen mavisi çözeltisinin pH değeri yükseldikçe adsorpsiyon veriminin de yükseldiği gözlemlenmiştir [88].

Wang, Ma, Pu, Yan ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada suyun içerisinde bulunan radyoaktif sezyum elementinin seçici olarak uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak hibrit gözenekli manyetik bentonit-kitosan kürelerini sentezlemiştir. Sentezlenen hibrit adsorbanın, gözenekli yapısı ve çokça bağlanma noktasına sahip olması ve kitosan-bentonit monomerlerinin adsorban özelliklerini almasıyla eşsiz bir adsorban niteliğindedir. Kürelerin paramanyetik özelliklerinden dolayı analizleri rahatça yapılabilmektedir. Yapılan çalışmada pH, optimum adsorpsiyon verimi, monomer bileşim oranı, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi çalışmaları ayrıntılı olarak yapılmıştır. Bentonoit/kitosan küreleri için adsorpsiyon kinetiği Pseudo ikinci derece modeline uyduğu ve izoterm çalışmalarının ise Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. Hibrit gözenekli manyetik bentonit-kitosan kürelerinin, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 57.1mg/g olarak belirlenmiş ve fazla miktarda katyonların (Li^+, Na^+, K^+ ve Mg^{2+}) varlığında sezyum radyoaktif elementi adsorpsiyonuna karşı başarılı bir seçiciliğe sahip oldukları gözlemlenmiştir. Hibrit gözenekli manyetik bentonit-kitosan kürelerinden sezyum radyoaktif elementini niceliksel olarak desorbe edebilmek amacıyla 0.1M $MgCl_2$ ile reakte edilerek analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucu olarak; hibrit gözenekli manyetik bentonit-kitosan kürelerinin, radyoaktif atık uzaklaştırılması ve ayrıştırılması araştırmaları için maksimum etkili bir adsorban olarak tercih edilebilir [89].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tez çalışmam dahilinde, kitosan kürelerin sentezinde monomer olarak düşük molekül ağırlıklı kitosan (Chitosan - CS) kullanılmıştır. Kitosan monomeri, küreleştirme işlemi öncesinde asetik asit (CH_3COOH) ile çözülmüş ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içerisinde küre haline getirilmiştir. Kürelerin çapraz bağlanması amacıyla ise gluter aldehit (GLA) kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Kullanılan monomer ve başlatıcının kimyasal yapıları.

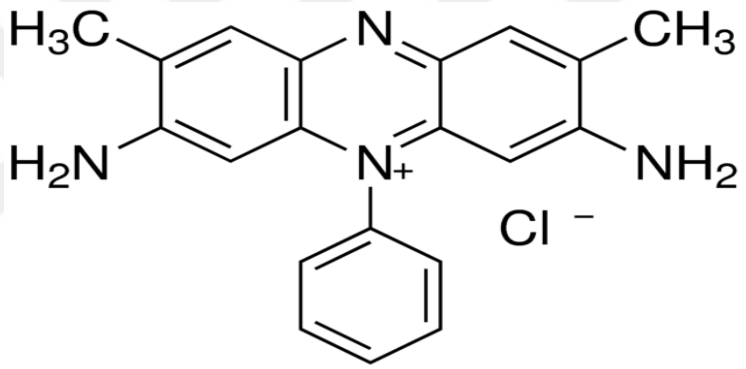
Modifikasyon işlemi için ise propan-1-ol (C_3H_8O) ve monokloroasetik asit ($C_2H_3O_2Cl$) kullanılmıştır. UV metodumuzda dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDM) monomer olarak kullanılmış olup, UV başlatıcı olarak 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone kullanılmıştır.

Tez sırasında uygulanan tüm deney ve analizlerde destile su kullanılmıştır. Yapılan analizlerde kullanılmış olan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

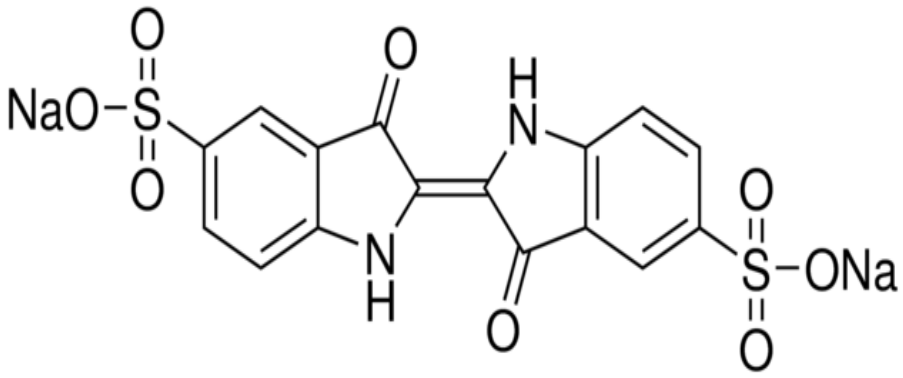
Adsorpsiyon çalışmaları için kimyasal yapıları Şekil 3.2'de gösterilen Safranin T - ST (Fluka Marka) ve Şekil 3.3'de gösterilen İndigo Carmine - İC (Merck Marka) boyar maddeleri kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Kimyasal Madde	Kısaltma	Özellik	Marka
Kitosan, düşük Ma	CS, low M_a	%75-85 deasetil	Sigma Aldrich
Asetik Asit	CH_3COOH	%100 saflık	Merck
Sodyum Hidroksit Payet	NaOH	≥97,5 saflık	Tekkim Kimya
Gluter aldehit	GLA	%25 lik	Merck
Propan-1-ol	C_3H_8O	%99,5 saflık	Lab-Scan
Monokloroasetik Asit	$C_2H_3O_2Cl$	≥97,5 saflık	Baker&Adamson
Dimetilaminoetil metakrilat	DMAEM	%98 saflık	Sigma Aldrich
Etilen glikol dimetakrilat	EGDM	≥97,5 saflık	Merck
1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	$C_{13}H_{16}O_2$	≥99 saflık	Sigma Aldrich



Şekil 3.2: Safranin-T boyar maddesinin kimyasal yapısı.



Şekil 3.3: İndigo Carmine boyar maddesinin kimyasal yapısı.

3.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER

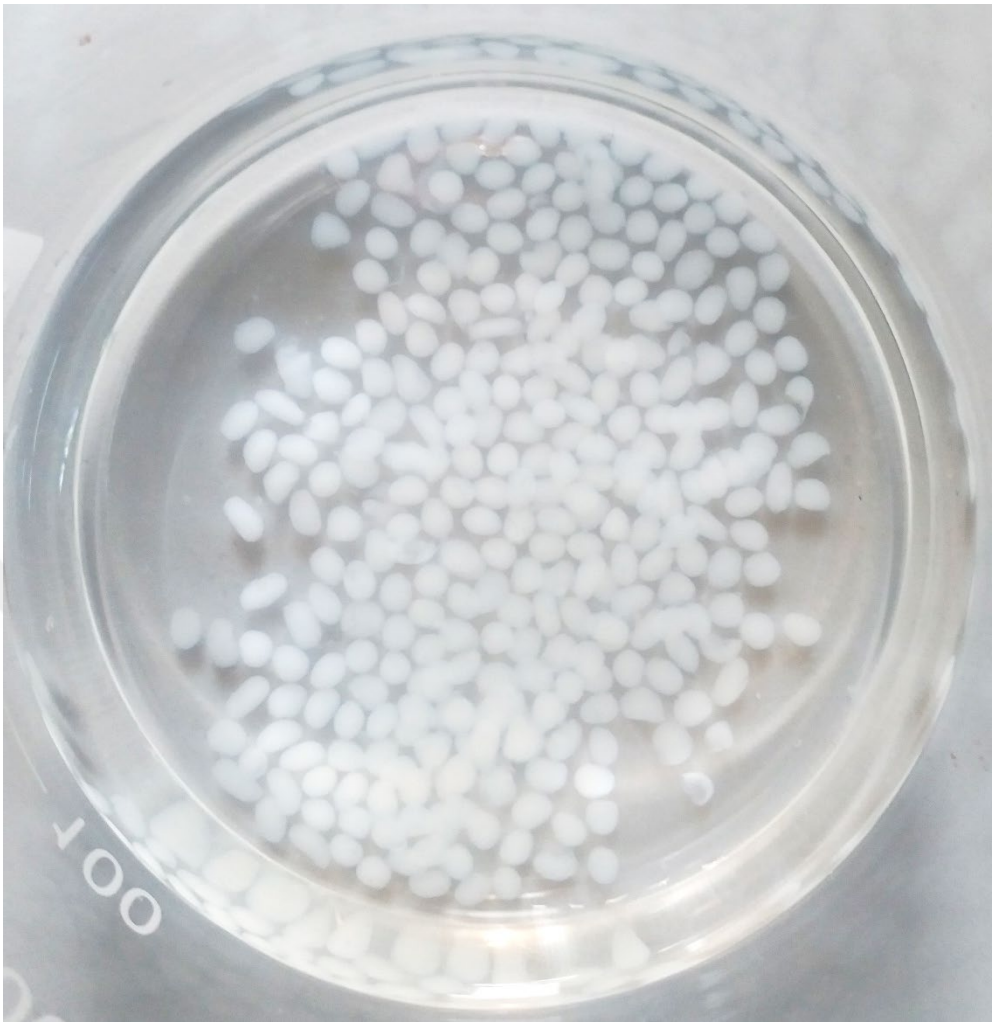
Tez çalışması kapsamında yapılan tüm denemelerde IKA marka C-MAG model ısıtıcılı manyetik karıştırıcılar, Heidolph marka RZR2102 model mekanik karıştırıcılar ve GFL marka 3031 model termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır. Sentezlenen ürünlerin kurutulmasında Elektro-mag marka etüv ve Telstar Lyoquest marka liyofilizatör kullanılmıştır. Tüm deneme ve analizlerdeki tartımlar Radwag marka hassas terazi kullanılarak alınmıştır. pH analizlerinde ±0,01 hassiyetle ölçüm yapabilen, kalibrasyonu yapılmış Hanna marka pH metre kullanılmıştır.

Sentezlenen örneklerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizlerinde Agilent Techologies-Cary 630 FTIR Spektroskopisi kullanılmıştır. Konsantrasyon ve boyar madde adsorpsiyon analizleri; Perkin Elmer marka Lambda 35 model UV/VIS Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. Kitosan Kürelerinin Eldesi

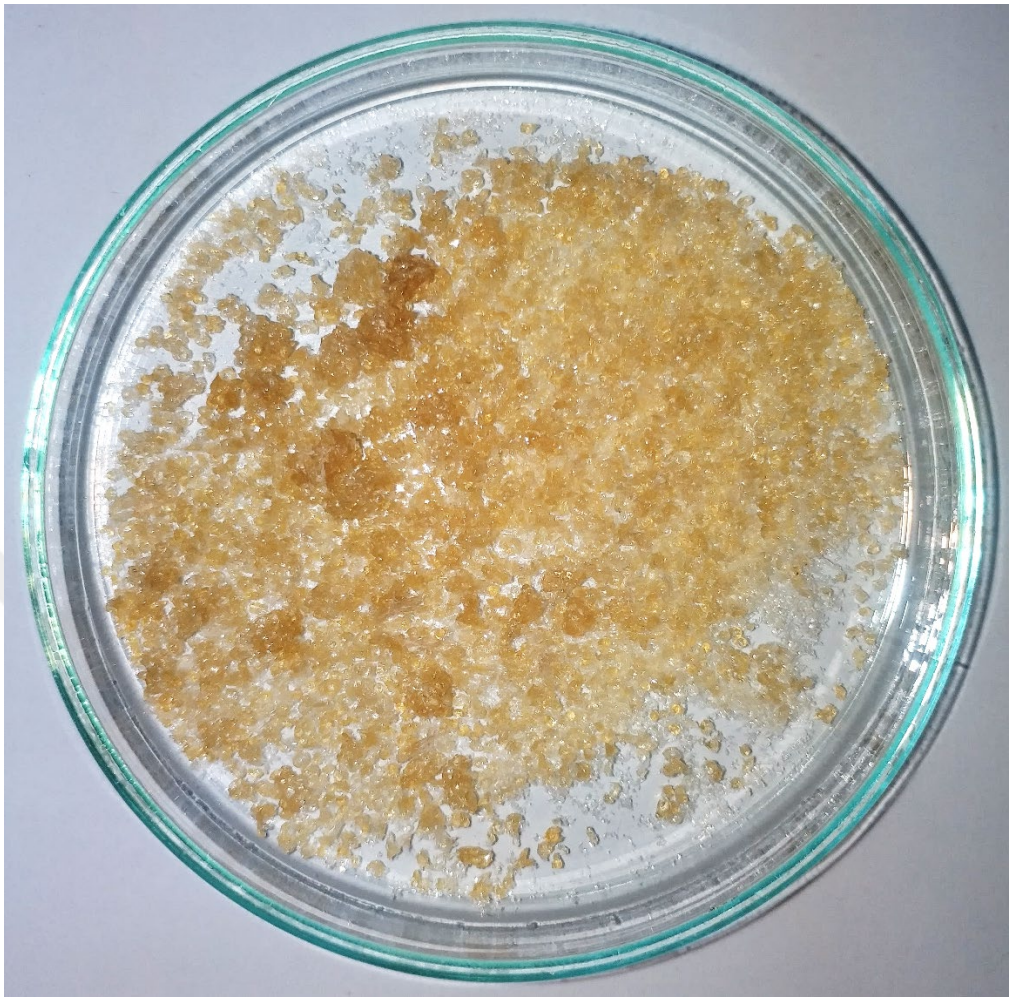
Kitosan yüksek molekül ağırlıklı bir biyopolimer olup, molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi üretim prosesine göre değişmektedir. 1 gr Kitosan (CS), %4'lük 50 mL asetik asit (AcA) içerisinde tamamen çözüldükten sonra, Longer Pump Marka BT100 model Peristaltik pompadan, su banyosu içerisinde 70^0C de termostatlı manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan %5'lik Sodyum Hidroksit (NaOH) çözeltisi içerisine en düşük akış hızıyla aktarılmış ve 2 saniye içerisinde küre (beads) formuna geçmiştir. Kürelerin formunun bozulmaması için oda sıcaklığında 400mL, (5:5, v/v) Etanol - NaOH çözeltisi hazırlanmış ve kitosan küreleri bu çözelti içerisinde 48 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sentezlenen kitosan küreleri Şekil 3.4'te resimize edilmiştir.



Şekil 3.4: Sentezlenen kitosan küreleri.

3.3.2. Kitosan Kürelerinin Çarpraz Bağlanması

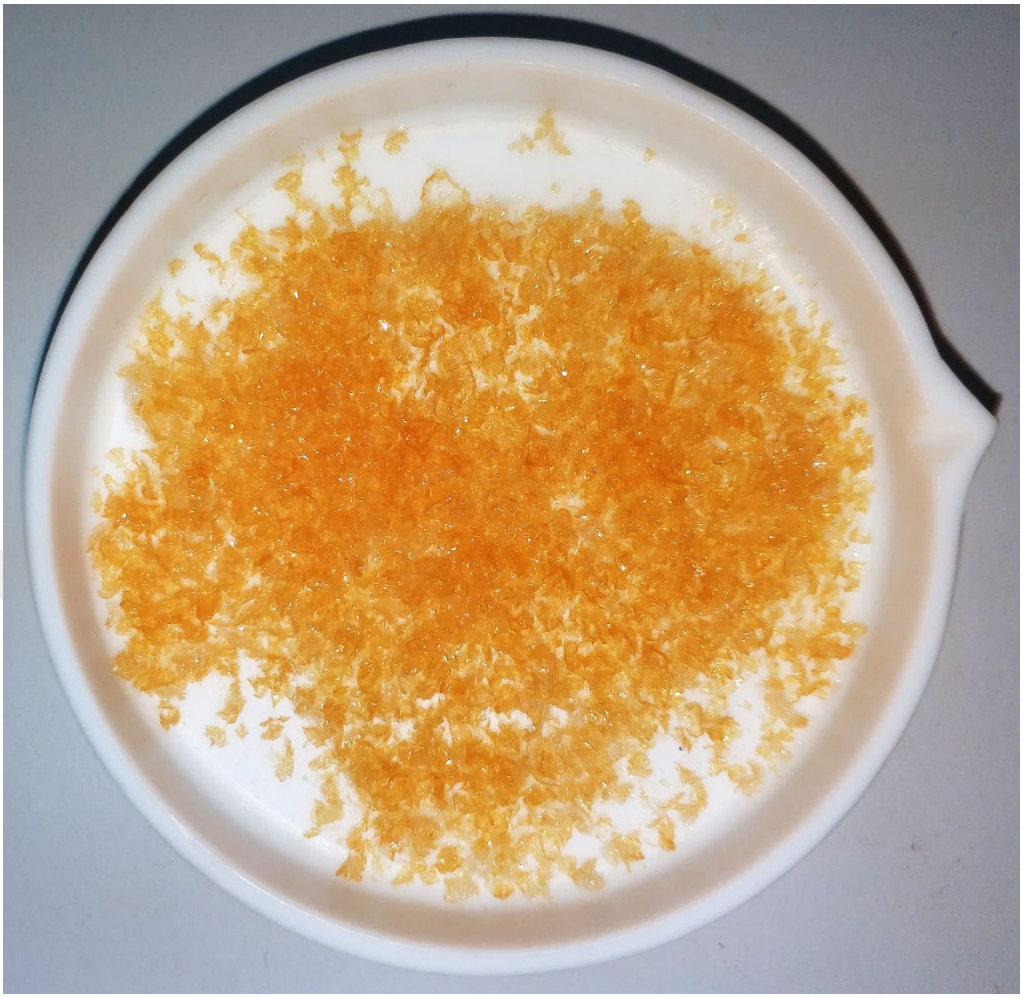
Etanol – NaOH çözeltisi içerisinde bulunan kitosan küreleri, süzülür ve pH'ları nötralleşene kadar destile su ile yıkanır. Bu işlem sırasında küre formuna girmeyen kitosan küreleri süzüntü olarak kaybedilmiştir. Kitosan küreleri, çarpraz bağlayıcı 0,66 mL Gluteraldehit (GLA) ile 3 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra bağlanmanın tamamlanması için 40^0C de 24 saat etüvde bekletilir. Çarpraz bağlanmanın tamamlandığından emin olmak için FTIR analizleri yapılır ve karşılaştırılır. Çarpraz bağlı kitosan küreleri Şekil 3.5'te resimize edilmiştir.



Şekil 3.5: Çarpraz bağlanmış kitosan küreleri.

3.3.3. Çarpraz Bağlı Kitosan Kürelerinin Modifikasyonu

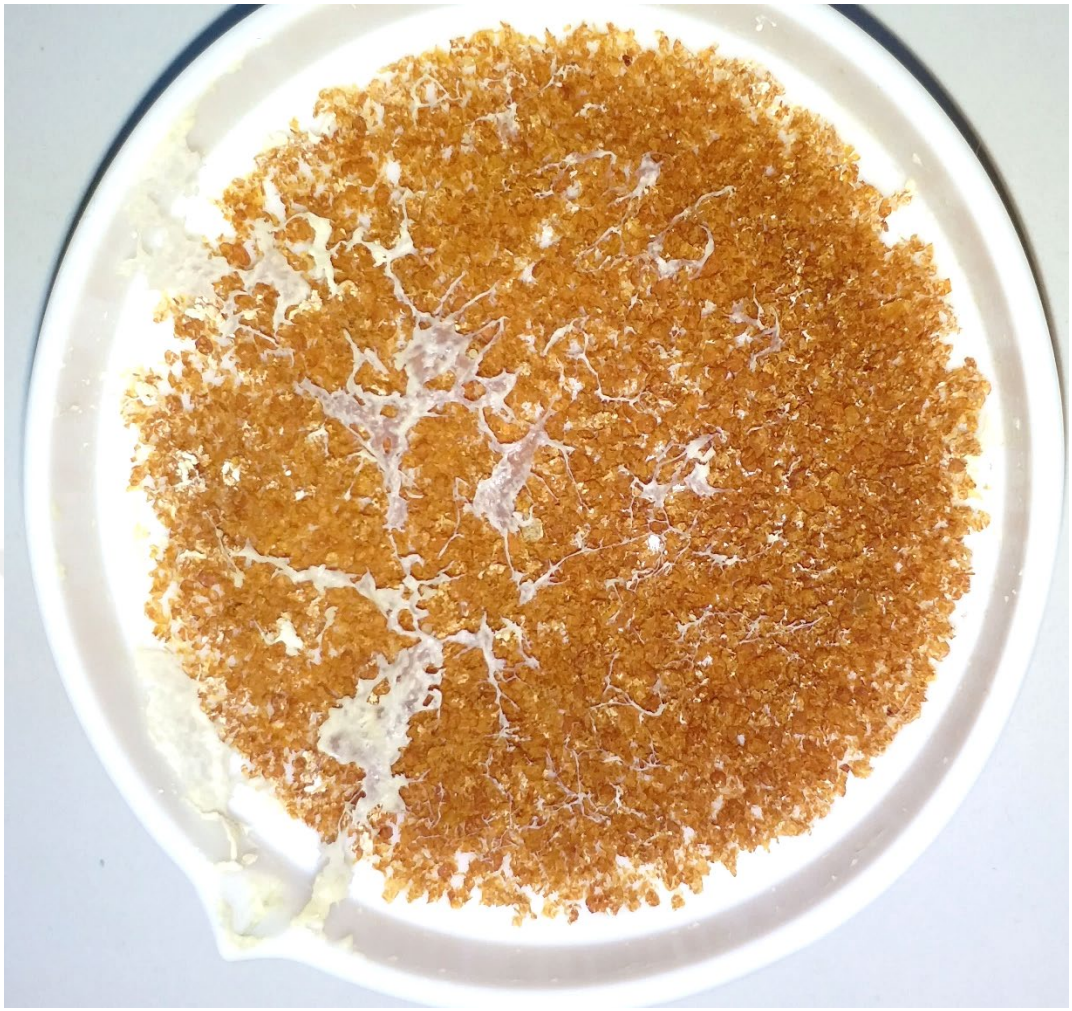
Çarpraz bağlanmış kitosan küreleri, destile su ile içerisindeki bağlayıcı uzaklaştırılıncaya kadar yıkanır. 6.75gr NaOH tartılarak, 50 mL (8:2, v/v) 1-propanol-su çözeltisinde 1 saat karıştırılır. Ardından 7,5gr monokloro asetik asit, 10mL 1-propanol içerisinde çözülerek, 30 dakika süresince kitosan çözeltisi içerisine eklenir ve 4 saat boyunca çalkalayıcı üzerinde reaksiyon devam eder. 150mL %70'lik ethanol-su çözeltisi ile yıkanır. Modifikasyonun tamamlandığından emin olmak için FTIR analizleri yapılır ve karşılaştırılır. Modifiye çarpraz bağlı kitosan küreleri Şekil 3.6'da resimize edilmiştir.



Şekil 3.6: Modifiye çarpraz bağlı kitosan küreleri.

3.3.4. Çarpraz Bağlı Modifiye Kitosanın IPN Oluşumu

Modifiye kitosan küreleri, UV methodu için dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDM) monomerleri (9:1, v/v) ile çözelti oluşturur ve üzerine 10mg UV başlatıcı olarak 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone eklenerek 1 mL destile su ile 24 saat karışması ve şişmesi beklenir. (1 gram kitosan küre başına yapılmıştır.) 45 dk UV Kabininde UV ışın altında polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. 24 saat süreyle UV Kabininde bekletildikten sonra, destile su ile yıkama işlemi yapılır. Polimerleşmenin tamamlandığından emin olmak için FTIR analizleri yapılır ve karşılaştırılır. IPN yapıda çarpraz bağlı modifiye kitosan Şekil 3.7'de resimize edilmiştir.



Şekil 3.7: IPN yapıda çarpraz bağlı modifiye kitosan.

3.3.5. Adsorpsiyon için Stok Boya Çözeltilerinin Hazırlanması, Kalibrasyonları ve Dozlama Miktarı Tayini

Çalışmamız için seçtiğimiz boyalarımız olan Safranin T, İndigo Carmine ve bu iki boyanın mixinden 250 ppm'lik sulu ana stok çözeltileri hazırlanır. Ana stok çözeltilerinden her bir boya için 1 ppm'den başlanarak 100 ppm'e kadar sulu çözeltileri hazırlanır ve uv spektrofotometresinde full spektrum taranarak kalibrasyon eğrileri oluşturulur. 250 ppm indigo carmin sulu ana stok çözeltisinden 20'şer mL alınarak, 0,01 gramdan başlanarak 0,05 grama kadar dozlama yapılır. Numuneler 72 saat bekletildikten sonra, uv spektrofotometresinde full spektrum taranarak adsorplanan boya miktarı (Eşitlik 3.1) ve yüzde verim (Eşitlik 3.2) hesaplanarak, grafikleri çizilerek kesişen nokta dozlama miktarı olarak belirlenir. İndigo carmin

boyar maddesi 608nm dalga boyunda, safranin t boyar maddesinin ise 522nm dalga boyunda okunduğu gözlendi.

3.3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında; sentezlenmiş olan modifiye kitosan küreleri kullanılarak, boyar madde sulu çözeltilerimiz olan safranin t, indigo carmin ve mix bileşiminden uzaklaştırılmasında modifiye kitosan kürelerinin adsorpsiyon kinetikleri incelendi.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ~ 0,075 g tartımındaki modifiye kitosan küreleri; Safranin T, İndigo Carmin ve Mix çözeltilerinin 250 ppm'lik çözeltileri hazırlanır ve bu çözeltilerin 50'şer ml çözeltileri içlerine koyulur ve burada 150 rpm hızla karıştırılır. İlk 15 dakika 5 dakikada bir, sonra 15 dakikada bir ve daha sonra saat başı ölçüm alınarak ilk 12 saat, 24 saat , 36 saat ve 72 saatte 1 mL numune alınarak 50 mL'ye seyreltilip, uv-vis görünür bölge spektrometresi yardımıyla 522 ve 608 nm dalga boylarında, çözelti içinde tutulmadan kalan boyar madde miktarı belirlenmiştir. Sonuçlar eşitlik (3.1) 'e göre 1 g örneğin adsorpladığı mg boyar madde olarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{V\,(C_i - C_t)}{m_k} \tag{3.1}$$

Eşitlik 3.1'deki ;

q_t : Birim modifiye kitosan tarafından adsorplanan boyar madde miktarı(mg boyar madde/g modifiye kitosan)

C_i : Başlangıçtaki stok boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Çözelti içerisinde adsorplanmayan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

m_k : Kuru modifiye kitosan kütlesi (g)

V : Hazırlanan boyar madde çözeltisinin hacmi (L)

$$\%\ verim = \frac{(C_i - C_t)}{C_t} \times 100 \tag{3.2}$$

Bu şekilde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen değerler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uygun olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci derece ve Ho ve McKay tarafından geliştirilen Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri Partikül içi difüzyon modeli ve Elovich modelleri kullanılmış ve bu modellerin sentezlenen ürünlere uygulanabilirliği incelenmiştir.

3.3.7. Adsorpsiyon İzoterminin İncelenmesi

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında; sentezlenmiş olan modifiye kitosan küreleri kullanılarak, boyar madde sulu çözeltilerimiz olan safranin t, indigo carmin ve mix bileşiminden uzaklaştırılmasında modifiye kitosan kürelerinin adsorpsiyon izotermleri incelendi.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında ~ 0,0375 g tartımındaki modifiye kitosan küreleri; Safranin T, İndigo Carmin ve Mix çözeltilerinin 25, 50, 100, 150, 250, 300 ve 400 ppm'lik sulu çözeltileri hazırlanır ve bu çözeltilerin 50'şer ml çözeltileri içlerine koyulur. Adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar oda sıcaklığında en az 72 saat süre ile bekletilir. 1 mL numune alınarak 25 mL'ye seyreltilip, uv-vis görünür bölge spektrometresi yardımıyla 522 ve 608 nm dalga boylarında, gelen ölçümler ile stok ölçümleri arasındaki farktan adsorplanan boyar madde miktarı eşitlik (3.3) 'e göre belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{V\,(C_0 - C_e)}{m_k} \tag{3.3}$$

q_e : Denge durumunda birim modifiye kitosan tarafından adsorplanan boyar madde miktarı(mg boyar madde/g modifiye kitosan)

C_0 : Başlangıçtaki stok boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge durumunda boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

m_k : Kuru modifiye kitosan kütlesi (g)

V : Hazırlanan boyar madde çözeltisinin hacmi (L)

Hesaplanarak elde edilen sonuçlar kullanılarak Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

3.3.8. Adsorpsiyonda Ph Etkisi

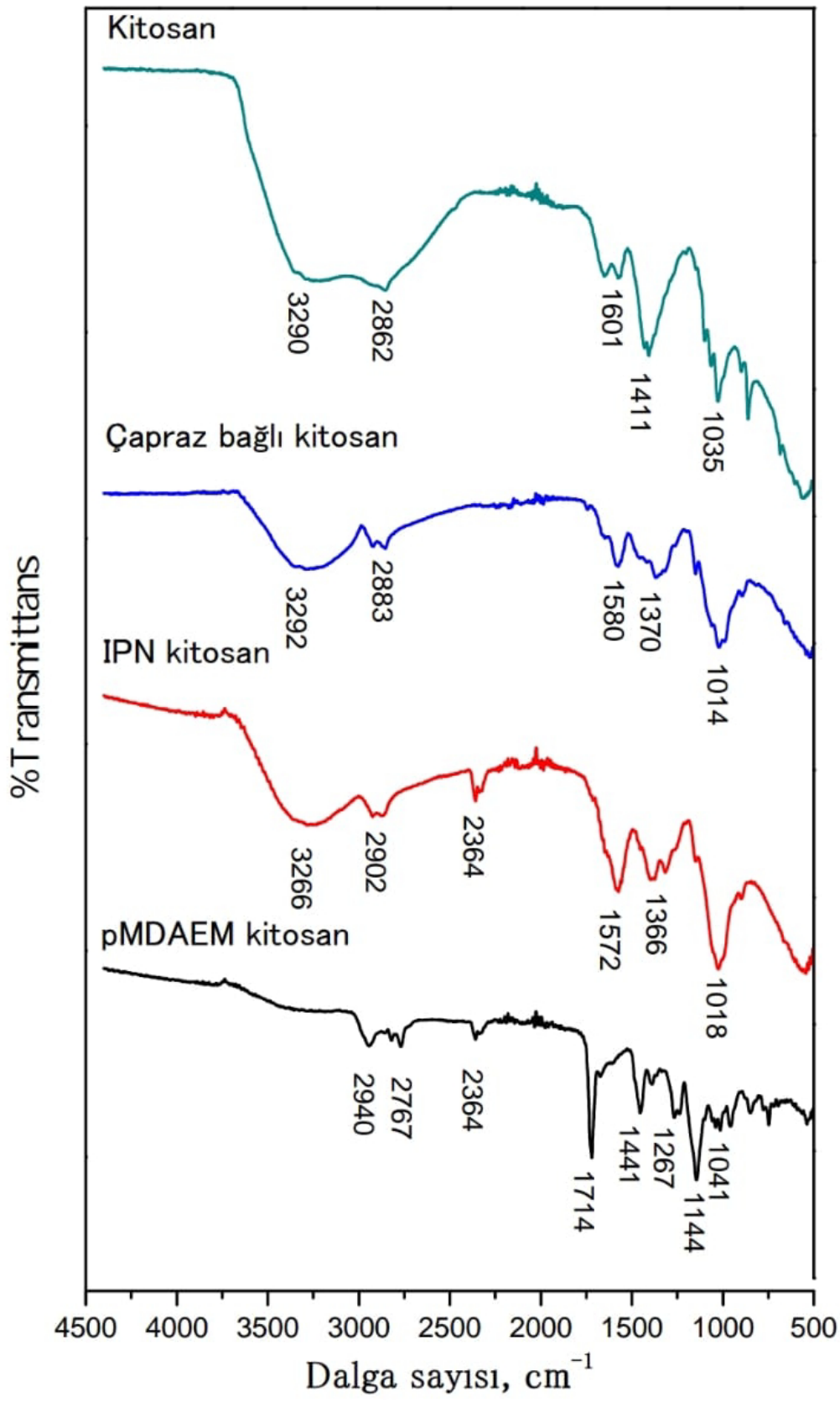
Modifiye çarpraz bağlı kitosan ile safranin t ve indigo carmin boyar madde adsorpsiyonu işleminde pH'ın etkisi, pH 3.0-10.0 aralığında araştırılır. Doğru pH etkisi ve ölçümü için dozlanmış sulu boyar madde çözeltileri en az 100 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra analizleri yapılır. Modifiye çarpraz bağlı kitosan kürelerinin azo boyar maddelerimiz ile optimum adsorpsiyonu ve adsorpladığı madde miktarının belirlenmesi çalışmaları ve hesaplamaları yapılır.

4. BULGULAR

4.1. FTIR ANALİZİ

Şekil 4.1' de yapılan tez çalışmasında kitosan ve kitosan ile sentezlenen ürünlere ait FTIR spektrumları verilmiştir.

FTIR spektrada; pikleri 3266 ve 3292 cm^{-1} 'de ürün yapısında bolca bulunan COOH grubundaki -OH gruplarının gerilme ve bükülme titreşimin ve etkileşiminden kaynaklanan geniş ve keskin absorpsiyon tepeleri, pikleri 1600 cm^{-1} 'de ürün yapısında bulunan -NH gruplarının eğilmesi absorpsiyon tepeleri, pikleri 1500 ve 1700 cm^{-1} 'de ürün yapısında bulunan sudan ve C=O bağlarından ileri gelen keskin absorpsiyon tepeleri, pikleri 1366 ve 1411 cm^{-1} 'de ürün yapısında bulunan C-N ve C-H bağlarının eğilmesi absorpsiyon tepeleri, pikleri 1000 ve 1150 cm^{-1} 'de ürün yapısındaki COO^{-}, C=O, C-C, C-O, CN ve OH gruplarının değişim, bükülme ve gerilim titreşim ve etkileşimlerinden kaynaklanan tepeleri görülmektedir.

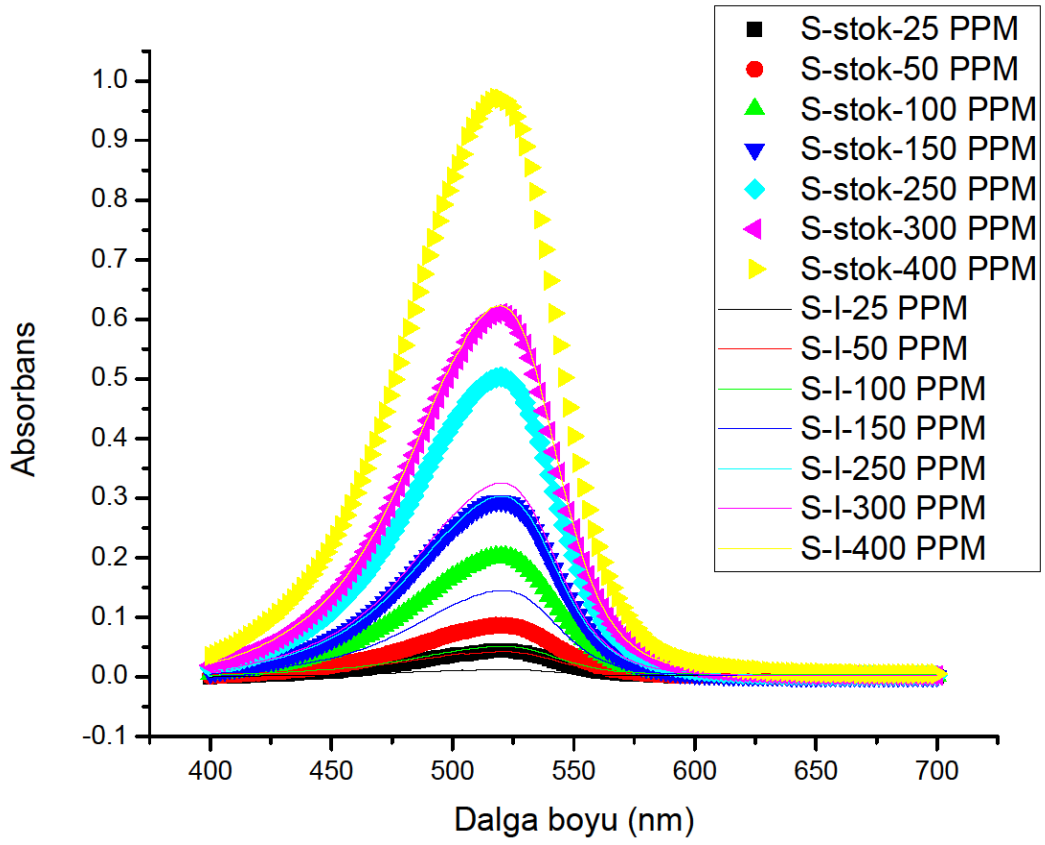


Şekil 4.1: Kitosan ve kitosan ile sentezlenen ürünlere ait FTIR spektrumları.

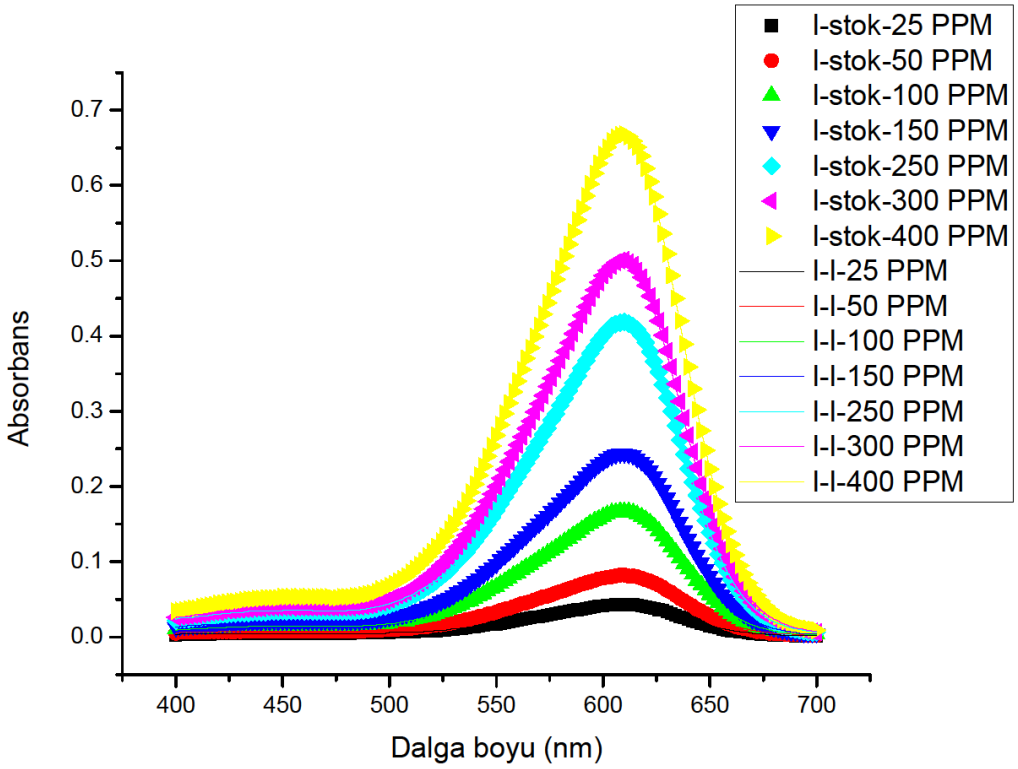
4.2. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ VE UYGULAMALARI

Sentezlenen IPN yapıdaki kitosan kürelerinin safranin t, indigo carmin ve safranin t-indigo carmin mix boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyon kinetiği çalışmaları Bölüm 2.8'de verilen eşitlikler ile Bölüm 3.3.7'de anlatıldığı şekilde uygulandı.

Safranin T ve İndigo carmine boyar maddelerinin farklı konsantrasyonlarının stok ve izoterm uygulaması sonrası UV spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

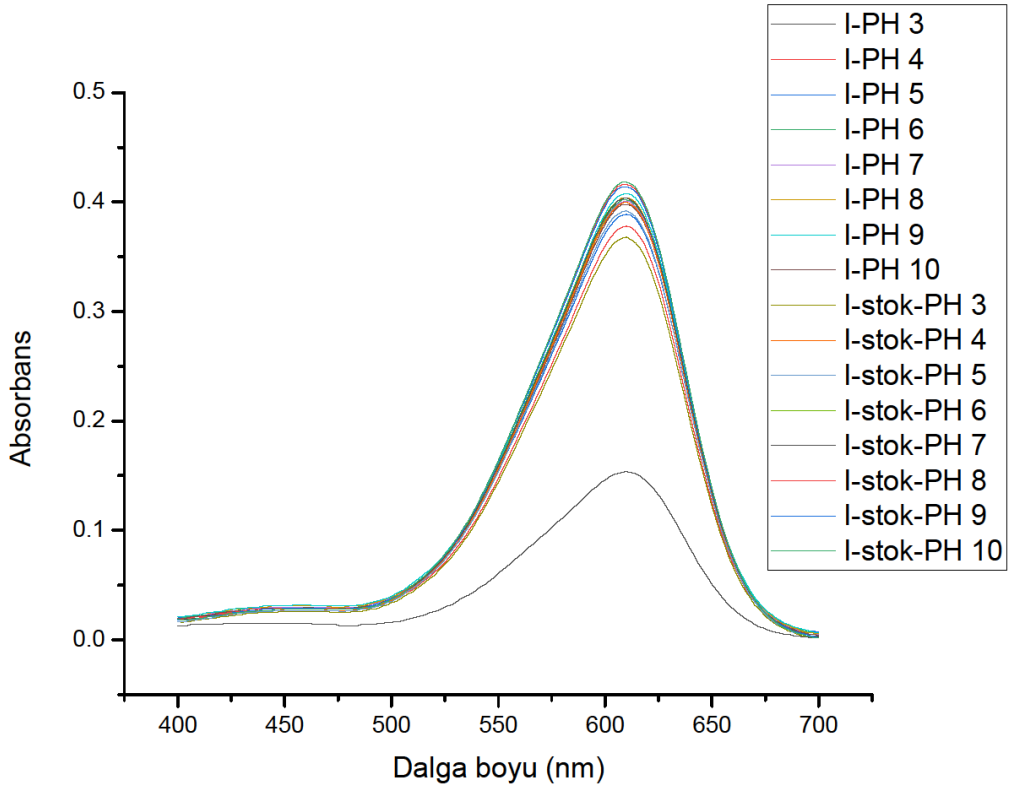


Şekil 4.2: Safranin T boyar maddesi ile yapılan izoterm uygulamasının farklı konsantrasyonla-rının stok ve uygulama sonrası UV ölçüm spektrumu.



Şekil 4.3: İndigo carmine boyar maddesi ile yapılan izoterm uygulamasının farklı konsantrasyonlarının stok ve uygulama UV spektrumu.

Şekil 4.4 de ise indigo carmin boyar maddesinin farklı pH değerlerindeki stok ve pH uygulaması sonrası UV spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.4: İndigo carmine boyar maddesi ile yapılan pH uygulamasının farklı pH değerlerinin stok ve uygulama UV spektrumu.

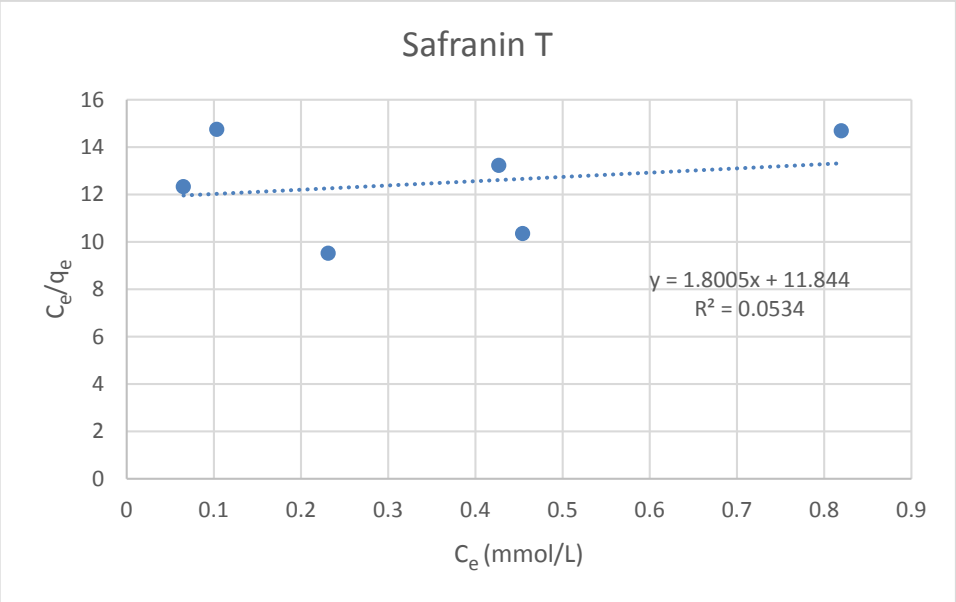
4.2.1. Langmuir İzotermi

Bölüm 2.8.1'de belirtilen izoterm eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.7'de izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun, langmuir izoterm modellerine uyum sağlayıp sağlamadığı incelendi. Tablo 4.1, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da Langmuir izoterm modelinin lineer ve non lineer olarak verileri ve grafikleri verilmiştir.

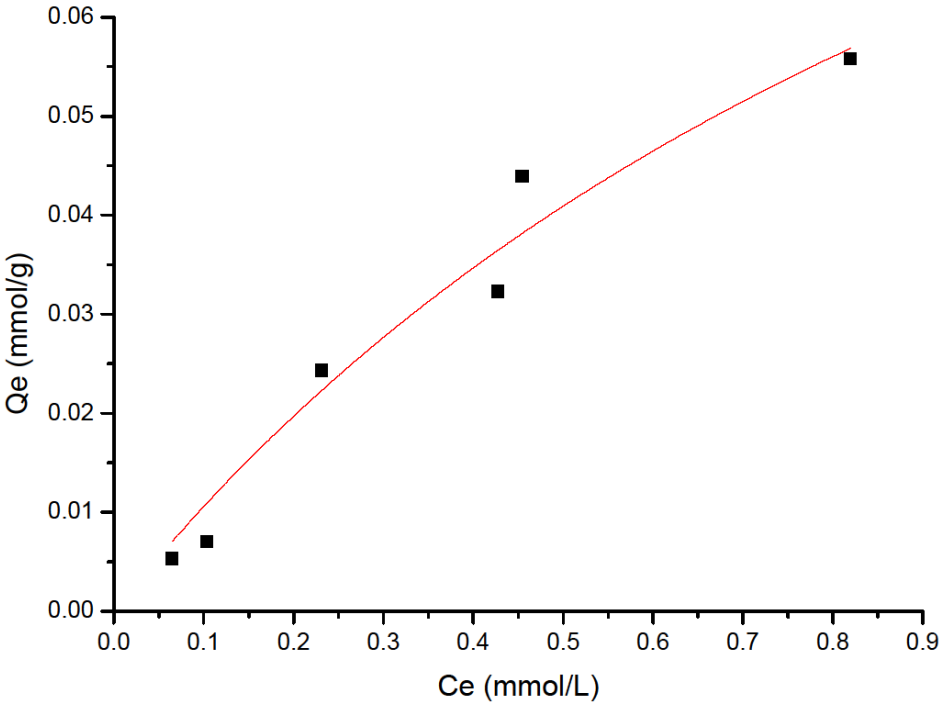
Tablo 4.1'de verilen değerler incelendiğinde safranin t boyar maddesinin lineer formunun langmuir izoterm modeline uyum sağlamadığı açıkça görülmektedir. Düşük korelasyon değeri uyumsuzluğu desteklemektedir. Fakat non lineer formu incelendiğinde gerek yüksek korelasyon değeri gerekse diğer değerlerin alakalı olması non lineer formun uyumlu olabileceğini göstermektedir.

Bölüm 2.8.1'de izah edildiği gibi "a" maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve "b" tutan-tutulan madde arasındaki ilgiyi ifade etmektedir. "b" değeri düştükçe tutulan ve tutan madde arasındaki eğilim artmaktadır. Yüksek bir adsorpsiyon izotermi kapasitesi açısından, "b" değerinin düşük

değerleri daha çok uygun olup, bu değerler için herhangi bir alt üst sınır değerleri bulunmamaktadır.



Şekil 4.5: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.6: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.

Tablo 4.1: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri.

Safranin T Boyar Maddesi	**Langmuir İzoterm Verileri**		
	q (mg/g)	K_L	R^2
Lineer Metot için	1,85507	0,95788	0,0534
Non - Lineer Metot için	0,14554	0,78193	0,95436

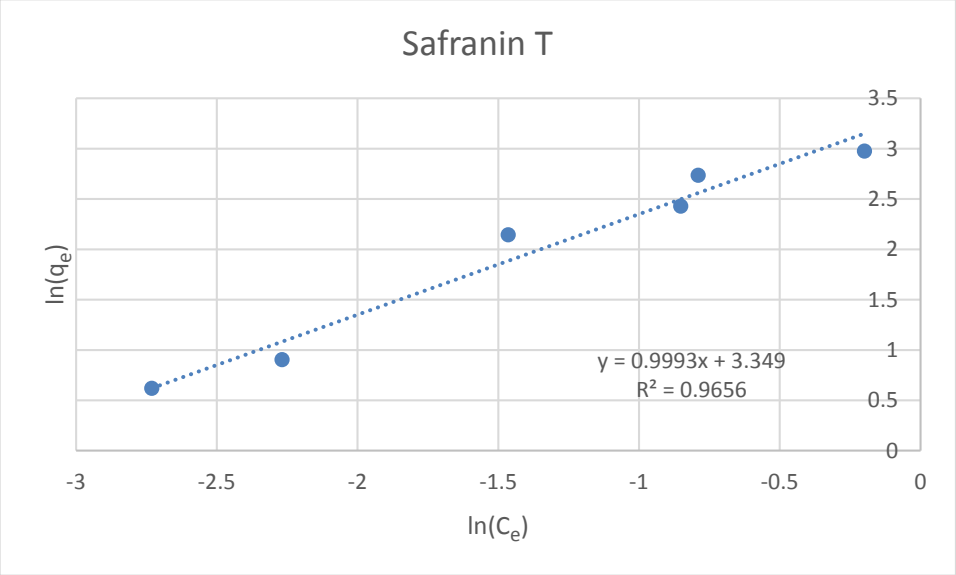
4.2.2. Freundlich İzotermi

Bölüm 2.8.2'de belirtilen izoterm eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.7'de izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun, langmuir izoterm modellerine uyum sağlayıp sağlamadığı incelendi. Tablo 4.2, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de Freundlich izoterm modelinin lineer ve non lineer olarak verileri ve grafikleri verilmiştir.

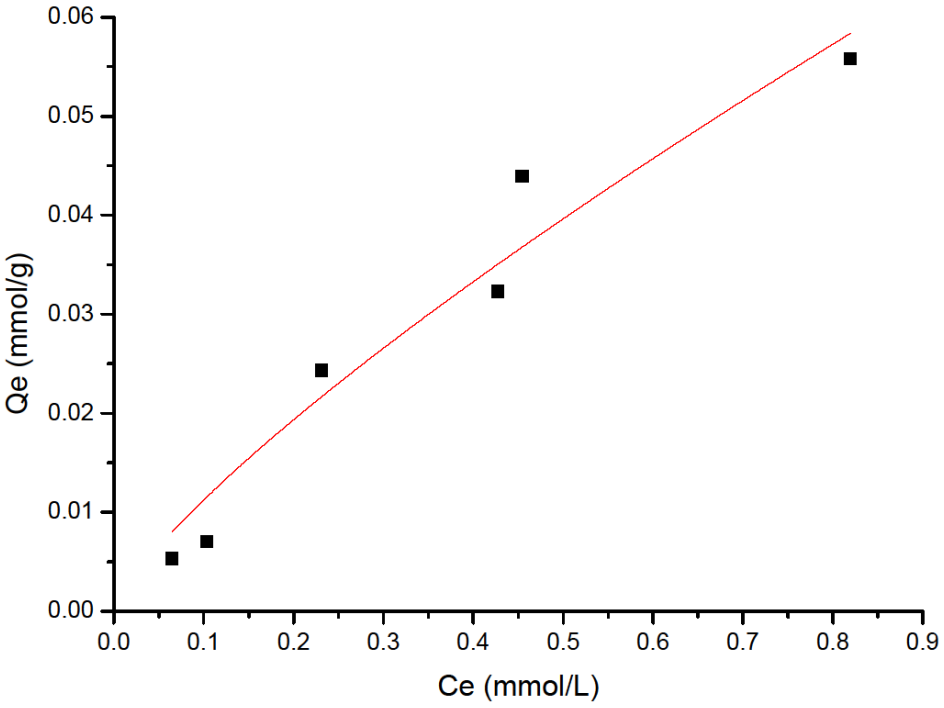
Tablo 4.2'de verilen değerler incelendiğinde safranin t boyar maddesinin lineer formunun freundlich izoterm modeline uyum sağladığı açıkça görülmektedir. Yüksek korelasyon değeri uyumluluğunu desteklemektedir. Fakat non lineer form incelendiğinde ise gerek daha düşük olan korelasyon değeri gerekse freundlich adsorpsiyon sabitinin çok düşük değerlerde olması non lineer formun uyumlu olamayacağını göstermektedir.

Tablo 4.2: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri.

Safranin T Boyar Maddesi	Freundlich İzoterm Verileri		
	n	Kf (mg/g)(L/mg)^n	R^2
Lineer Metot için	1,0007	0,9993	0,9656
Non - Lineer Metot için	1,2770	0,0682	0,93803



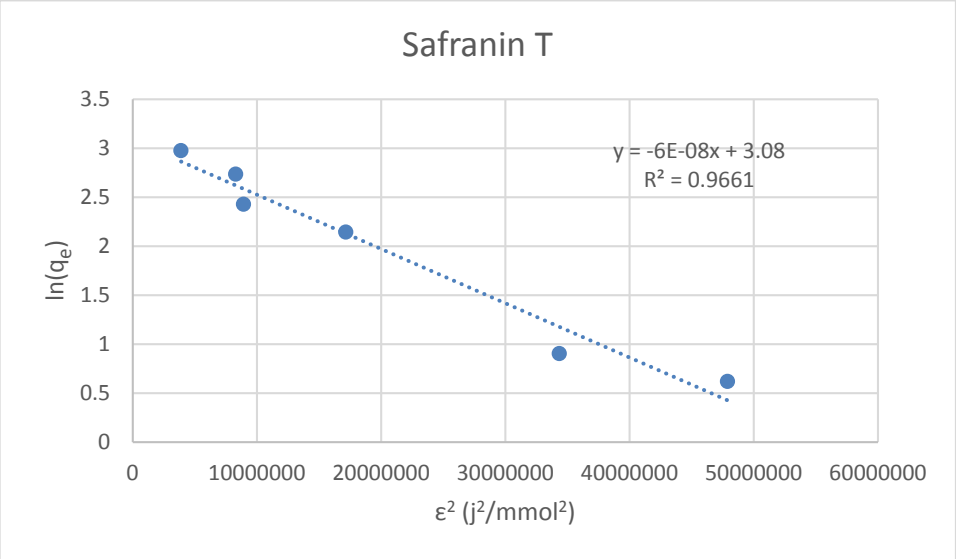
Şekil 4.7: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.8: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak freundlich izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.

4.2.3. DRK İzotermi

Bölüm 2.8.3'de belirtilen izoterm eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.7'de izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun, DRK izoterm modellerine uyum sağlayıp sağlamadığı incelendi. Tablo 4.3, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da DRK izoterm lineer ve non lineer model verileri ve grafikleri verilmiştir.

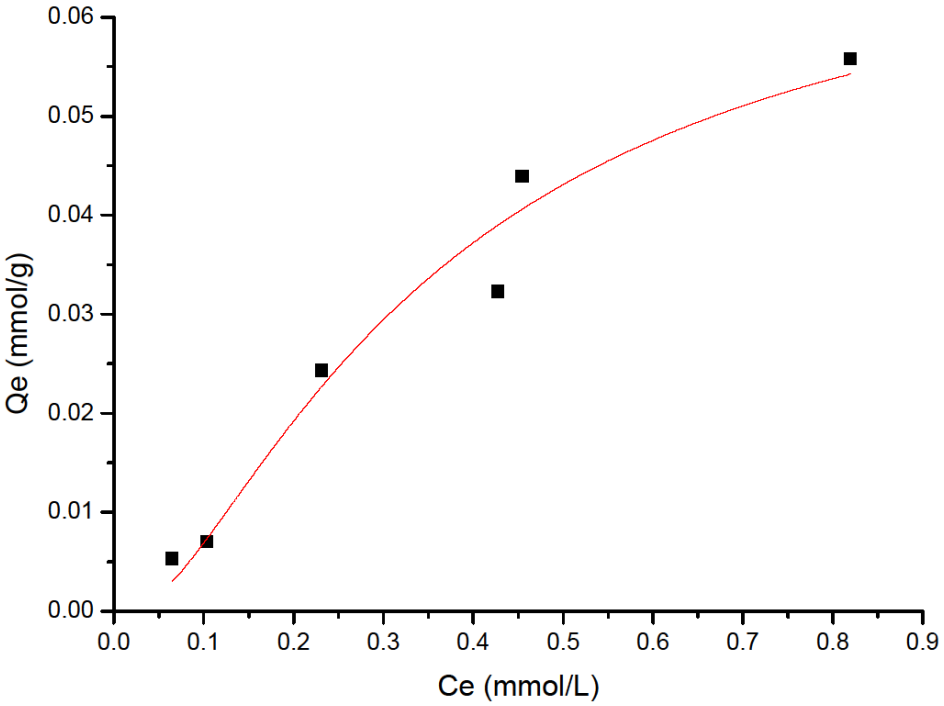


Şekil 4.9: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.

Şekil 4.7 grafiğinin denkleminden β sabiti 0,000006 olarak alınıp, adsorpsiyon enerjisi E_a; $E_a = (1 / \sqrt{2\beta})$ eşitliğinden 1,1785kJ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisi E_a, 1 ile 8 kJoule aralığında ise adsorpsiyon çeşidi fiziksel adsorpsiyondur.

Tablo 4.3: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri.

Safranin T Boyar Maddesi	DRK İzoterm Verileri		
	β	Ea	R^2
Lineer Metot için	0,000006	1,1785	0,9661
Non - Lineer Metot için	0,06582	0,44934	0,95909



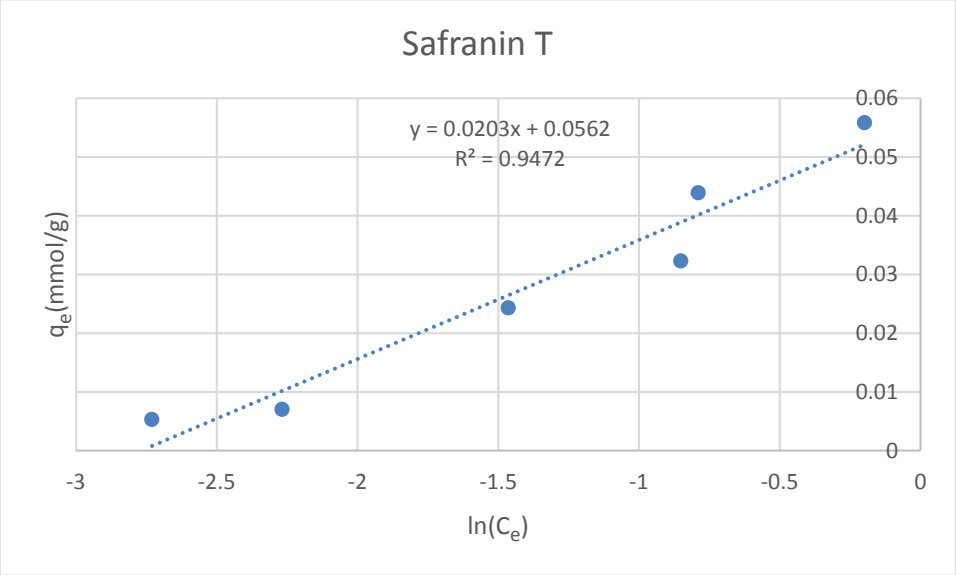
Şekil 4.10: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak DRK izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.

Tablo 4.3'de verilen değerler incelendiğinde safranin t boyar maddesinin lineer formunun DRK modeline uyum sağladığı yüksek korelasyon değeri uyumluluğundan söylenebilir. Fakat non lineer form incelendiğinde ise gerek daha düşük olan korelasyon değeri gerekse aktivasyon enerjisinin çok düşük değerlerde olması non lineer formun uyumlu olamayacağını göstermektedir.

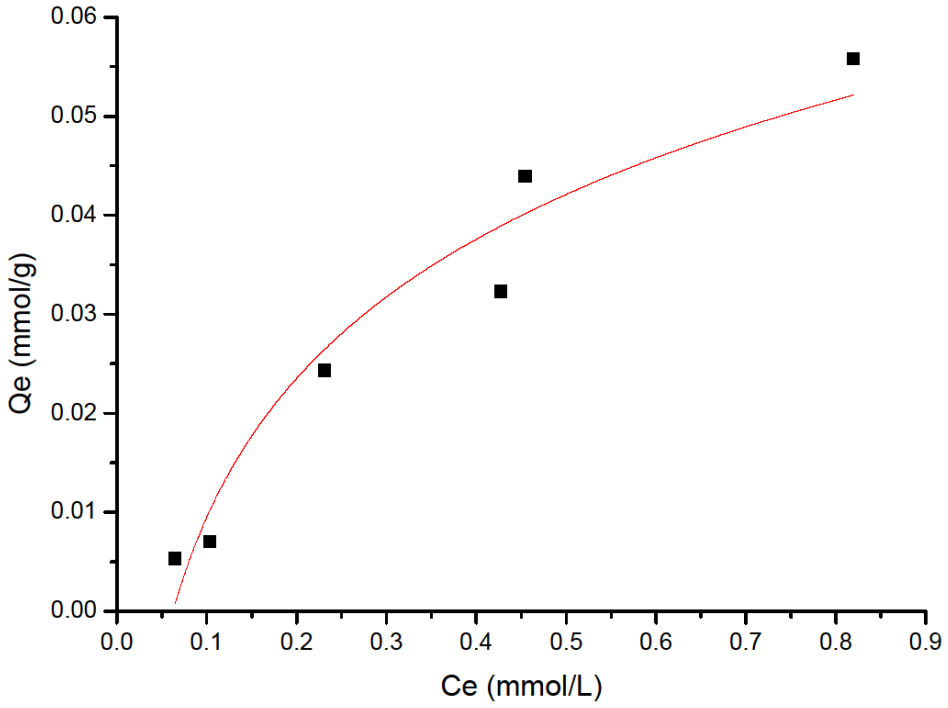
4.2.4. Temkin İzotermi

Bölüm 2.8.4'de belirtilen izoterm eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.7'de izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun, Temkin izoterm modellerine uyum sağlayıp sağlamadığı incelendi. Tablo 4.4, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de DRK izoterm lineer ve non lineer model verileri ve grafikleri verilmiştir.

Genellikle fiziksel adsorpsiyon ile oluşan sistemler ile uyum sağlamayan Temkin izotermi, safranin t adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olması sebebiyle daha düşük olan korelasyon değerinin de desteklediği gibi Temkin izotermi ile uyumlu değildir.



Şekil 4.11: Safranin T boyar maddesinin IPN yapıdaki çarpraz bağlı kitosan tarafından Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.12: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izotermi.

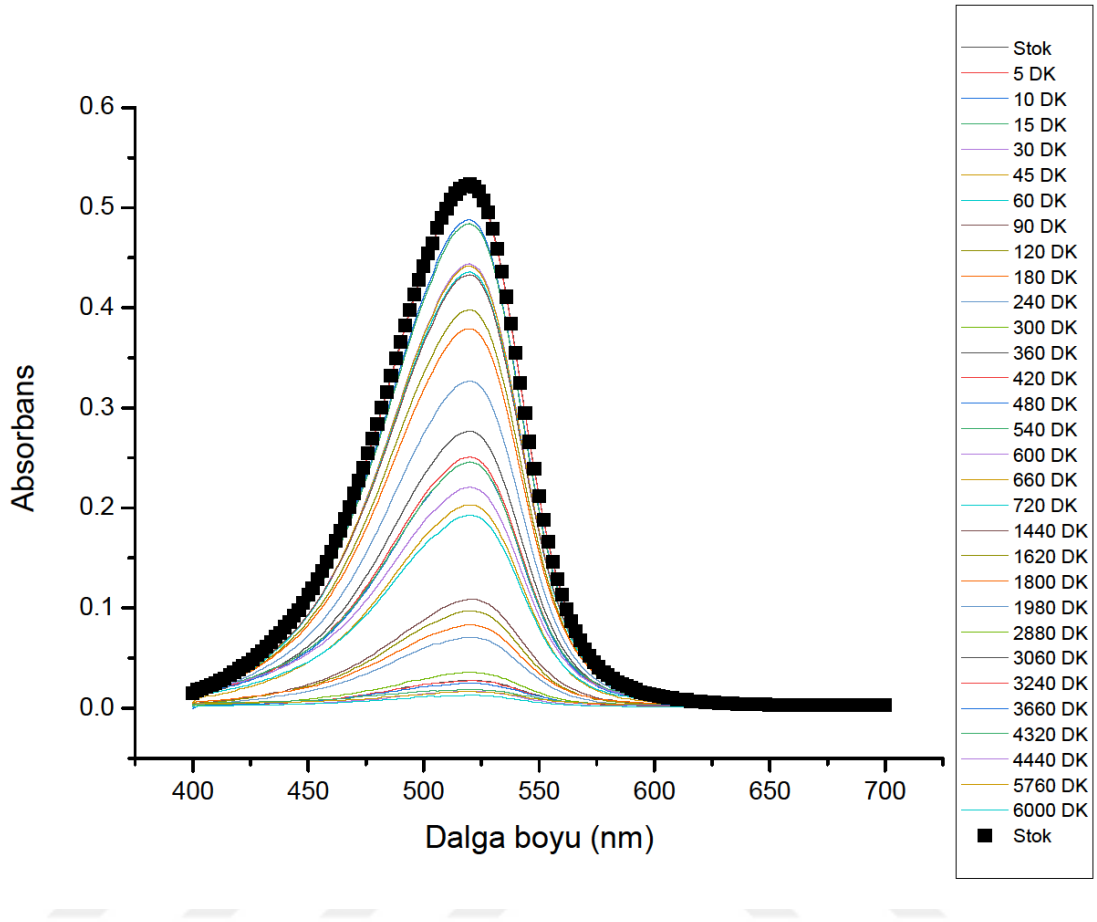
Tablo 4.4: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından lineer ve non lineer olarak Temkin izoterm modeline göre adsorpsiyon izoterm verileri.

Safranin T Boyar Maddesi	Temkin İzoterm Verileri	
	b	R^2
Lineer Metot için	0,0203	0,9472
Non - Lineer Metot için	122,1933	0,93399

4.3. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ VE UYGULAMALARI

Sentezlenen IPN yapıdaki kitosan kürelerinin safranin t, indigo carmin ve safranin t-indigo carmin mix boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyon kinetiği çalışmaları Bölüm 2.7'de verilen eşitlikler ile Bölüm 3.3.6'da anlatıldığı şekilde uygulandı.

Safranin T boyar maddesine kinetik adsorpsiyon uygulaması sonucu farklı zamanlardaki stok ve uygulaması sonrası UV spektrumları Şekil 4.13 'de verilmiştir.



Şekil 4.13: Safranin T boyar maddesi ile yapılan kinetik uygulamasının farklı zamanlardaki konsantrasyon ölçümleri ile stok ölçümü UV spektrumu.

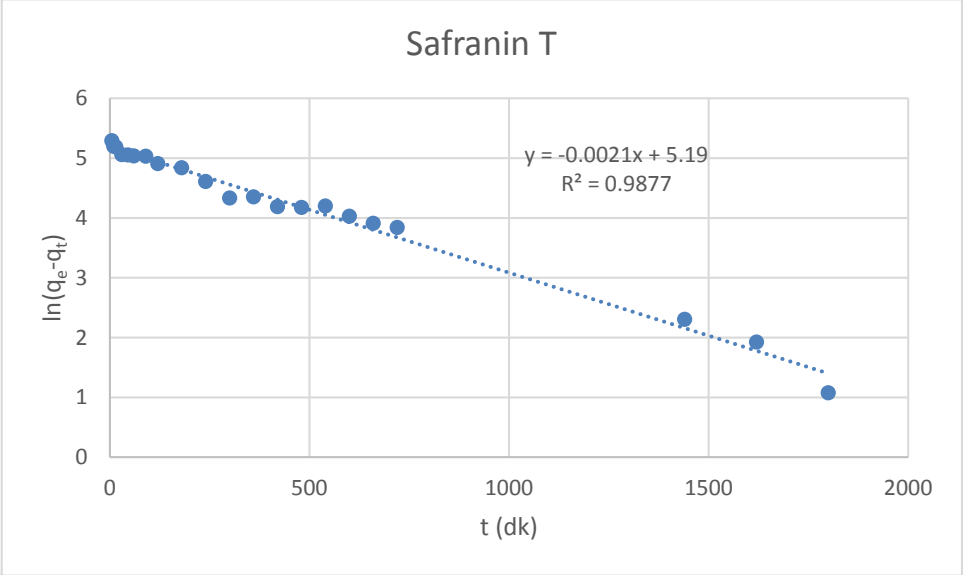
4.3.1. Pseudo Birinci Derecede ve İkinci Derece Kinetik Modeli

Bölüm 2.7.1 ve Bölüm 2.7.2'de belirtilen kinetik hız hesaplama eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.6'da izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun, pseudo kinetik hız modellerinden hangisine uyum sağladığı incelendi. Tablo 4.5, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de Pseudo kinetik model verileri ve grafikleri verilmiştir.

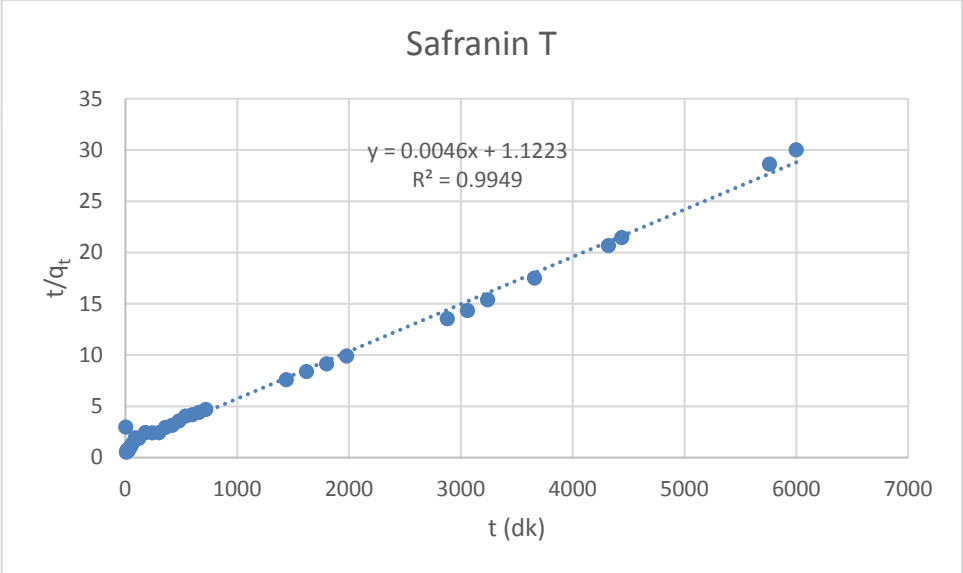
Tablo 4.5: Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri.

Boyar Madde	Pseudo Birinci Derece			Pseudo İkinci Derece		
	q_e (mg/g)	k_1 (dk^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (dk^{-1})	R^2
Safranin T	5,19	0,0021	0,9877	1,1223	0,0046	0,9949
Mix pH3 Safranin T	5,0251	0,0029	0,9156	5,2893	0,0065	0,5574
Mix pH3 İndigo Carmine	4,8439	0,002	0,9618	10,127	0,0036	0,3967

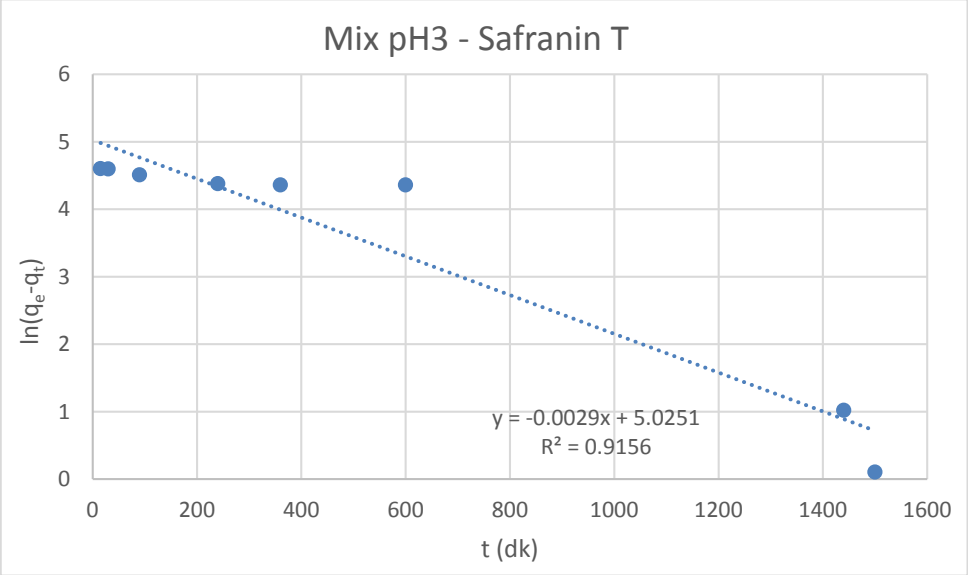
Tablo 4.5, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde pseudo birinci derece hız denklemine ait korelasyon değerlerinin, ikinci derece hız denklemine ait korelasyon değerine göre düşük olduğu görülmektedir. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de pseudo birinci ve ikinci derece hız denklemine ait grafikleri verilmiştir. Ayrıca birinci derece hız denklemi verileri kullanılarak hesaplanan teorik adsorpsiyon denge miktarı ile deneysel çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon denge miktarları birbiri ile uyumsuzdur. İkinci derece hız denklemi verileri incelendiğinde yüksek teorik adsorpsiyon değeri ile deneysel adsorpsiyon denge değerinin birbiri ile yakınlığı ve korelasyon değerinin daha yüksek olması sebebiyle safranin t için adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci derece kinetik modeli ile açıklanabileceği belirlenmiştir. Aynı değerlendirilmeler ile indigo carmin-safranin t mix boyar maddesinin pH3 değerindeki kinetik verileri incelendiğinde pseudo birinci derece hız denklemine ait korelasyon değerlerinin hem mixdeki safranin t nin hem de indigo carminin, pseudo ikinci derece kinetik modeline göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de Mix pH3 için safranin t'nin; Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da ise Mix pH3 için indigo carminin , pseudo birinci ve ikinci derece hız denklemine ait grafikleri verilmiştir.



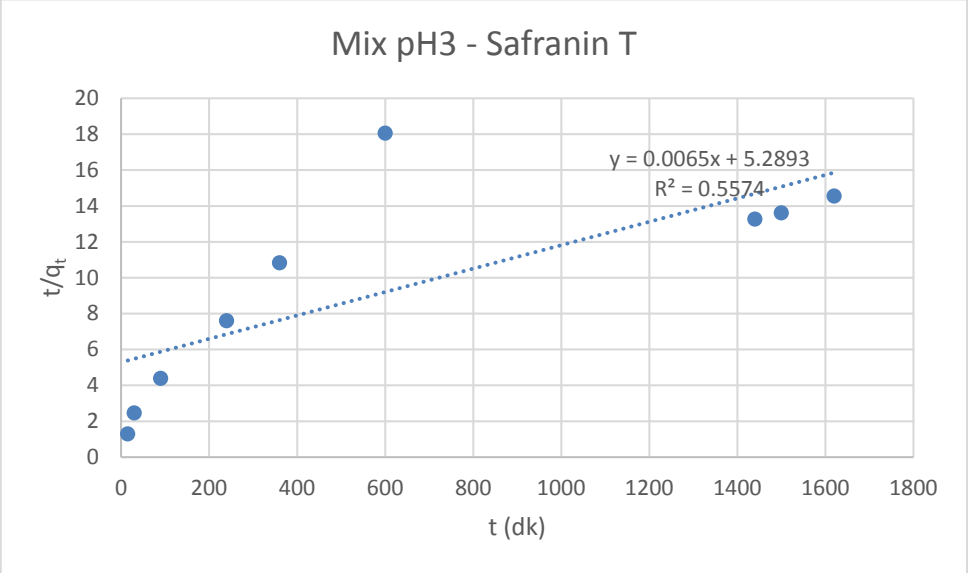
Şekil 4.14: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.15: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.



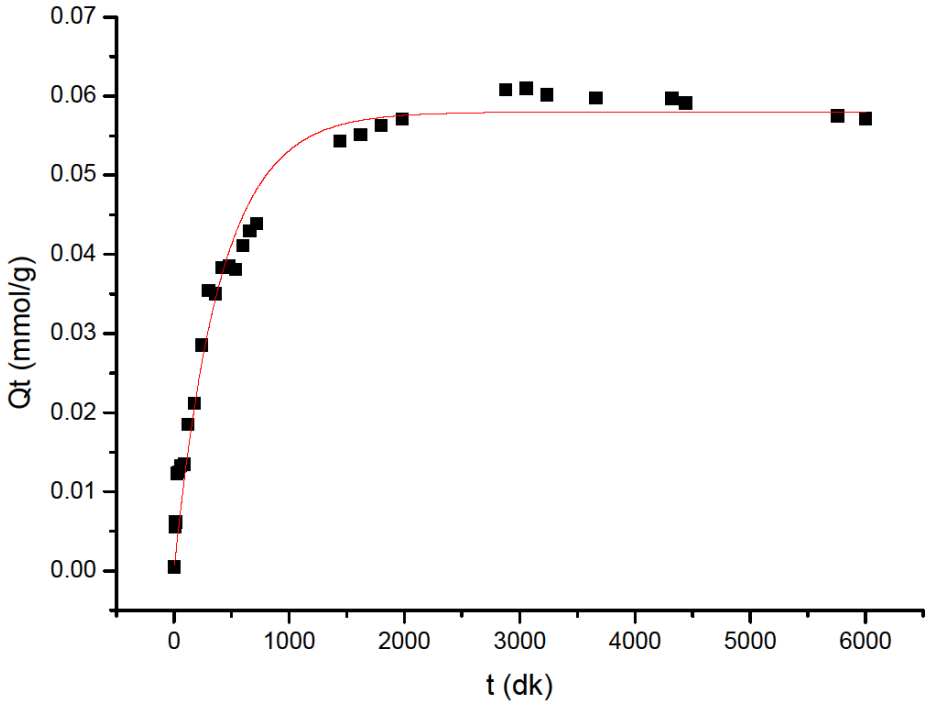
Şekil 4.16: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.



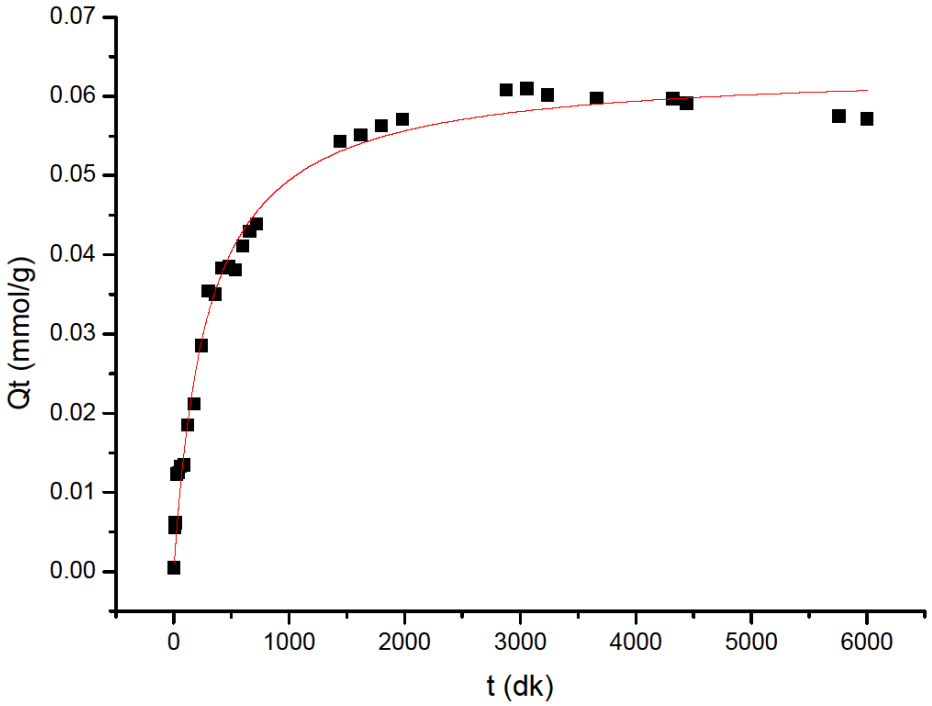
Şekil 4.17: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da safranin t boyar maddesinin non-lineer metot kullanılarak tahmin edilen Pseudo I. derece ve Pseudo II. derece kinetikleri verilmiştir. Non-lineer metot ile elde edilen Pseudo I. derece hız sabiti, Pseudo II. derece hız sabiti ve hesaplanan q_e değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.6 incelendiğinde, Pseudo II. derece için hesaplanan R^2 korealasyon

değerinin de, Pseudo I.derece için hesaplanan R^2 korelasyon değerlerinden yüksek olduğu saptanmıştır. Tablo 4.6'da verilen non-lineer metotla analizlenen sonuçlarla, Tablo 4.5'de lineer metotla analizlenen sonuçlar tenkit edildiğinde, lineer analiz ile hesaplanan R^2 korelasyon değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Fakat lineer ve non-lineer olarak hesaplanan hız sabitlerinin birbirlerine yakın değerler aldıkları saptanmıştır. Safranin T boyar maddesinin pseudo adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında lineer forma daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



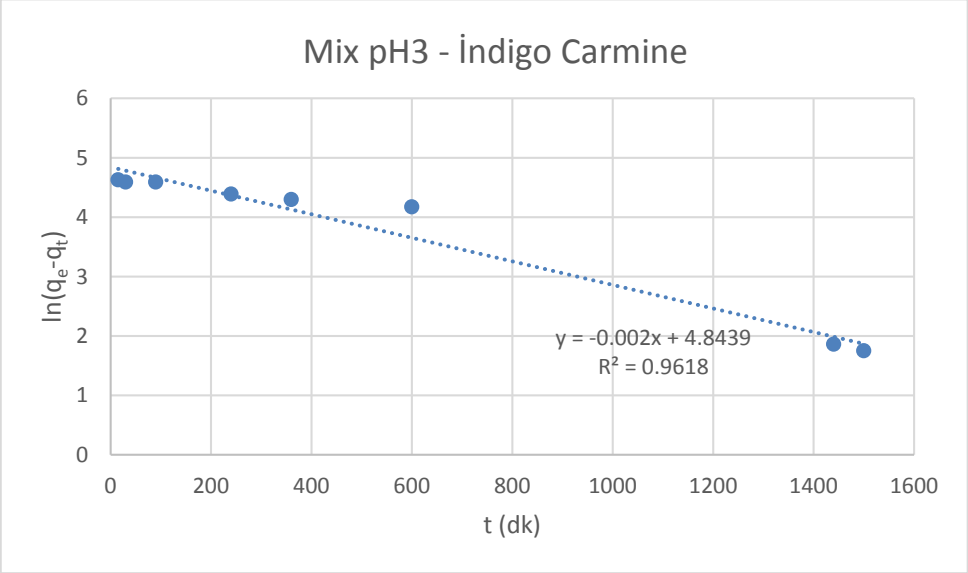
Şekil 4.18: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak pseudo birinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.



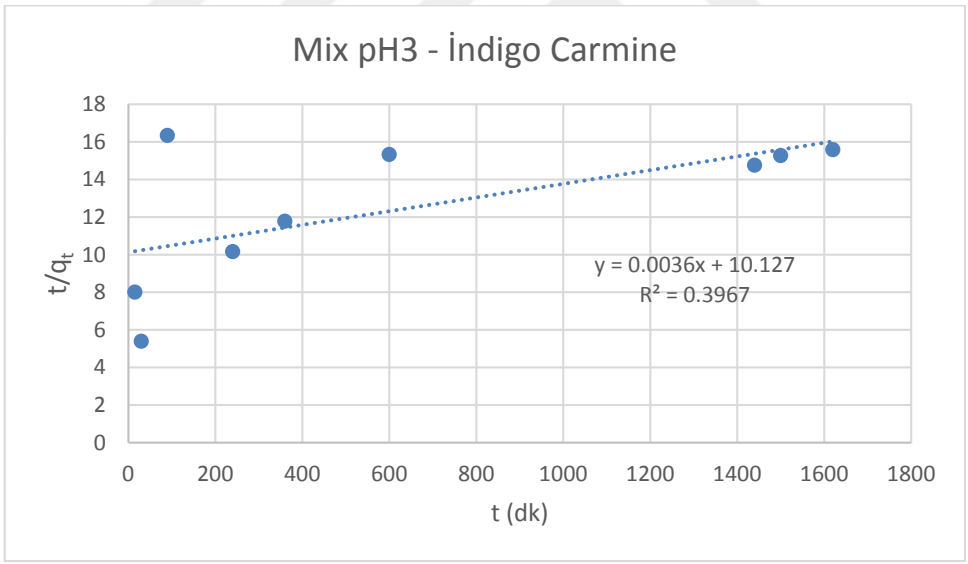
Şekil 4.19: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak pseudo ikinci dereceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 4.6: Safranin T boyar maddesinin non lineer olarak Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri.

Boyar Madde	Pseudo Birinci Derece			Pseudo İkinci Derece		
	$q_{e\ (mg/g)}$	$k\ (dk^{-1})$	R^2	$q_{e\ (mg/g)}$	$k_2\ (dk^{-1})$	R^2
Safranin T	0,05798	0,00248	0,97105	0,06367	0,0544	0,9845



Şekil 4.20: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo birinci derceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

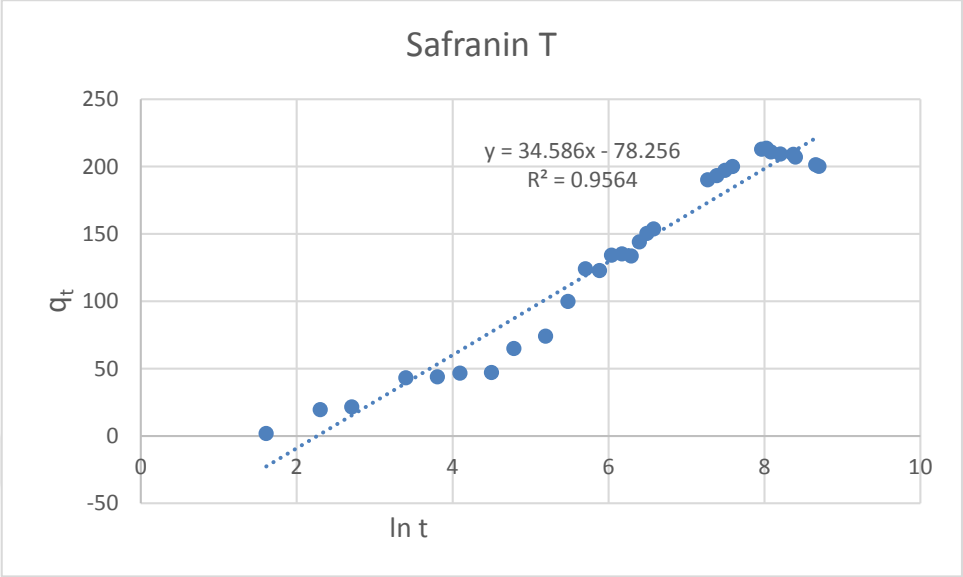


Şekil 4.21: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından pseudo ikinci derceden kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

4.3.2. Elovich Kinetik Modeli

Bölüm 2.7.4'de belirtilen kinetik hız hesaplama eşitlikleri kullanılarak Bölüm 3.3.6'da izah edilen şekilde IPN yapıda çarpraz bağlı kitosanların boyar madde çözeltileri içerisindeki adsorpsiyonunun,

elovich kinetik hız modeline uyumu incelendi. Tablo 4.7 ve Şekil 4.22'de Elovich kinetik model verileri ve grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.22: Safranin t boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 4.7: Elovich kinetik modeli verileri.

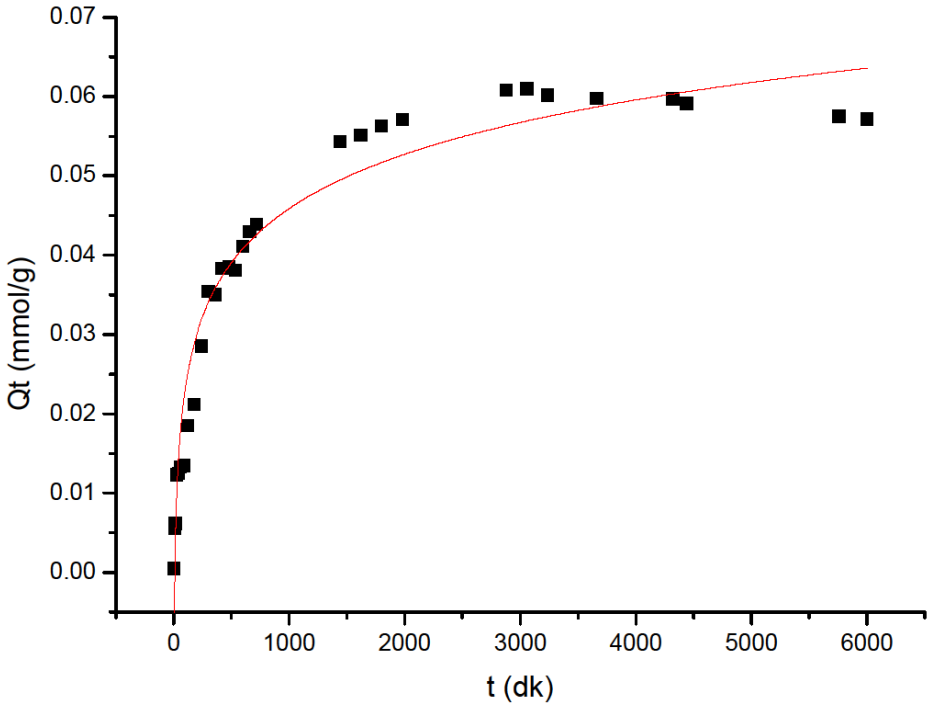
Boyar Madde	Elovich Kinetik Değerleri		
	α	β	R^2
Safranin T	34,586	-78,256	0,9564
Mix pH3 Safranin T	21,666	-68,709	0,7322
Mix pH3 İndigo Carmine	22,154	-78,812	0,801

Şekil 4.23'de safranin t boyar maddesinin non-lineer metot kullanılarak tahmin edilen Elovich kinetikleri verilmiştir. Non-lineer metot ile elde edilen veriler Tablo 4.8'de verilmiştir. Safranin t için Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 incelendiğinde, hesaplanan R^2 korealasyon değerlerinin lineer ve non lineer metotta birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır. Fakat non-lineer metotta hesaplanan β değerinin çok yüksek olması, adsorpsiyon hızının reaksiyon boyunca minimum

değer almasına sebep olduğundan, Safranin t boyar maddesinin non-lineer formu uyum sağlamamaktadır. Safranin T boyar maddesinin elovich adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında lineer forma daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

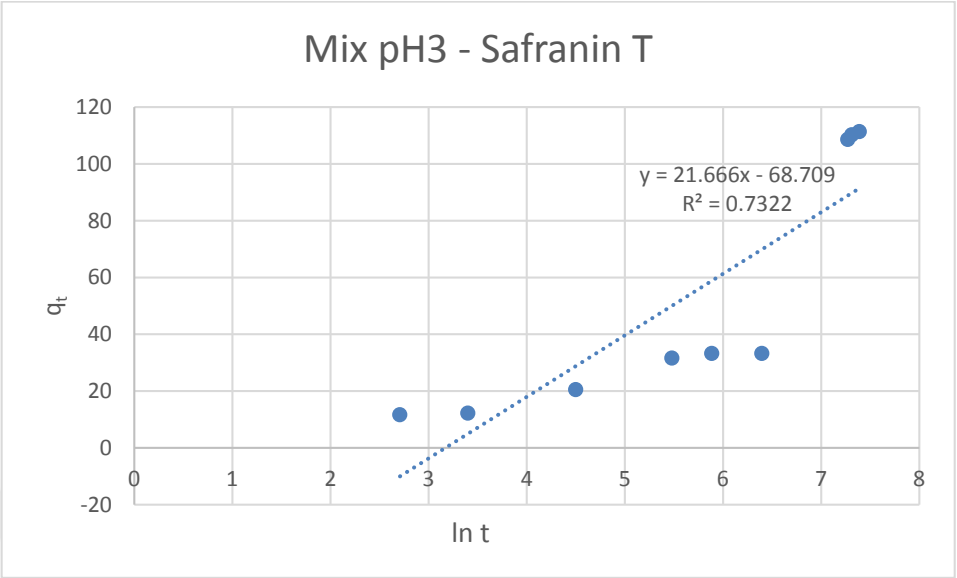
Tablo 4.8: Safranin T boyar maddesinin non lineer olarak Elovich kinetik verileri.

Boyar Madde	Elovich Kinetik Değerleri		
	α	β	R^2
Safranin T	0,00103	101,249	0,95487

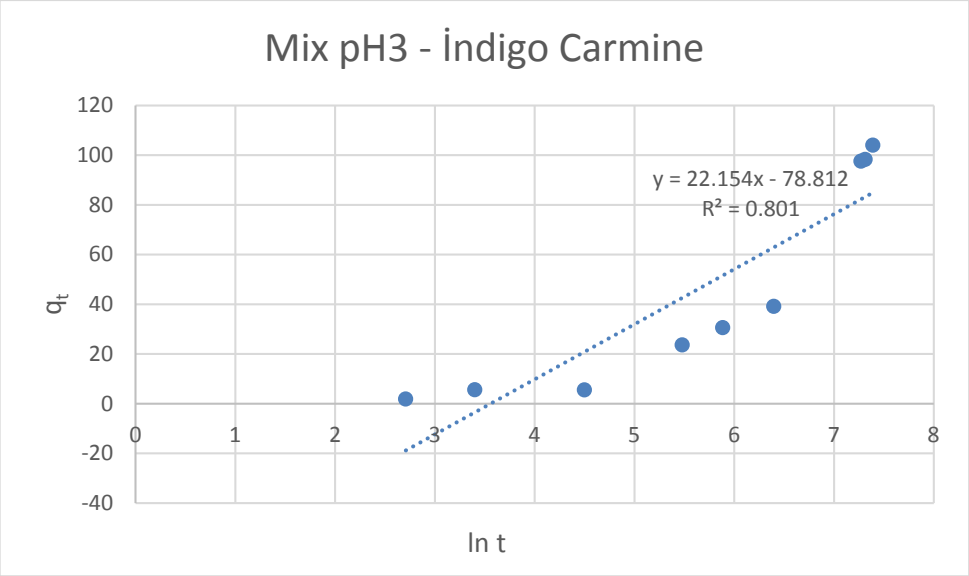


Şekil 4.23: Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından non lineer olarak elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de mix pH3 boyar maddesinin safranin t ve indigo carmine adsorpsiyon grafikleri ve denklemleri verilmiştir.



Şekil 4.24: Mix pH3 için Safranin T boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

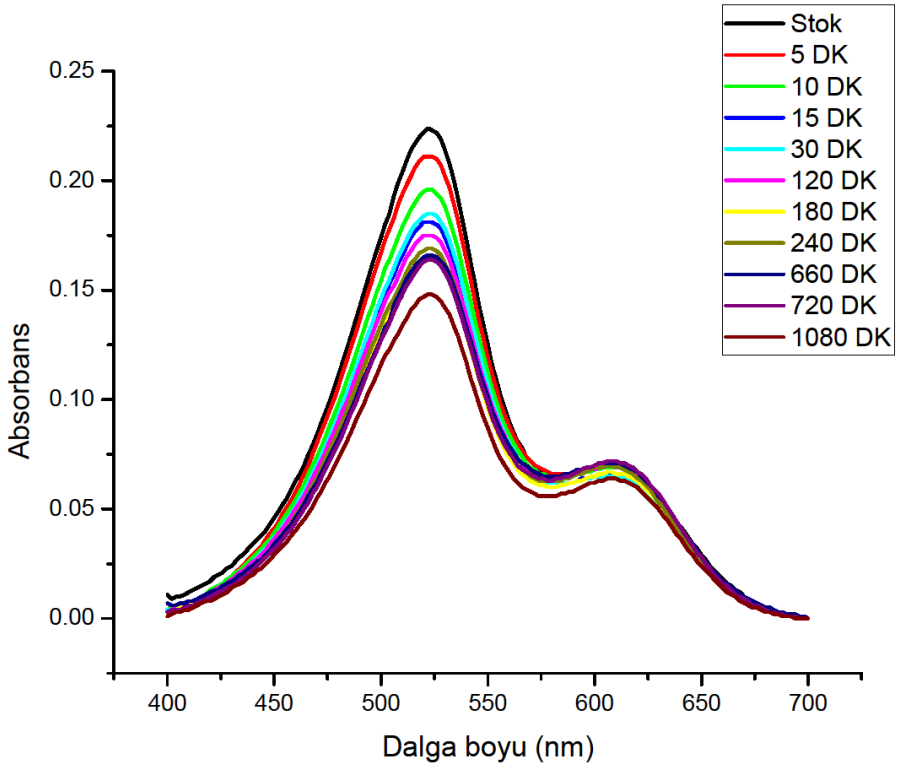


Şekil 4.25: Mix pH3 için İndigo Carmine boyar maddesinin IPN çarpraz bağlı kitosan tarafından elovich kinetik modeline göre adsorpsiyon kinetiği.

Elovich modeli gazların adsorpsiyonunun açıklanmasında kullanılsa da özellikle heterojen çözelti halindeki adsorpsiyon prosesleri için de kullanılabilinmektedir. Modelle ilişkili veriler

ve grafikler analiz edildiğinde korelasyon değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olduğu zamanlarda, bu model ile hesaplanan β değerleri daha yüksek olmaktadır. Çalışmada β değerinin çok düşük olması kimyasal adsorpsiyonun hızının tüm reaksiyon boyunca maksimum değer aldığını göstermektedir.

Şekil 4.26'da safranin t ve indigo carmin boyar maddelerinin mix çözeltisine kinetik adsorpsiyon uygulanması sonucu farklı zamanlardaki UV spektrumları verilmiştir.



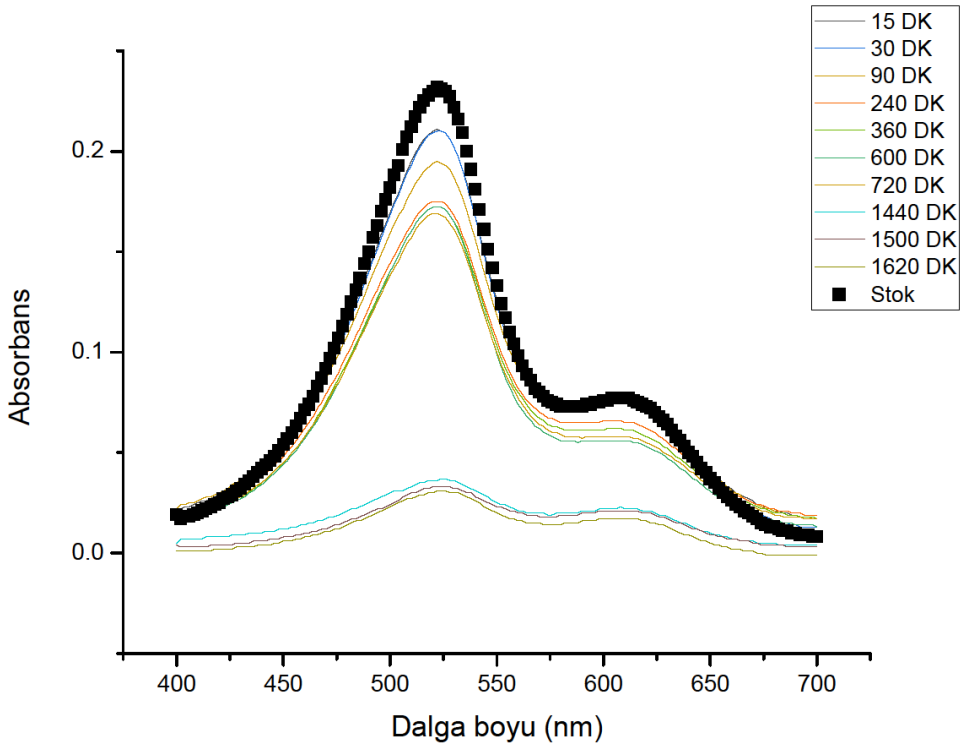
Şekil 4.26: Safranin t ile indigo carmin boyar maddesinin mix çözeltisine kinetik adsorpsiyon uygulması ile farklı zamanlardaki kinetik ölçüm UV spektrumu.

4.4. BOYAR MADDE ÇÖZELTİLERİNİN IPN YAPIDAKİ KİTOSAN KÜRELERİ TARAFINDAN ADSORPSİYONUN PH ETKİSİ

Modifiye çarpraz bağlı kitosan ile safranin t ve indigo carmin boyar madde adsorpsiyonu isleminde pH'ın etkisi, pH 3.0-10.0 aralığında araştırılmışır. Modifiye çarpraz bağlı kitosan kürelerinin azo boyar maddeler için optimum adsorpsiyonu ve adsorpladığı madde miktarının

belirlenmesi çalışmaları ve hesaplamaları yapılmış, analizler; en az 100 saat bekletilmiş olan dozlanmış sulu boyar madde çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. İndigo carmine boyar maddesini maksimum pH ve adsorpsiyon verimi pH3 değeri için %62,39 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.27'de safranin t ve indigo carmin boyar maddelerinin mix çözeltisine pH 3 değerinde kinetik adsorpsiyon uygulanması sonucu farklı zamanlardaki UV spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.27: Safranin t ile indigo carmin boyar maddesinin mix çözeltisine pH 3 değerinde kinetik adsorpsiyon uygulması ile farklı zamanlardaki kinetik ölçüm UV spektrumu.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan yüksek lisans tezi çalışmasında, düşük molekül ağırlıklı kitosan ile iç içe geçmiş ağ yapıda çarpraz bağlı kitosan küreleri sentezlenmiş; UV-Visible ve FTIR spektrofotometreleri ile karakterize edilerek, asidik bir boyar madde olan İndigo Carmin ve katyonik bir boyar madde olan Safranin T'nin sulu çözeltilerinden giderimi çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle sentezlenen IPN yapıdaki kitosan kürelerinin adsorpsiyon kinetikleri ve izotermleri, pH'ları lineer ve non lineer formlarda çalışılmış ve hesaplanmıştır.

Tez çalışmamızı başlıklar halinde sonuçlandırabiliriz.

5.1. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

Yapılan yüksek lisans tezi çalışmasında; düşük molekül ağırlıklı saf kitosan kürelerinden, IPN yapıdaki polimerlerin sentezi için bir çeşit ardışık IPN sentezi yöntemi olan ve aynı sentez reaksiyonu sisteminde I. polimer ağının sentez reaksiyonunun tamamlanması ardından belli bir süre bekletilmesi ile II. polimer ağını tamamlayacak monomer karışımları ve başlatıcının ilave edilmesiyle reaksiyona belli bir süre daha devam edilmesi ve UV kabininde UV sertleştirilmesi şeklinde uygulanan yöntem kullanılmıştır. Sentezlenen ürün kahverengi renginde, sert ve tanecikli yapıdadır.

Çarpraz bağlı IPN yapıda sentezlenen bu polimerlerin, boyar maddelerin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla farklı özellikte asidik ve bazik iki boyar madde seçilmiş ve farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır.

Tez çalışmasında sentezlenen çarpraz bağlı IPN yapıdaki kitosan kürelerinin kimyasal yapıları ve konsantrasyonları; FTIR ve UV-Vis. Spektrofotometreleri ile analiz yapılmıştır.

FTIR analizlerine göre karakteristik piklerde meydana gelen kaymalar ve girişimler uç gruplar arasında muhtemel bir hidrojen bağı oluşumunu göstermektedir.

5.2. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Yapılan yüksek lisans tezi çalışmasının ilk uygulaması; sentezlenen çarpraz bağlı IPN yapıdaki ürünlerin, sulu çözeltilerden Safranin T (ST) , İndigo Carmine ve bu iki boyar maddenin karışımından oluşan mix boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında ürünlerin adsorban olarak davranışlarının gözlemlenmesi ölçülmesidir. Ürünlerin adsorpsiyon denge davranışları oda sıcaklık koşullarında yaklaşık 25^0 C'de gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi denemelerinde gözlemlenen neticeler konsantrasyon değerinin yükselmesiyle adsorpsiyon şiddetininde yükseliş gösterdiği sonucuna varılmıştır. Stok ölçümlerine göre IPN yapıdaki ürünlerin adsorpsiyon şiddetlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Tez çalışması sonucu elde edilen IPN polimer formundaki ürünümüze indigo carmine ve safranin t boyar maddeleri ile yapılan adsorpsiyon izotermi uygulaması sonucu neticelendirilen deneysel sonuçlara Freundlich, Langmuir, DRK ve Temkin izoterm modellemeleri yapılmış ve uyumlulukları ayrı ayrı yapılan hesaplamaları ile tartışılmıştır.

İndigo carmine boyar maddesi için izoterm çalışmaları uyumsuz sonuçlardan dolayı grafize edilmemiştir. Kitosan esaslı IPN yapıdaki ürünümüzün nötral pH değerlerinde asidik bir boyar madde olan indigo carmine adsorpsiyonu için uygun olmadığı belirlenmiştir. Beklenildiği gibi pH<3 gibi görece düşük pH değerlerinde indigo carmine adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sürecin, IPN yapısında bulunan DMAEM polimerindeki $–NR_2$ grubunun protonize olması ($–NR_2^+$) ve indigo carmine boyar maddesindeki $–SO_3^-$ grupları ile etkileşime girmesi ile domine edildiği düşünülmektedir. Nitekim bu boyar madde için nötral pH değerlerinde herhangi bir adsorpsiyon gözlenmezken, pH3'te adsorpsiyon miktarı 4,85 mmol/g değerine kadar yükselmiştir.

Safranin T için lineer ve non lineer adsorpsiyon izotermi sonuçları karşılaştırıldığında uyumlu adsorpsiyon modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu korealasyon sayısının büyüklüğünden belirlenmiştir. Ek olarak birçok ürün için en çok kullanılan ve uyumlu model olan Temkin ve Langmuir izoterm modellerinin de yakın korelasyon değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Lineer formda yapılan çalışmanın Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüşken; non - lineer formlar incelendiğinde ise, adsorpsiyon sabitinin ve korelasyon değerinin çok düşük olmaları sebebiyle non-lineer formun uyumsuz olduğu görülmüştür.

Heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak ve adsorplanan maddeler arasındaki etkileşim ile oluşan çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için Freundlich izotermi kullanılır. 1/n heterojenlik faktörü'dür ve 0-1 arasında yer alır. Bu değer aralığı çözelti konsantrasyonu ve adsorpsiyon arasındaki doğrusal olmama durumunu belirtir. Bu değer 1 ise adsorpsiyon doğrusaldır. 1'in altında ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur. 1'in üstünde ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur ve bu değer 0'a yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar. Yapılan Safranin T bazik boyar maddesinin lineer izoterm çalışmasında 1/n değeri 0,999 olarak hesaplandığından safranin t adsorpsiyonun doğrusal olduğu belirlenmiştir.

DRK izotermi uygulamasında, hesaplanan β değeri alınıp, adsorpsiyon enerjisi E_a; $E_a = (1 / \sqrt{2\beta})$ eşitliğinden 1,1785kJ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisi E_a, 1 ile 8 kJoule aralığında olduğundan dolayı yapılan adsorpsiyon çeşidi fiziksel adsorpsiyondur.

5.3. ADSORPSİYON KİNETİKLERİ

Yapılan yüksek lisans tezi çalışmasının ikinci uygulaması; sentezlenen çarpraz bağlı IPN yapıdaki ürünlerin, sulu çözeltilerden Safranin T (ST) , İndigo Carmine ve bu iki boyar maddenin karışımından oluşan mix boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında ürünlerin adsorban olarak davranışlarının gözlemlenmesi ölçülmesidir. Bir çözeltideki adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması film tabakası difüzyonu, sınır tabakası difüzyonu, gözenek içi (parçacık içi) difüzyon ve sorpsiyon olmak üzere 4 aşamada gerçekleşmektedir. Film tabakası difüzyonu adsorplanacak maddenin çözelti içinde adsorban yüzeyine doğru hareket etmesidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorplanacak maddenin film tabakasını geçip adsorbanın gözeneklerine doğru hareket etmesi, gözenek içi difüzyonu adsorplanan maddenin adsorbanın gözeneklerinde adsorplanacağı yere doğru hareket etmesi, sorbsiyon ise adsorplanacak maddenin adsorbanın yüzeyinde tutunmasıdır ve son basamaktır.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, 250ppm'de, sıcaklık koşullarının yaklaşık 25^0 C'de olduğu ortamda yapılmış olup, ilk an sonrası ilk 15 dk içinde 5'er dk arayla ölçülüp, sonraki yarım saat 15 dk arayla ve sonrası 60 dk arayla ölçülerek 48 saat tamamlanmıştır. Bu zamanlardaki ölçüm sonuçları kullanılarak Pseudo birinci ve ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri, Elovich ve partükül içi difüzyon kinetik modelleri kullanırak hesaplamaları yapılmış ve uygunlukları incelenmiştir.

Yapılan tez çalışmasında IPN yapıdaki çapraz bağlı ürünün sulu çözeltiden boyar madde uzaklaştırılmasında en yüksek verim Safranin T için sağlanmıştır. IPN yapıdaki bu ürünün adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için indigo carmine ve mix çözeltisi ile de çalışmaları yapılmış, fakat IPN yapıdaki asit uçları bulunan bu polimere, bazik formdaki Safranin t ile etkileşimin yüksek olmasına bağlı olarak yüksek oranda tutmuştur. Ciddi bir şekilde renk giderimi olduğu da gözlemlenmiştir. Çözelti rengi koyu bordo renginden açık pembeye dönüşmüştür. Safranin T giderimi %91 olarak hesaplanmıştır. Asidik boyar madde olan indigo carmine ile ürünün asidik uçları birbirlerine tam anlamıyla bağlanmadığından indigo carmin boyar maddesinde iyi verim alınamamıştır. Çözelti rengi de koyu mavi renginden sadece 1 ton açılmıştır. İndigo carmin giderimi %9 olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen ürününün safranin t çözeltisindeki adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ayrıca zamanın adsorpsiyon üzerindeki etkisi de incelenmiştir; ilk 3 saatte oldukça hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmekte, daha sonrasında hafif hızlandığı, bir süre sabitlendiği ve sonrasında adsorpsiyon hızı düşerek ilerlemektedir. Yaklaşık 100 saat sonunda adsorpsiyonun dengeye geldiği gözlemlenmiştir. Boyar madde uzaklaştırma proseslerinde polimerik adsorbanların kullanıldığı çok sayıda araştırma incelendiğinde, [82, 90] adsorpsiyon kinetiğinin genellikle bu hız denklemi ile açıklanmış olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen sonuç da bu açıdan literatürle uyumludur.

Elovich modeli gazların adsorpsiyonunun açıklanmasında kullanılsa da özellikle heterojen çözelti halindeki adsorpsiyon prosesleri için de kullanılabilinmektedir. Modelle ilişkili veriler ve grafikler analiz edildiğinde korelasyon değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olduğu zamanlarda, bu model ile hesaplanan β değerleri daha yüksek olmaktadır. Çalışmada β değerinin çok düşük olması kimyasal adsorpsiyonun adsorpsiyon süresince hız sınırlayıcı bir aşama olmadığı değerlendirilimiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, sentezlenmiş olan kitosan esaslı IPN yapıdaki bu kürelerin polimerik adsorban olarak kullanımı durumunda oldukça etkin bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bu çalışmanın gelecekte bu konuda yapılacak olan yüksek lisans, doktora ve diğer çalışmara ışık tutabilecek nitelikte olduğu öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

[1]. Casas, J. S., & Sordo, J. (Eds.). (2011). *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. Elsevier.

[2]. Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, T. S. (2001). Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 81, 167–177.

[3]. Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.

[4]. Prashanth, K. V. H., & Tharanathan, R. N. (2006). Crosslinked chitosan preparation and characterization. *Carbohydrate research*, *341*(1), 169-173.

[5]. Muzzarelli, R. A. A. (1983). Chitin and its derivatives: new trends of applied research. *Carbohydrate Polymers*, *3*(1), 53-75.

[6]. Özbelge, T. (1992). Atık Su Özellikleri ve Analizleri: Endüstriyel Atık Su Arıtımı, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları*, (1), 1-28.

[7]. Merzendorfer, H. (2006). Insect chitin synthases: a review. *Journal of Comparative Physiology B*, *176*(1), 1-15.

[8]. Drugsite Trust, What is chitosan [online], https://www.drugs.com/npc/chitosan.html, [ziyaret tarihi: 20.03.2019]

[9]. Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., & Jeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science & technology*, 10(2), 37-51.

[10]. Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11(3), 235-250.

[11]. Periayah, M. H., Halim, A. S., & Saad, A. Z. M. (2016). Chitosan: A promising marine polysaccharide for biomedical research. *Pharmacognosy reviews*, 10(19), 39.

[12]. Inoue, K., Yoshizuka, K., & Ohto, K. (1999). Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. *Analytica Chimica Acta*, 388(1-2), 209-218.

[13]. Sağ, Y., & Kutsal, T. (1996). The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by R. arrhizus. *Process biochemistry*, 31(6), 561-572.

[14]. Kaya, A., 1998, *İkili ve üçlü ağır metal iyon karışımlarının R. Arrhizus'a çok bileşenli biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yarışmalı adsorpsiyon modellerinin uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-18, 39-44.

[15]. Ngah, W. W., & Isa, I. M. (1998). Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225. *Journal of applied polymer science*, 67(6), 1067-1070.

[16]. Chiou, M. S., Ho, P. Y., & Li, H. Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and pigments*, 60(1), 69-84.

[17]. Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption process using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399–447.

[18]. Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Advances in colloid and Interface science*, 152(1-2), 26-38.

[19]. Varma, A. J., Deshpande, S. V., & Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55(1), 77-93.

[20]. Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 979-985.

[21]. Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S., & Lee, S. C. (2009). Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*, 10(5), 636-642.

[22]. 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(1), 18-25.

[23]. Ngah, W. S. 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(1-4), 225-236.

[24]. Zhu, H. Y., Jiang, R., & Xiao, L. (2010). Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/γ-Fe2O3 composites. *Applied Clay Science*, 48(3), 522-526.

[25]. Hasan, M., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 164-172.

[26]. Kalyani, S., Priya, J. A., Rao, P. S., & Krishnaiah, A. (2005). Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation science and technology*, 40(7), 1483-1495.

[27]. 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(3), 633-642.

[28]. Muzzarelli, R. A. (1988). Carboxymethylated chitins and chitosans. *Carbohydrate polymers*, 8(1), 1-21.

[29]. Muzzarelli, R. A. (1992). Modified chitosans carrying sulfonic acid groups. *Carbohydrate polymers*, 19(4), 231-236.

[30]. Muzzarelli, R. A., Tanfani, F., Mariotti, S., & Emanuelli, M. (1982). N-(o-carboxybenzyl) chitosans: novel chelating polyampholytes. *Carbohydrate Polymers*, 2(2), 145-157.

[31]. Benner, S. W., & Hall, C. K. (2016). Effect of monomer sequence and degree of acetylation on the self-assembly and porosity of chitosan networks in solution. *Macromolecules*, 49(14), 5281-5290.

[32]. Chen, C. Y., Chiang, C. L., & Chen, C. R. (2007). Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 396-403.

[33]. Nebel, B. J., & Wright, R. T. (1999). *Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible.* Pearson educación.

[34]. Denizli, A., Özkan, G., & Arica, M. Y. (2000). Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu (II), Cd (II), Pb (II), and Hg (II) from aqueous solutions. *Journal of applied polymer science*, 78(1), 81-89.

[35]. Shukla, S. R., Pai, R. S., & Shendarkar, A. D. (2006). Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology*, 47(3), 141-147.

[36]. Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., & Tang, H. (2007). Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of hazardous material*s, 143(1-2), 567-574.

[37]. El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., & Korili, S. A. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination,* 250(1), 335-338.

[38]. Prashanth, K. H., & Tharanathan, R. N. (2005). Depolymerized products of chitosan as potent inhibitors of tumor-induced angiogenesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1722(1), 22-29.

[39]. Kumar, A. B. V., Varadaraj, M. C., Gowda, L. R., & Tharanathan, R. N. (2005). Characterization of chito-oligosaccharides prepared by chitosanolysis with the aid of papain and Pronase, and their bactericidal action against Bacillus cereus and Escherichia coli. *Biochemical Journal*, 391(2), 167-175.

[40]. Prashanth, K. H., & Tharanathan, R. N. (2003). Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. *Carbohydrate Polymers*, 54(3), 343-351.

[41]. Kurita, K., Koyama, Y., & Taniguchi, A. (1986). Studies on chitin. IX. Crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion. *Journal of applied polymer science*, 31(5), 1169-1176.

[42]. 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.

[43]. Zrinyi, M. (2000). Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields. *Colloid and Polymer Science*, 278(2), 98-103.

[44]. Peppas, N., & Mikos, A. G. (1986). *Preparation methods and structure of hydrogels in Hydrogels in Med. and Pharm.* (pp. 1-26). CRC Press Inc.

[45]. Zhang, J., Peppas, N.A., 1999, Synthesis and characterization of pH and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylamide) interpenetrating polymeric Networks, *Macromolecules*, 33, 102-107.

[46]. Yeo, J. K., Sperling, L. H., & Thomas, D. A. (1981). Poly (n-Butyl acrylate)/polystyrene interpenetrating polymer networks and related materials. II. Aspects of molecular mixing via modulus-temperature studies. *Polymer Engineering & Science*, 21(11), 696-702.

[47]. Saçak M.; *Polimer Kimyasına Giriş*; A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları: Ankara, 1998, 2-3.

[48]. Bischoff, R., & Cray, S. E. (1999). Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in Polymer Science*, 24(2), 185-219.

[49]. Kosmala, J. D., Henthorn, D. B., & Brannon-Peppas, L. (2000). Preparation of interpenetrating networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials. *Biomaterials*, 21(20), 2019-2023.

[50]. Bajpai, A. K., Bajpai, J., & Shukla, S. (2002). Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains. *Reactive and Functional Polymers*, 50(1), 9-21.

[51]. Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R., & Bajpai, A. K. (2007). Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer networks of poly (vinyl alcohol). *Express polymer letters*, 1(7), 407-415.

[52]. Wei, J., Xu, S., Wu, R., Wang, J., & Gao, Y. (2007). Synthesis and characteristics of an amphoteric semi-IPN hydrogel composed of acrylic acid and poly (diallydimethylammonium chloride). *Journal of applied polymer science*, 103(1), 345-350.

[53]. DEMİRTAŞ, T.T., 2007, *Süpergözenekli, IPN/Yarı-IPN Hidrojellerin Sentezi ve Hücre Kültürlerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi.

[54]. Gnanou, Y., & Fontanille, M. (2008). *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons..

[55]. Kim, S. C., & Sperling, L. H. (1997). IPNs around the world: science and engineering. John Wiley & Sons.

[56]. Rao, C. R., Narayan, R., & Raju, K. V. S. N. (2016). INTERPENETRATING AND SEMI--INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF POLYURETHANE. H AMicro-and Nano-Structured Interpenetrating Polymer Networks: From Design to Applications. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc, 259-282.

[57]. Frisch, H. L., Frisch, K. C., & Klempner, D. (1981). Advances in interpenetrating polymer networks. Pure and Applied Chemistry, 53(8), 1557-1566.

[58]. M. Alger, 1996, *Polimer Science Dictionary*, 2nd edition, Springer Science & Business Media.

[59]. Roberts, G. A. F. (1992). Analysis of chitin and chitosan. In G. A. F. Roberts, *Chitin chemistry* (pp. 106–110). Basingstoke, UK: Macmillan.

[60]. Roberts, G. A. F. (1992). Solubility and solution behaviour of chitin and chitosan. In G. A. F. Roberts, *Chitin chemistry* (pp. 274–325). Basingstoke, UK: Macmillan.

[61]. Lagergren, S. 1898, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, Handlingar.

[62]. Bektaş, H., 2013, *Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması İçin Süpermakrogözenekli Hidrojeller Hazırlanması*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

[63]. Özkahraman, B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller İle Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

[64]. McKay Ho, Y. S. and Mckay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.,* 34, 451-465.

[65]. Önal Y., 2006, Kinetics of adsorption of dyes from aueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal Of Hazardous Materials*, B137/1719-1728.

[66]. Axe, L., Trivedi, P., 2002, Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Monoxides, *J. Colloid Interface Sci.,* 15.

[67]. Weber, W.J., Morris, J.C., 1962, Advances in water pollution research removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption, *International Conference on Water Pollution Symposium*, vol. 2. Pergamon, 231–266, Oxford.

[68]. CHENA, H., WANG, A., 2008, Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgite composite, *Journal of Hazardous Materials,* 165, 223–231.

[69]. Thinakaran, N., Panneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., & Sivanesan, S. (2008). Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of hazardous materials*, 158(1), 142-150.

[70]. Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, İ. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246.

[71]. Kayacan, S. (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

[72]. Bourcier, W., M. Lin and G. Nix 2003, *Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids,* Lawrence Livermore National Laboratory, CA, USA, Livermore.

[73]. Mckay, G., Al Duri, B., 1989, Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations, *Chemical Engineering Journal* 41, 9–23.

[74]. Webber, T.W., Chakkravorti, R.K. , 1974, Pore and Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers, *Alche Journal*, 20, 228–238.

[75]. Masel, R. 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Interscience. p. 244. ISBN 0-471-30392-5.

[76]. Onyango, M. S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. C., & Matsuda, H. (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 341-350.

[77]. Helfferich, F., 1962, *Ion Exchange*, McGraw-Hill Book Co., New York, 0-486-68784-8.

[78]. A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun, 2007, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics*, Journal of hazardous Materials*,146: 362 –371.

[79]. Horsfall M., Spiff A.I., 2004, *Equilibrium sorption study of Al3+, Co2+ and Ag+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOKF) waste biomass*, University Of Port Harcourt, Uniport P. O. Box 402, Choba, Port Harcourt, Nigeria.

[80]. Mall, I. D., Srivastava, V. C., & Agarwal, N. K. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments*, 69(3), 210-223.

[81]. Yue, Q. Y., Li, Q., Gao, B. Y., Yuan, A. J., & Wang, Y. (2007). Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes. *Applied Clay Science*, 35(3-4), 268-275.

[82]. Üzüm, Ö. B., & Karadağ, E. (2006). Uptake of basic blue 17 from aqueous solutions by using chemically crosslinked polyelectrolyte AAm/AASS hydrogels. Adsorption, 12(1), 77-88.

[83]. Dhara, D., Nisha, C. K., & Chatterji, P. R. (1999). Super absorbent hydrogels: interpenetrating networks of poly (acrylamide-co-acrylic acid) and poly (vinyl alcohol):

swelling behavior and structural parameters. Journal of Macromolecular Science, Part A, 36(2), 197-210.

[84]. Akdemir, Z. S. (2005). PH ve sıcaklığa duyarlı faz geçişi gösteren iç içe girmiş polimerik ağ yapılarının sentezi ve karakterizasyonu.

[85]. Zhang, J., & Peppas, N. A. (1999). Poly (methacrylic acid)/Poly (N-isopropyl acrylamide) Interpenetrating Polymeric. *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*, 157.

[86]. Shin, B. C., Jhon, M. S., Lee, H. B., & Yuk, S. H. (1998). pH/temperature dependent phase transition of an interpenetrating polymer network: anomalous swelling behavior above lower critical solution temperature. *European polymer journal*, 34(11), 1675-1681.

[87]. Mamytbekov, G., Bouchal, K., Sedlakova, Z., Ilavsky, M., " Phase Transition in Swollen Gels: Effect of the Anionic Comonomer Concentration on the First-order Phase Transition of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogels.", *Eur. Polym. Jour.*, 35, 451-459 (1999)

[88]. Mustafa, I. (2019). Methylene blue removal from water using H2SO4 crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*, *144*, 397-402.

[89]. Wang, K., Ma, H., Pu, S., Yan, C., Wang, M., Yu, J., & Zinchenko, A. (2019). Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water. *Journal of hazardous materials*, *362*, 160-169.

[90]. Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T. B., & Özgümüş, S. (2009). Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly (DMAEMA–AMPS–HEMA) terpolymer/MMT nanocomposite hydrogels. *Polymer Bulletin*, *63*(2), 159-171.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Selin IŞIK
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	18.05.1990
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	sselinsk@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	FEN FAKÜLTESİ
Bölümü	KİMYA
Mezuniyet Yılı	12.06.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler