T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

3,4-DİHİDROKSİ BENZALDEHİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİTOSAN'IN HAZIRLANMASI VE SULU ORTAMLARDAN BOR ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİLBER KEYİS

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

AKSARAY, 2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında ilgisini ve desteğini esirgemeyen, yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek kıymetli zamanını benimle paylaşan çok değerli hocam Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle hayatıma ışık tutan değerli bilim insanları hocalarım Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ'e, Dr. Öğr. Üyesi Muhsin KARAASLAN'a ve tez çalışmam boyunca gerek materyal gerekse teknik bilgi konusunda yardımcı olan Öğr. Gör. Emrah DİKİCİ'ye teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında her türlü fedakârlıkta bulunarak bilhassa akademik konularda bana destek olan değerli kardeşim Öğr. Gör. Turgut Emre AKYAZI'ya teşekkür ederim. Çalışmalarım konusunda beni sürekli teşvik eden anneme ve kardeşlerime de ihmal edip yeterli vakit ayıramadığım, destek ve anlayışlarıyla beni yüreklendiren aileme ayrıca teşekkür ederim.

Dilber KEYİS
Aksaray, 2020

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....i
İÇİNDEKİLER..... ii
ÖZET.....iv
ABSTRACT.....v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... viii
1. GİRİŞ.....1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....3
3. KURAMSAL ÇERÇEVE.....9
3.1 Bor Elementinin Özellikleri.....9
3.1.1 Borun önemi.....10
3.1.2 Borun canlılar üzerindeki etkileri.....11
3.1.3 Bor standartları.....12
3.1.4 Sulu çözeltilerde borun kimyası.....13
3.1.5 Bor mineralleri ve bileşikleri.....15
3.1.6 Bor giderim yöntemleri.....16
3.2 Kitosan.....17
3.2.1 Kitosanın özellikleri.....20
3.2.2 Kitosanın elde edilme yöntemi.....23
3.2.3 Kitosanın kimyasal modifikasyonu.....23
3.3 Adsorpsiyon Yöntemi.....24
3.3.1 Adsorpsiyonun oluşum mekanizması.....24
3.3.2 Adsorpsiyon türleri.....25
3.3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....26
3.3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon.....26
3.3.2.3 İyonik adsorpsiyon.....27
3.3.3 Adsorpsiyon izotermleri.....27
3.3.3.1 Langmiur izoterm modeli.....28
3.3.3.2 Freundlich izoterm modeli.....30
3.3.3.3 D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm modeli.....31
3.3.4 Adsorpsiyon termodinamiği.....33
3.3.5 Adsorpsiyon kinetiği.....34
3.3.5.1 Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli.....35
3.3.5.2 İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli.....35
3.3.5.3 Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli.....35
4. MALZEME VE YÖNTEM.....37
4.1 Kullanılan Deneysel Malzemeler.....37
4.2 Kullanılan Cihazlar.....37
4.3 Yöntem.....38
4.3.1 Adsorban hazırlığı.....39
4.3.2 Bor çözeltisinin hazırlanması.....40
4.3.3 Kalibrasyon çalışmaları.....40
4.3.3.1 Karmin yöntemi.....40
4.3.3.2 Azometin-H yöntemi.....41
4.3.3.3 Kalibrasyon çalışmaları.....41
4.3.4 Adsorpsiyon çalışmaları.....42

4.3.5 pH çalışmaları 43
4.3.6 Kinetik çalışmalar 43
4.3.7 Başlangıç derişimi çalışmaları 43
4.3.8 Sıcaklık çalışmaları 43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 44
5.1 Karakterizasyon 44
5.1.1 Kitosanın SEM mikrografı 44
5.1.2 Adsorban FTIR analizi 45
5.1.3 TGA analizi 47
5.2 Bor Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi 48
5.3 DMAK ve MEK İçin Adsorpsiyon Süresinin Etkisi 51
5.4 Başlangıç Bor Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi 51
5.4.1 DMAK için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri 52
5.4.2 MEK için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri 55
5.5 Sıcaklığın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi 58
5.6 Adsorpsiyonun Termodinamik Değerlendirmesi 69
5.7 Bor'un DMAK ve MEK'e Adsorpsiyonuna İlişkin Önerilen Mekanizmalar 61
5.7.1 DMAK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması 61
5.7.2 MEK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması 62
6. SONUÇLAR 66
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 74

YÜKSEK LİSANS TEZİ

3,4-DİHİDROKSİ BENZALDEHİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KİTOSAN'IN HAZIRLANMASI VE SULU ORTAMLARDAN BOR ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Dilber KEYİS

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

ÖZET

Bu çalışmada, düşük molekül ağırlıklı kitosan (DMAK) 3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilerek poliol fonksiyonel gurup içeren yeni bir adsorban hazırlanmıştır. Çıplak kitosan ve modifiye edilmiş kitosan (MEK) üzerine bor adsorpsiyon şartları araştırılmıştır. Bunun için, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. DMAK ve MEK üzerine bor adsorpsiyonu için optimum pH değerleri sırasıyla 9,0 ve 5,0 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun her iki adsorbente çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Her iki adsorban için adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri DMAK ve MEK için sırasıyla 9,53 mg/g ve 36,765 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun DMAK ve MEK üzerine kendiliğinde gerçekleştiği, DMAK üzerine adsorpsiyonun endotermik MEK üzerine ise endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği bulunmuştur. Bor Adsorpsiyonun DMAK için elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği, MEK içinse hidojen bağı oluşumu ve kısmende elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler sonucu gerçekleştiği yorumlanarak adsorpsiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor, kitosan, adsorpsiyon, adsorpsiyon mekanizması.

Ocak, 2020; 74 sayfa

M.Sc. THESIS

PREPARATION OF MODIFIED CHITOSAN WITH 3,4-DIHYDROXYBENZALDEHYDE AND INVESTIGATION OF ITS BORON ADSORPTION PROPERTIES IN AQUEOU SOLUTIONS

Dilber KEYİS

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nuri ÜNLÜ

ABSTRACT

In this study a novel adsorbent bearing poliol groups was prepared via modification of low molecular weight chitosan (LMWC) with 3,4-dihydroxybenzaldehyde. Adsorption conditions of boron onto bare and modified chitosan (MC) were investigated. Fort this, various adsorption parameters such as pH, initial concentration, temperature were investigated. Optimum pHs for boron adsorption were found to be 9,0 and 5,0 for LMWC and LC respectively. Very fast adsorption kinetics was determined for both adsorbent. Adsorption behaviour was obeyed Langmuir adsorption model for both adsorbents. Langmuir adsorption capacities for LMWC and LC were found to be 9,53 mg/g and 36,765 mg/g, respectively. It was observed that boron adsorption was a spontaneous process on both adsorbents. Adsorption reaction of boron on LMWC was found to be endothermic but conversly it was exothermic on LC. Adsorption of boron occured via electrostatic interaction on LMWC but for LC it was said to occur via hydrogen bonding and partially via electrostatic and hydrophobic interactios. Adsorption mechanizms were proposed for both adsorbents.

Keywords: Boron, Chitosan, Adsorption, Adsorption Mechanisms

January, 2020; 74 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Bor ürünlerinin toplam satışlarının miktarları (%) 11
Şekil 3.2. Borik asit ve borat iyonlarının pH dağılım diyagramı 14
Şekil 3.3. Borat kompleksinin yapısı.....17
Şekil 3.4. Kitosan biyopolimerinin üç boyutlu kimyasal yapısı 18
Şekil 3.5. (a) Kitin ve (b) kitosanın yapısı 19
Şekil 3.6. Kitinden kitosan elde edilmesi.....23
Şekil 3.7. Katı fazda gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri 25
Şekil 3.8. Langmuir izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi.....29
Şekil 3.9. Freundlich izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi 31
Şekil 4.1. (a) Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosan (DMAK) , (b) Modifiye Edilmiş Kitosan (MEK) 37
Şekil 4.2. (a) Thermo Scientific Genesys 10S UV-VIS spektrofotometresi, (b) Precisa ES 225SM-DR hassas terazi, (c) NÜVE çalkalayıcı, (d) İnoLab WTW 730 ph metre.....38
Şekil 4.3. Deneysel çalışmanın basamakları 39
Şekil 4.4. Adsorban hazırlama düzeneği.....40
Şekil 4.5. Karmin yöntemi için kalibrasyon grafiği 42
Şekil 4.6. Azometin-H yöntemi için kalibrasyon grafiği.....42
Şekil 5.1. DMAK'ın a) 200 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 2 µm ölçekli SEM görüntüleri 45
Şekil 5.2. DMAK örneğinin FTIR spektrumu 46
Şekil 5.3. MEK örneğinin FTIR spektrumu.....47
Şekil 5.4. Bor adsorpsiyonu sonrası MEK örneğinin FTIR spektrumu.....47
Şekil 5.5. MEK için TG/DTG diyagramı.....48
Şekil 5.6. DMAK için TG/DTG diyagramı 53
Şekil 5.7. DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna pH' ın etkisi.....54
Şekil 5.8. MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....55
Şekil 5.9. DMAK ve MEK'e bor adsorpsiyonuna sürenin etkisi.....52
Şekil 5.10. DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna bor derişiminin etkisi .53
Şekil 5.11. MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna bor derişiminin etkisi 53
Şekil 5.12. DMAK için Langmuir iztermi. 54
Şekil 5.13. DMAK için Freundlich iztermi.....54
Şekil 5.14. DMAK için D-R (Dubinin-Radushkevich) iztermi. 55
Şekil 5.15. MEK için Langmuir iztermi. 56
Şekil 5.16. MEK için Freundlich iztermi.....57
Şekil 5.17. MEK için D-R (Dubinin-Radushkevich) iztermi.....57
Şekil 5.18. DMAK için sıcaklık çalışmalar 59
Şekil 5.19. MEK için sıcaklık çalışmaları 60
Şekil 5.20. DMAK için adsorpsiyona ait logKD – 1/T grafiği 61
Şekil 5.21. MEK için adsorpsiyona ait logKD – 1/T grafiği 61
Şekil 5.22. DMAK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması.....63
Şekil 5.23. MEK üzerine kompleks oluşum ile bor adsorpsiyon mekanizması.....64
Şekil 5.24. MEK için önerilen Hidroje bağları ile bor adsorpsiyon mekanizması.....65
Şekil 5.25. MEK için bor adsorpsiyonuna borat kompleks mekanizması 66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. ABD'de tahmini bor mineral ve kimyasal tüketimi 10
Çizelge 3.2. Ticari önemi olan bor mineralleri. 16
Çizelge 3.3. Kitin ve Kitosan kaynakları 20
Çizelge 5.1. DMAK için Langmuir, Freudlich ve D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri 55
Çizelge 5.2. MEK için Langmuir, Freudlich ve D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri 58
Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasite değerleri 60
Çizelge 5.4. Borun MEK ve DMAK üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BSR	Bor Seçici Reçineler
°C	Santigrat
WHO	World Health Organization
EC	Elektrokoagülasyon
DD	Deasetilasyon Derecesi
MA	Moleküler Ağırlık
DMAK	Düşük Moleküler Ağırlıklı Kitosan
OMAK	Orta Moleküler Ağırlıklı Kitosan
YMAK	Yüksek Moleküler Ağırlıklı Kitosan
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CI	Cristallinity Index
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yöntemi
SEM	Scanning Electron Microscope
ΔG^o	Standart Serbest Enerji Değişimi
ΔH^o	Entalpi Değişimi
ΔS^o	Entropi Değişimi
MEK	Modifiye Edilmiş Kitosan
UV-VIS	Ultra Violet Visible Spectroscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
ε	Polanyi potansiyeli

1. GİRİŞ

Bor, doğada iki izorpu bulunana bir elementtir. Bu izotoplardan B-10 doğada % 20, B-11 ise %80 oranında bulunmaktadır (Tu vd., 2010). Doğada toprakta, kayaçlarda ve sularda yaygın olarak –düşük veya çok düşük derişimlerde- mevcuttur (Murray, 1995). Doğada değişik miktarlarda bulunan 200' ün üzerinde bor minerali bulunmaktadır. Bu minerallerden en bilinenleri; boraks, tinkal, kolemanit, uleksit ve kernittir (Wolska ve Bryjak, 2013).

Bor, nükleer teknoloji, roket yakıtı ve ısıya dayanıklı malzemeler, seramik, cam, deterjan, boya, gübre ve gıda gibi çeşitli endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Cengeloglu vd., 2008). Ayrıca, nükleer patlamadan kaçınmak için nükleer reaksiyon oranını kontrol edebilen nükleer endüstrideki izotop bor-10 önemli bir rol oynar (Duderstadt ve Hamilton, 1976). Bitkiler, hayvanlar ve insanlar için önemli bir element olan bor, ürün verimi ve bazı metabolik faaliyetler bakımından önem arzetmektedir (Harite, 2008). Borun, beslenme konusundaki çalışmalar sonucunda kemik yapısı üzerindeki faydaları açıklığa kavuşmuştur. Ayrıca besin yoluyla alınan bor bağışıklık sistemi için de önemlidir (Başkan ve Sönmez, 2014).

Endüstride geniş kullanım alanına sahip olan bor bileşiklerinin sulu çözeltilerdeki derişiminin artışı gözlenmektedir. Ayrıca bor içeren gübreler, böcek öldürücüler, deterjanlar ve ağartma maddelerinin kullanımı yeraltı sularında bor derişiminin artmasına neden olmaktadır (Özdemir ve Kıpçak, 2003).Yüzey sularında bulunan bor miktarında meydana gelen artış, bor giderilmesi için ihtiyaç duyulan teknolojilerin geliştirilmesini sağlamıştır. Maalesef, bu işlem için basit ve ekonomik bir yöntem bulunmamaktadır (Melnyk vd., 2005). Ortamdaki bor konsantrasyonuna göre bir veya daha fazla yöntem uygulanabilmektedir. Bor giderme yöntemleri arasında; adsorpsiyon yöntemi, membran yöntemi, hibrit yöntemler, elektrokoagülasyon (EC) yöntemi, Donnan diyaliz yöntemi, kapasitif deiyonizasyon yöntemi, mikrodalga hidrotermal yöntemi, ekstraksiyon yöntemi ve ters osmos gibi yöntemler sıralamak mümkündür (Wolska ve Bryjak, 2013). Dünya sağlık örgütü /WHO) içme sularında bulunabilecek bor sınır değerini 2,4 mg/L olarak belirlemiştir. Bor sınır değerleri farklı ülkeler için 0,5-5 mg/L aralığında farklı değerlerde kabul edilmiştir.

Borun sulu çözeltilerden giderilmesinde en etkili yöntem, adsorpsiyon tekniğidir ve bu tez çalışması kapsamında adsorpsiyon yönteminden yararlanılmıştır. Bunun nedeni işlem gereksinimlerinin basit olması ve düşük miktarda bor içeren sulu ortamlarda kullanılabilir olmasıdır. Bor adsorpsiyonu, çeşitli adsorbanlar üzerinde, (örneğin şelatlayıcı reçineler, polisakaritler, oksitler, sentezlenmiş kil ve uçucu kül) gerçekleştirilebilir (Wang vd., 2014).

Poliol modifiye adsorbentlerin bor giderilmesinde etkinliği dolayısıyla bu çalışmada kitosanın 3,4-dihidroksi benzaldehit ile modifikasyonu ve bor adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Tez altı kısımdan oluşmaktadır. Birinci bölümde çalışmanın amacı belirtildikten sonra ikinci bölümde sulu ortamlardan bor adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması ile ilgili olarak uluslararası literatürde yapılmış olan bazı çalışmalara yer verilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde bor elementi, kitosan ve adsorpsiyon yöntemi ile ilgili kavramsal bilgiler dahil edilmiştir. Çalışmanın dördüncü bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler, araç-gereçler ve cihazlar ile uygulanan yöntemle ilgili detaylar yer almıştır. Çalışmanın beşinci bölümünde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgularla ilgili sayısal veriler ve yorumlamalar yer almaktadır. Bu bölümde ayrıca kullanılan adsorbentlere bor adsorpsiyon mekanizmaları önerilmiştir. Sonuç bölümünde bor adsorpsiyonu ile ilgili bulgular özetlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Inukai vd., (2004) yapmış oldukları çalışmada doğal bir polimerden türetilen bor(III) için adsorbanlar elde etmek üzere, yeni toz N-metil glukamin ve elyaf tipi selüloz türevleri formlarını sentezlemişlerdir. Selülozik yapının epoksi gruplarına sahip vinil monomer ile polimerizasyonundan sonra, N-metil glukamin tipi selüloz türevleri, aşılanmış selülozun N-metil glukamin ile reaksiyonu ile elde edilmiştir. Çalışmada, bor (III) için elde edilen selüloz türevlerinin adsorpsiyon kapasiteleri, ticari olarak temin edilebilen bir N-metil glukamin tipi polistiren reçinesi ile aynı seviyelerde bulunmuştur. Bununla birlikte, selüloz türevleri polistiren reçineden daha hızlı bir şekilde bor (III) adsorbe etmiş ve bor (III)'ün selüloz lifi kullanılarak kolon metodu ile adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun, polistiren reçinesi kullanılarak yapılandan daha yüksek bir akış hızında elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte, selüloz lifi kolonunda adsorbe edilen bor (III), 20 ve 200 kat artan konsantrasyonlarda seyreltik hidroklorik asit ile kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Sonuç olarak, selüloz türevlerinin, çok miktarda atık suyun arıtılması için bor (III) için adsorban olarak polistiren reçinesinden daha üstün olduğu bulunmuştur.

Öztürk ve Kavak (2005) adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden bor uzaklaştırılmasını incelemiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan uçucu kül parçacık büyüklüğü 250-400 nm arasındadır. Bu çalışmanın deneysel bölümünde pH, çalkalama süresi, başlangıçtaki bor konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban dozu ve yabancı iyon gibi parametrelerin bor giderimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi çalışmaları ve kolon çalışmaları yapılmıştır. Maksimum bor giderimi, pH 2 ve 25°C'de elde edilmiştir. Serbest enerjideki değişim (G°), entalpi (H°), entropi (S°) gibi termodinamik parametreler de belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon verilerinin ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve deney verilerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_o) 20,9 mg / g olarak hesaplanmış ve kolon çalışması için kapasite değeri; 46,2 mg / g olarak elde edilmiştir.

Liu vd., (2009) bor seçici fonksiyonel gruplara sahip yeni bir hibrid jel, tetraetoksisilan (TEOS), (3-glisidoksipropil) trimetoksisilan (GPTMS) ve GPTMS ve N-metilglukaminden (MG) aşılayarak yeni bir adsorbent hazırlamışlardır. Çalışmada

başlangıçtaki bor konsantrasyonu, pH, iyonik mukavemet ve sıcaklık değiştirilerek, sulu jelde hibrit jel ve ticari reçine D564 üzerine bor adsorpsiyonu araştırılmıştır. Hem hibrid jel hem de D564'ün adsorpsiyonu, ikinci dereceden kinetiklerle tarif edilmiştir. pH 4-9 aralığında maksimum bor adsorpsiyonu meydana gelmiş ve bu durum düşük pH'da, H^+ iyonları tarafından adsorpsiyonun baskılanması ve yüksek pH'da elektrostatik itmeye bağlı zayıflatılmış kompleksleşme ile açıklanmıştır. Çözeltinin iyonik gücü hem adsorpsiyon kinetiğini hem de termodinamiği etkilemiş ve hibrid jelin kinetiği üzerinde D564'ten daha belirgin bir etkiye sahip olmuştur. Hem hibrit jel hem de D564 için, adsorpsiyonun, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha iyi seçicilik nedeniyle borun fizorpsiyon gideriminde avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, diğer bor seçici adsorbanlarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada bulunan bor seçici hibrid jelin hazırlanmasının daha kolay olduğu ve iyi bir mekanik mukavemete ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ($1.15 mmol g^{-1}$) sahip olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.

Morisada vd., (2011) yaptıkları çalışmada, çeşitli pH ve sıcaklıklarda çözeltilerde borun adsorpsiyon giderimi incelenmiştir. Tanin jel (TG)' in amonyakla muamele edilmesiyle hazırlanan TG ve amin modifiyeli tanin jel (ATG) ile borun adsorpsiyon miktarları nispeten küçük ve pH 7' nin hemen altında sabit kalırken, bor adsorpsiyon miktarları pH 7' nin üstünde belirli bir pH aralığında artmıştır. pH 7' nin üzerindeki sulu çözeltilerde mol fraksiyonu göz önüne alındığında borik asitin azalması, tetrahidroksibrat iyonunun pH yükseldikçe artması, her iki jele bor adsorpsiyonunun muhtemelen, tetrahidroksborat iyonlarının şelat oluşumu ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, ATG' nin bor adsorpsiyon kapasitesi, ATG' deki amino grupları ile bor arasındaki stabil koordinasyon bağları nedeniyle TG' den daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik denklemiyle tanımlanmış, adsorpsiyon izotermleri hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uyduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak hem TG hem de ATG' nin düşük bor derişimlerinde bor adsorbe edilebilirliği, diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında sonuçların kıyaslanabilir ve oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Wei vd., (2011a) çalışmasında verimli ve çevre dostu bir sorbent, doğal bir biyopolimer olan kitosan'ın, atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla N-metilglukamin ile üretilmiştir. SEM ve BET çalışmaları sorbentin kitosandan daha pürüzlü bir yüzeye ve daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Optimum nötr pH'ta, maksimum sorpsiyon kapasitesinin (3,25 mmol / g), ticari bor seçici reçinelerden (örneğin, Amberlite IRA-743) ve diğer birçok sentezlenmiş sorbentten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bor adsorpsiyonunun % 90'ının, 8 saat içinde meydana geldiği ve dengenin, 12 saat içinde kurulduğu görülmüştür. Bu durum, bir intrapartikül yüzey difüzyon modeli ile açıklanmıştır. Sodyum klorür ve sodyum nitratın mevcudiyeti borun uzaklaştırılması üzerinde hiçbir etkiye sahip olmamıştır. Deniz suyu içindeki bor konsantrasyonu, 1,2 g / L'lik bir sorbent dozajı kullanıldığında, 4,8 mg / L'den 0,5 mg / L'nin altına düşürülebilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmadaki sorpsiyon teknolojisinin sulu çözeltilerden borun giderilmesi için umut verici olabileceği sonucuna varılmıştır.

Hilal vd., (2011), hibrit bir işlem olan Adsorpsiyon Membran Filtrasyonu'na (AMF), yüksek verimlilik ve düşük işletme maliyetleri ile borun giderilmesinde gelişen bir teknoloji olarak dikkat çekmişlerdir. Çalışmanın amacı genel olarak borla ilgili genel bir bakış sağlamak ve toksisitesini tartışmaktır. MENA (Orta Doğu ve Kuzey Afrika) bölgesindeki borun deniz suyundan uzaklaştırılması için mevcut ve gelecekteki teknolojiler tartışılmıştır. Çalışmada BSR (Bor Seçici Reçine)' lerin yanı sıra AMF yönteminin geleceği RO ve iyon değişim metotları ile karşılaştırılmıştır. Her sürecin temelleri, deneysel parametrelerin etkileri ve bulgular tartışılmıştır.

Gazi ve Shahmohammadi (2012) yaptıkları çalışmada hidroksil iminobis propilen glikol (IBPG) fonksiyonlarına sahip yeni bir bor şelatlayıcı kitosan bazlı polimer hazırlamıştır. Çalışmada 2,70 mmol g^{-1} amin içeriğine sahip çapraz bağlı bir adsorbent elde edilmiştir. pH 7' de fazla miktarda glisidol ile modifiye edilmiş ve IBPG fonksiyonlu (4,60 mmol g^{-1}) bor şelatlama reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçinenin bor bağlama kabiliyeti farklı deneysel koşullarda (pH, yabancı iyonlar gibi…) incelenmiştir. Bu hazırlanan malzeme F-TIR spektrumları ve UV spektrumları analizi ile değerlendirilmiştir. IBPG modifiye CCTS reçinesinin 45 dakika içinde 2,2 ± 0,05 mmol g^{-1} bor kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Sentezlenen reçinenin sırasıyla HC1 ve NaOH ile desorpsiyon ve reçine rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon testi, IBPG fonksiyonlarına sahip kitosan bazlı şelatlama reçinesinin yabancı iyonların varlığında özellikle Fe (III) varlığında daha yüksek bor seçiciliği (2,05 mmol g^{-1}) gösterdiği açıklanmıştır.

Thakur vd., (2013) yaptıkları çalışmada ticari olarak temin edilebilen poli (propilen) membran gözenekleri, poli (vinilbenzil klorür) ile modifiye edilmiştir. Siklik diamin piperazin çapraz bağlayıcı kullanılarak membranlar bor için seçici N-metil D-glukamin ile kimyasal olarak tekrar modifiye edilmiştir. Membran karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ATR-FTIR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. İşlevselleştirilmiş membran, pH, alım kapasitesi, temas süresi, yarışmacı iyonların etkileri ve yeniden kullanılabilirlik gibi sulu ortamlardan bor adsorpsiyonunu etkileyen parametreler ile karakterize edilmiştir. Deneysel olarak belirlenen maksimum bor adsorpsiyon kapasitesi 28 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Çalışmalar, borun eser konsantrasyonlarının nötr pH'da sudan kantitatif olarak çıkarıldığını göstermiştir. Geliştirilen sabit bölge polimer sorbent, literatürde bildirilen çeşitli sorbentlere kıyasla yüksek sorpsiyon kapasitesi ve hızlı kinetik sergilemiştir. Borun yer altı suyundan ve deniz suyu örneklerinden yüksek konsantrasyonlu girişim yapan iyonlarının varlığında giderilmesi için başarıyla uygulanmıştır.

Wolska ve Bryjak (2013), borun özellikleri, kaynakları, çevredeki varlığı, bitkiler ve hayvanlar üzerindeki etkileri ve uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemler hakkında bilgi veren çalışmalarında, farklı teknolojilerinin geliştirilmesi gerektiği ve yeni ayırma yöntemlerinin bulunabileceğini belirtmişlerdir. Çalışmada, yeni sorpsiyon materyallerinin tanıtılmasının yanı sıra bor gideriminde sorpsiyon-membran filtrasyon hibridinin kullanılmasının, teknolojik yaklaşım için ümit verici özellikler sunabileceği üzerinde durulmuştur. Çalışmada, bor giderme yöntemleri hakkındaki güncel bilgilere yer verilmiş ve ne yönde gelişmekte olduğu tartışılmıştır.

Tagliabue vd., (2014) yaptıkları çalışmada konuyla ilgili genel bir bakış açısı ortaya koymuştur. İhtiyaç, çevre, insan sağlığı ve faaliyetler sonucu bor düzeyine etki eden faktör değerlendirilmiştir. Borun temel fiziksel-kimyasal özelliklerini ve giderilmesi için mevcut yaklaşımları içeren zorluklar belirtilmiştir. Çalışmada olası teknolojik gelişmelere işaret edilerek yeni perspektifler ortaya konulmuştur.

Wang vd., (2014a,b) bor uygulamalarının yaygınlaşmasının yanı sıra, giderek daha fazla miktarda bor atığının, içme suyu kaynaklarını kirletmekte olduğunu ve bir dizi çevre ve sağlık sorununa yol açtığını vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada, adsorpsiyon prosesi, membran prosesi, hibrit prosesi ve diğer yöntemler dahil sulu

çözeltilerden bildirilen bor çıkarma teknolojisini incelemiş ve bor kirliliği problemini çözmek için mevcut seçenekleri ortaya koymuşlardır.

Nasef vd., (2014) borun su çözeltilerinden giderilmesi için çeşitli teknolojiler uygulandığını belirttikleri çalışmalarında, polimer bazlı bor seçici (şelatlayıcı) malzemelerin geliştirilmesindeki son gelişmeleri ve bunların borun ticari bor selektif reçineleri (BSR'ler) ve bunların araştırılan benzerleri de dâhil olmak üzere su çözeltilerinden giderilmesi için uygulamalarını kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Çalışmada farklı alt tabakalara, morfolojilere ve fonksiyonel gruplara sahip alternatif adsorbanların geliştirilmesinde ortaya çıkan eğilimler de tartışılmıştır. Mevcut reçinelerin sınırlamalarının üstesinden gelmek için yapılması gerekenlerle ilgili öneriler sunulmuştur.

Wang vd., (2014b) yaptıkları çalışmada borun uzaklaştırılması için sulu çözeltiler için çeşitli şartlarda kullanılabilecek pirokatekol fonksiyonel grubu içeren yeni bir reçine türü geliştirmişlerdir. Çalışmada bor adsorpsiyon kapasiteleri, adsorpsiyon kinetiği, iyon değişim izotermleri ve rejenerasyon yetenekleri incelenmiştir. Bor adsorpsiyon dengelenme süresi geliştirilen reçine için 12 saat olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm modeline göre, reçinelerin maksimum sorpsiyon kapasitesi 25 °C' de 4,54 mg / g olarak gözlemlenmiştir.

Güler vd., (2015) deniz suyundan borun uzaklaştırılması, geleneksel arıtma yöntemleriyle zor olduğunu ifade etmiş ve yaptıkları çalışmada iyon değişimi, membran prosesleri, hibrit sistemler ve borun deniz suyundan etkin bir şekilde giderilmesinde kullanılabilecek yöntemler ve teknolojiler hakkında yeni bir derleme yapmışlardır.

Kluczka vd., (2015) çalışmasında amin fonksiyonel gruplara (Purolite A170) sahip bir divinil benzen çapraz bağlı polistiren reçinesine glisidol aşılamış ve çözeltilerden oksoboratın giderilmesi için yeni bir sorbent (GLY-reçinesi) karakterize etmişlerdir. GLY-reçinenin sorpsiyon davranışını kesikli sistem ile incelemişlerdir. Sonuçlar, sorpsiyonun, pH 9,5' te maksimum olduğunu göstermiştir. Langmuir modeline dayanan hesaplamalar tek tabakalı sorpsiyon kapasitesini q_m = 1,3mg / g olarak bulmuşlardır. Termodinamik hesaplamalar, sorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik karakterde olduğunu göstermişlerdir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, GLY reçinesi üzerinde bor adsorpsiyonunu açıkladığı ve adsorpsiyon-

desorpsiyon etkinliğinin % 100 olduğunu, tekrarlı kullanımların bor adsorpsiyonunu düşürmediğini ifade etmişlerdir.

Guan vd., (2016) şelatlama reçineleri, aktif karbon, uçucu kül ve endüstriyel atık malzemeleri, doğal malzemeler, oksitler ve hidroksitleri, katmanlı çift hidroksitleri, yeni tip inorganik sorbentleri ve kompleks membranları içeren sulu çözeltilerden borun giderilmesi için kullanılan sorbentleri derlemişlerdir.

Tang vd., (2017) yaptıkları çalışmada, membran bazlı bor giderme teknolojilerindeki son gelişmelerin membran malzemeleri, membran üretimi ve sistem tasarımı yaklaşımlarını kapsamlı bir şekilde özetlemişlerdir. Bu derleme çalışmasında çeşitli membran prosesleri ve her bir teknolojik yöntemin avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

3. KURAMSAL ÇERÇEVE

3.1 Bor Elementinin Özellikleri

Bor, periyodik cetvelin P Blokunda (grup 13) bulunan yarı metaldir. Alüminyum ve karbon elementleri arasında yer alır. B-10 ve B-11 en kararlı izotoplarıdır. B-10 doğada % 20, B-11 ise %80 oranında bulunmaktadır (Tu vd., 2010). Bor, element halinde iken yüksek erime noktasına, zayıf bir elektrik iletkenliğine ve sertliğe sahiptir. Bor bileşiklerde çeşitli oksidasyon durumlarına sahiptir. Bunlardan önemli oksidasyon durumu B^{+3} 'dur.

Bor, doğada geniş bir alanda, düşük / çok düşük derişimlerde bulunur. Kayaçlarda, toprakta ve suda bulunan bir elementtir. (Murray, 1995). Toprak kabuğundaki ortalama bor içeriği 10 mg / L'dir (Badruk vd., 1999). Dünyada birçok ülkede bu elemente rastlanmamaktadır. Bor konsantrasyonu topraklarda ortalama 10-20 mg / L aralığındadır. Kayaç çeşitlerinden bazaltlarda 5 mg / L, sedimanter şeyllerde ise 100 mg / L bor içeriği bulunmaktadır. Deniz suyu 0,5 ile 9,6 mg / L arasında değişen (ortalama 4,6 mg / L) bor içeriğine sahiptir. Tatlı su ise 0,01 mg / L'den 1,5 mg / L'ye kadar bor içermektedir. Amerika Birleşik Devletleri' nin batısı ile Akdeniz'den Kazakistan'a uzanan bölgelerde bor derişimi oldukça yüksek miktarlarda artış göstermektedir (Wolska ve Bryjak, 2013).

Doğada farklı miktarlarda bulunan 200' ün üzerindeki mineraller arasında en popüler olanlar: boraks, tinkal, kolemanit, uleksit ve kernittir. Bor; doğada, çözünmemiş ortoborik asit, kısmen ayrışmış borat anyonları, poliboratlar, geçiş metalleri ve floroborat kompleksleri şeklinde görülmektedir. Bu formlara genellikle yüzey sularında rastlanmaktadır. Özellikle jeotermal ve tektonik bölgelerde yer altı suyu, acı su veya kaplıcalarda bulunmaktadır (Wolska ve Bryjak, 2013). Genellikle, tatlı sudaki bor miktarı; bulunduğu bölgenin jeokimyasal yapısından, deniz kıyısına yakın olmasından, endüstriyel ve belediye atıklarından kaynaklanmaktadır (Loizou vd., 2010).

Bor, volkanik jeolojili bölgelerde yeraltı sularına karışmaktadır (Holleman ve Wiberg, 2001). Ayrıca, çeşitli endüstrilerdeki oldukça fazla kullanımından dolayı, atık su, toprak ve yüzey suyundaki miktarında artış gözlenmektedir. Bor, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak oldukça çok miktarda

toksisiteye yol açmaktadır. Bu tür kompleksler, insan sağlığına zarar vermektedir. Özellikle bor içeren gübreler, böcek öldürücüler, deterjanlar ve ağartma maddelerinin kullanımı yeraltı sularında ve yer altı suyunu kirleten suda çözünmektedir (Özdemir ve Kıpçak, 2003).

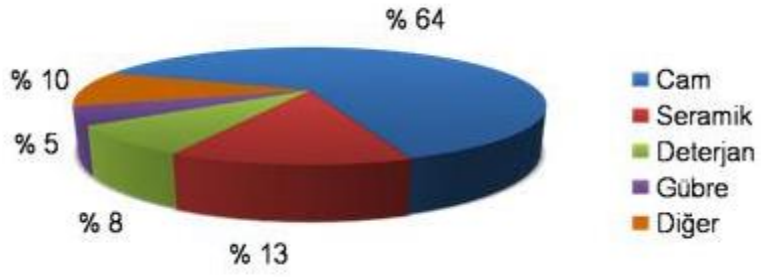
3.1.1 Borun önemi

Nükleer teknoloji, roket yakıtı ve ısıya dayanıklı malzemeler, seramik, cam, deterjan, boya, gübre ve gıda gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cengeloglu vd., 2008). Ayrıca, nükleer patlamadan kaçınmak için nükleer reaksiyon oranını kontrol edebilen nükleer endüstrideki izotop bor-10 önemli bir rol oynamaktadır (Duderstadt ve Hamilton, 1976). Borat mineral konsantreleri ve rafine ürünler dünya çapında üretilir ve satılır. Bor, cam endüstrisinin yanı sıra, çamaşır ağartıcılarında, yangın geciktiriciler ile mikro-besleyici madde olarak gübre içinde ve Çizelge 3.1'de gösterilen birçok başka amaç için de kullanılmaktadır (Shibli ve Srebnik, 2005).

Çizelge 3.1. ABD'de tahmini bor mineral ve kimyasal tüketimi (Shibli ve Srebnik, 2005).

Kullanım	**Yüzde (%)**
Cam elyaf yalıtımı	28
Tekstil cam elyafı	12
Cam	9
Emaylar ve sırlar	3
Deterjan ve beyazlatıcılar	12
Alaşım ve metaller	6
Yangın gidericiler	5
Tarım	4
Yapıştırıcılar	2
Diğer kimyasallar	19

Bor elementinden elde edilen ürünlerin ülkemizdeki toplam satışlarının miktarları Şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bor ürünlerinin toplam satışlarının miktarları (%) (Sönmez, 2014).

Bor elementinin sulama suyu derişimi birçok ürünün yetiştirilmesi ve bazı metabolik faaliyetlerin gerçekleşmesi bakımından önem arz etmektedir (Harite, 2008). Bor, bitkilerin hücre duvarında bulunmasının yanında, hücre duvarının yapısının bütünlüğü açısından da gerekli görülmektedir. Bor bunlarla birlikte enzimler, poliol ve hidroksiasitler, nükleik asitler, şeker, fenol ve karbonhidratlar için de önemli ve gerekli bir element olarak bilinmektedir.

Bor insanlar ve hayvanlar için faydalı bir o kadar da önemli bir element olduğunu gösteren çok sayıda çalışma mevcuttur. Borun kemik yapısı üzerindeki faydaları beslenme konusundaki çalışmalar ile ortaya konmuştur. Ayrıca bağışıklık sistemi besinler yoluyla alınan bor miktarından etkilenmektedir (Başkan ve Sönmez, 2014).

3.1.2 Borun canlılar üzerindeki etkileri

Bor, mikro besin kaynağı olarak meyve ve sebze yetiştirmek için aranılan bir element olmaktadır (Melnyk vd., 2005). Eksikliği ve fazlalığı birçok bitki için zararlıdır (Murray, 1995; Kabay vd., 2006; Nadav, 1999). Bor, bitkinin normal büyümesi ve işleyişinde önemli bir rol oynamaktadır. Yetersizliği meristematik dokunun büyümesini engellemekte, normal hücre oluşumunu bozmakta ve enzimatik reaksiyonları geciktirmektedir. Kök ve yaprak büyümesi, yaprak kalınlaşması, kabuk çatlaması, kötü tomurcuklanma, aşırı dallanma gibi gözle görülür etkilere sahiptir (Nadav, 1999; Brown ve Hu 1997). Bor miktarının gerekenden fazla olduğu durumlarda ise yaprakların sarı uçları, yaprak dökümü, meyvelerdeki lekeler, olgunlaşmamış meyvelerin çürümesi ve düşüşü gibi toksik belirtiler mevcuttur (Kabay vd., 2004; Nable vd., 1997; McLeod ve Ciravolo, 1998). Bu etkiler, bir dereceye kadar bitkilerin cücelerine veya ölümüne neden olmaktadır.

Tıbbi ve biyolojik araştırmalara göre, bor bileşikleri ikinci grup toksik madde arasında sayılmaktadır (Melnyk vd., 2005). Bor eksikliğinin kalsiyum, magnezyum ve fosfor emilimini azaltmaktadır. Bor, insan beslenmesinde önemli bir unsur olmakla birlikte işlevi bitkilerde olduğu kadar açık değildir. Borun birçok organın işleyişi üzerinde olumlu bir etkisi vardır, ancak uzun süreli su ve besin tüketiminin artması, bor içeriği ile birlikte kardiyovasküler, koroner, sinir ve üreme sistemi problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Şimşek vd., 2003; Melnyk vd., 2008). Ayrıca, kan kompozisyonunda, nörolojik etkilerde, fiziksel bozukluklarda ve çocukların zihinsel gelişimini olumsuz etkilemektedir. Bor eksikliği, özellikle hamile kadınlar için tehlikeli olmaktadır. (Şimşek vd., 2003; Melnik vd., 2008). 500 mg/gün' den daha büyük doz alımlarında; bulantı, kusma, diyare, anoreksi ve kilo kaybına neden olmaktadır (Şimşek vd.,2003; Melnik vd., 2008). Bor, doğal olarak alınan bir mineraldir. Taze ve kuru meyvelerin yanı sıra sebzelerde, fındıkta ve şarapta bulunmaktadır (Şimşek vd., 2003). Memelilerde bor eksikliği herhangi bir etki göstermemekte ve organizmaların sadece besinlerden alınan miktarları yeterli olmaktadır (Melnik vd., 2008). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sağlıklı bir birey için bor miktarını 1-13 mg/gün arasında güvenli ve yeterli olarak tanımlamıştır (Şimşek vd., 2003). Bu nedenle bor miktarının tamamlanması için herhangi bir kaynak ihtiyacı duyulmamaktadır (Başkan ve Sönmez, 2014).

Hayvanlarda bor miktarındaki artış; kutanöz bozukluklara ve gecikmiş büyümeye neden olmakta, sıçanlarda ve farelerde yapılan araştırmalarda erkek üreme sistemini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür (Melnik vd., 2008; Hilal vd., 2011).

3.1.3 Bor standartları

Günümüzde bor derişimi doğal ve insan kaynaklı etkilerden dolayı yeraltı suyunda açıkça artmaktadır. Kullanım sırasında, bor atıkları ciddi bir problem haline gelmektedir. Yüksek uçuculuğa sahip olması nedeni ile asit yağmuru oluşturmakta, toprağa birikmekte ve bitkiler tarafından emilmektedir. Sonunda içme suyu kaynaklarını kirletmekte ve bir dizi çevre ve sağlık sorununa yol açmaktadır (Wang vd., 2014b).

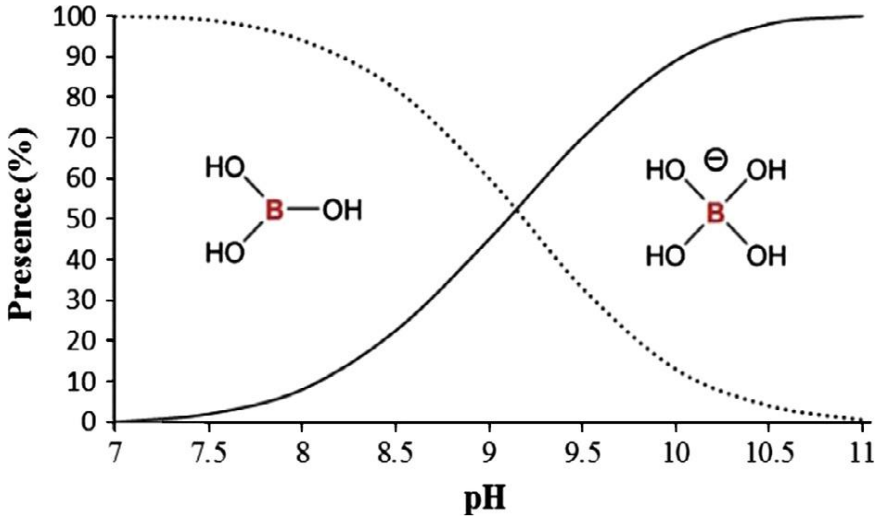
Uzun yıllar boyunca bor bileşikleri, toksik tehlikeler açısından değerlendirilmemiştir. 1993 yılında, Avrupa Birliği, borun çevreye ve insan sağlığına getirdiği riskleri

belirlemek için ilk girişimleri başlatmıştır. Aynı yıl Dünya Sağlık Örgütü bu elementi içme suyu standartları listesinde tanımlamış ve izin verilen bor seviyesini 0,3 mg / L olarak belirlemiştir (Wolska ve Bryjak, 2013). Ancak o sırada, bu seviyedeki bor içeriğine ulaşmayı sağlayan herhangi bir teknoloji bilinmemesinden dolayı, bor seviyesinin değeri Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1998 yılında 0,5 mg / L' ye çıkarılmıştır. Son zamanlarda, İçme Suyu Kalite Komitesi, 9-13 Kasım 2009 tarihli toplantısında, Bor Kılavuz Değerinin 2,4 mg / L'ye yükseltilmesini önermiştir. Kılavuz Değer, İçme Suyu Kalitesi Kılavuz İlkelerine, 4. Baskıya dahil edilmiş ve 2011'de yayınlanmıştır (Wolska ve Bryjak, 2013; Wang vd., 2014a,b).

Dünya Sağlık Örgütü, kılavuzu sadece insan sağlığı dikkate alınarak hazırlamıştır. Ancak, bunu yalnızca birkaç ülke izlemektedir. Aslında, 2,4 ppm değeri, insan tolerans seviyesinin altındadır. Bor için hassas olan çeşitli mahsul türlerinin gereken konsantrasyonunu aşmaktadır. Bu nedenle, birçok ülke hala kendi standartlarını uygulamaktadır. İngiltere'yi de içeren Avrupa Birliği'nde, Güney Kore ve Japonya'da olduğu gibi, içme suyunda maksimum miktarda bor 1,0 mg/L seviyesinde tutulmaktadır. ABD'de federal düzenlemeler yoktur ve izin verilen seviye duruma göredir (örneğin Minnesota Eyaleti 0,6 mg/L, Florida Eyaleti 0,63 mg/L, Kaliforniya Eyaleti 1,0 mg/L). Yeni Zelanda' da, değer 1,4 mg/L'dir. İsrail' de maksimum bor konsantrasyonu 1,5 mg / L'dir. Kanada (5 mg/L) ve Avustralya (4 mg/L), WHO kılavuzuna göre maksimum bor konsantrasyonunu belirlemiştir. Yalnızca Suudi Arabistan kurallara uyan ülkedir (Wolska ve Bryjak, 2013; Wang vd., 2014a,b).

3.1.4 Sulu çözeltilerde borun kimyası

Bor, çoğunlukla sulu ortamda borik asit formunda görülmektedir. Bor elektron eksikliği olan bir element olduğundan, borik asit zayıf bir asit gibi davranır. pK_a değeri, sadece mononükleer tür Borik asit ($B(OH)_3$) ve borat iyonu ($B(OH)^{4-}$) mevcut olduğunda nispeten düşük konsantrasyonlarda belirlenmektedir (Tu vd., 2010). Sulu çözeltilerde bor, borik asit ve çeşitli boratlar formunda bulunması çözeltinin pH' ına ve bor konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 3.2 'de borik asit ve borat iyonlarının değişik pH değerlerinde çözelti içindeki dağılım grafiği sunulmuştur (Nasef vd., 2014).



Şekil 3.2. Borik asit ve borat iyonlarının pH dağılım diyagramı (Nasef vd., 2014).

Bor, katyonik komplekslerden ziyade anyonik oluşum eğilimindedir. Borun iyonlaşma potansiyeli çok yüksek olduğu için kovalent kompleksler oluşturmaktadır. Ancak B^{+3} iyonik kompleksler oluşturmaz. BX_3 bileşikleri eksik bir oktete sahip oldundan Lewis asitleri gibi davranmaktadır. Borun oktetini tamamlayabildiği diğer bir seçenek ise anyonik veya katyonik kompleksler oluşturmaktır. Bitki yetiştirme ortamlarında yaygın olarak bulunan nötr veya hafif asitli topraklarda, bor esasen ayrışmamış borik asit olarak bulunmaktadır. Borik asit; bor oksit (B_2O_3) ve suyun reaksiyonu (3.1) sonrası oluşmaktadır. Kristal yapısında altıgen simetriye sahiptir. Isıtıldığında suyu yavaş yavaş kaybederek metaborik aside (HBO_2) dönüşür. Borik asit suda orta derecede çözünürlüğe sahiptir ve çözünürlüğü sıcaklıkla artar (Shibli ve Srebnik, 2005).

$$B(OH)_{3(aq)} + H_2O \leftrightarrow B(OH)_4^- + H^+ \quad (3.1)$$

($Ka=6.10^{-10}$, pKa 9.14)

Borik asit ayrıca borat iyonunu oluşturmak için (3.2) hidroksit iyonuyla etkileşime girebilir.

$$OH^- + B(OH)_3 \leftrightarrow B(OH)_4^- \quad (3.2)$$

$B_3O_3(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ ve $B_5O_6(OH)_4^-$ gibi bir dizi bor türü de vardır (Wang vd., 2014a).

3.1.5 Bor mineralleri ve bileşikleri

Bor doğada her yerde bulunan bir element olarak, borat mineralleri (örneğin, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_20$, vb.) ve temel olarak borik asit formunda çeşitli su kütleleri halinde bulunmaktadır (Tang vd., 2017). Oksijene olan ilgisi oksit formlardan oluşmasına neden olmaktadır (Wyness ve diğ., 2003). Toprakta boraks ve borat (Volska ve diğ., 2010); sulu ortamlarda ise borik asit, kısmen de borat iyonları şeklinde bulunmaktadır (Xu ve Jiang, 2008). 230 çeşit bor mineral çeşidi olduğu bilinmektedir. Bu minerallerden en bilineni, yapısında %10'a kadar bor içerebilen alumino borosilikat diğer bir adı ile turmalindir. Bununla beraber tinkal ($Na_4B_4O_2.10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olarak kullanılmaktadır. Doğada çok sayıda mevcut olan bor minerallerinden ancak bir kısmı işlem görmekte ve ticari değere sahip bulunmaktadır. Bor minerallerinin B_2O_3 içerikleri uluslararası pazarda önem arzetmektedir. Bu mineraller birleştikleri metalin adı ile bilinmektedir. Na içeren bor mineralleri tinkal (boraks), Ca içeren bor mineralleri kolemanit ve Na-Ca içeren bor mineralleri ise üleksit olarak adlandırılmaktadır.

Ticari öneme sahip minerallerin başında boratlar gelmektedir. Bor bileşiklerinden boraks endüstriyel alanda çok kullanılmakta ve yeryüzünde geniş bir alanda bulunmaktadır. Bu mineraller yapısında bulundurduğu su, hidroksit ve halojen miktarlarına bakılarak sınıflandırılmaktadır: Su içeren boratlar, bileşik boratlar, borik asit, susuz boratlar, borofloritler, borosilikatlar şeklinde sınıflandırma yapılabilmektedir (Tang vd., 2017).

Bor minerallerinden ticari öneme sahip ve işletilebilen bazı çeşitleri, bu minerallerin kimyasal formülleri ile içerdikleri B_2O_3 ve H_2O miktarları Çizelge 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Ticari önemi olan bor mineralleri (Karahan, 2004).

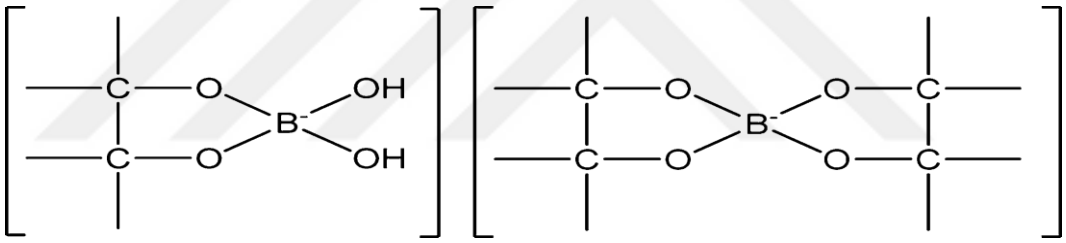
MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	ORANI(%)	
		B_2O_3	H_2O
Tinkal (boraks)	$Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	36,5	47,2
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$	50,8	21,9
Üleksit	$NaCaB_5O_9 . 8H_2O$	43,0	35,6
Probertit	$NaCaB_5O_9 . 5H_2O$	49,6	25,6
Kernit (razorit)	$Na_2B_4O_7 . 4H_2O$	51,0	26,4
Pandermit (priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} . 7H_2O$	49,8	18,1
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	0,0
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41,4	10,7
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} . 6 H_2O$	50,5	26,1
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 . 5 H_2O$	47,8	30,9

3.1.6 Bor giderim yöntemleri

Ortalama bor içeriği Dünya kabuğunda 1 ile 500 mg/ kg ve topraklarda 2 ile 100 mg/kg arasında değişmektedir. Buna karşılık, ana bor kaynakları, bor konsantrasyonunun 0,5 ile 9,6 mg/L arasında değiştiği okyanuslardır. Kirlenmemiş yüzeydeki ve yer altı sularındaki bor içeriği genellikle 0,5 ppm'den düşüktür. (Tang vd., 2017). Yüzey sularındaki artan bor konsantrasyonu ve bu elementin büyük miktarlarını içeren deniz suyunun arıtılması ihtiyacı, bor çıkarılması için etkin teknolojilerin geliştirilmesini sağlamıştır. Doğal ve atık sulardaki bor konsantrasyonunun yüksek olması, sulu ortamdan borun giderimine yönelik etkili işlemin geliştirilmesinde ve bunların tanıtımında araştırmanın önemini belirlemektedir. Ne yazık ki, bu görev için basit ve ekonomik bir yöntem bulunmamaktadır. Böyle bir yöntemin seçilmesindeki en büyük zorluk, borun birçok kimyasal bileşikte suda ortaya çıkması ve konsantrasyonunun bir yerden diğerine değişmesidir (Melnyk vd., 2005). Ortamdaki bor konsantrasyonuna göre bir veya daha fazla yöntem uygulanabilmektedir. Bor giderme yöntemlerinin başında; adsorpsiyon yöntemi, membran yöntemi, hibrit yöntemi (PEUF ve AMF), elektrokoagülasyon (EC) yöntemi, Donnan diyaliz yöntemi, kapasitif deiyonizasyon yöntemi, mikrodalga hidrotermal yöntemi, iyonik sıvılar ile ekstraksiyon yöntemi ters osmos yöntemi gelmektedir. (Wolska ve Bryjak, 2013).

Sulu çözeltilerden bor giderilmesinde kullanılan en etkili yöntem adsorpsiyon tekniğidir. Çünkü düşük derişimlerde bor içeren sulu ortamlardan bor giderimi için uygulanabilmektedir. Bor adsorpsiyonu için çeşitli adsorbentler, (örn. şelatlayıcı reçineler, polisakaritler, oksitler, sentezlenmiş kil ve uçucu kül) kullanılmaktadır (Wang vd., 2014b).

Şelatlama reçinesi kullanılarak borun sulu çözeltilerden giderilmesi en etkili yöntemlerden biri gibi görünmektedir (Wolska ve Bryjak, 2013). Şelatlama reçinelerinde ligandlar en az üç hidroksil grubuna veya iki bitişik fenolik hidroksil grubuna sahiptir. Bu hidroksil yapılar genellikle bor için yüksek seçiciliği olan ve diğer elementlerle reaksiyona girmeyen "Vis-diol" olarak adlandırılan cis pozisyonunda bulunmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin prensibi kompleksleşme reaksiyonlarıdır. Hidroksil grupları, hızlı bir şekilde ayrışan ve protonları serbest bırakan borik asitli çeşitli borat esterleri oluşturabilir. Şekil 3.4 'de gösterilen reçine üzerinde borat kompleksi oluşturur (Wang vd., 2014a).



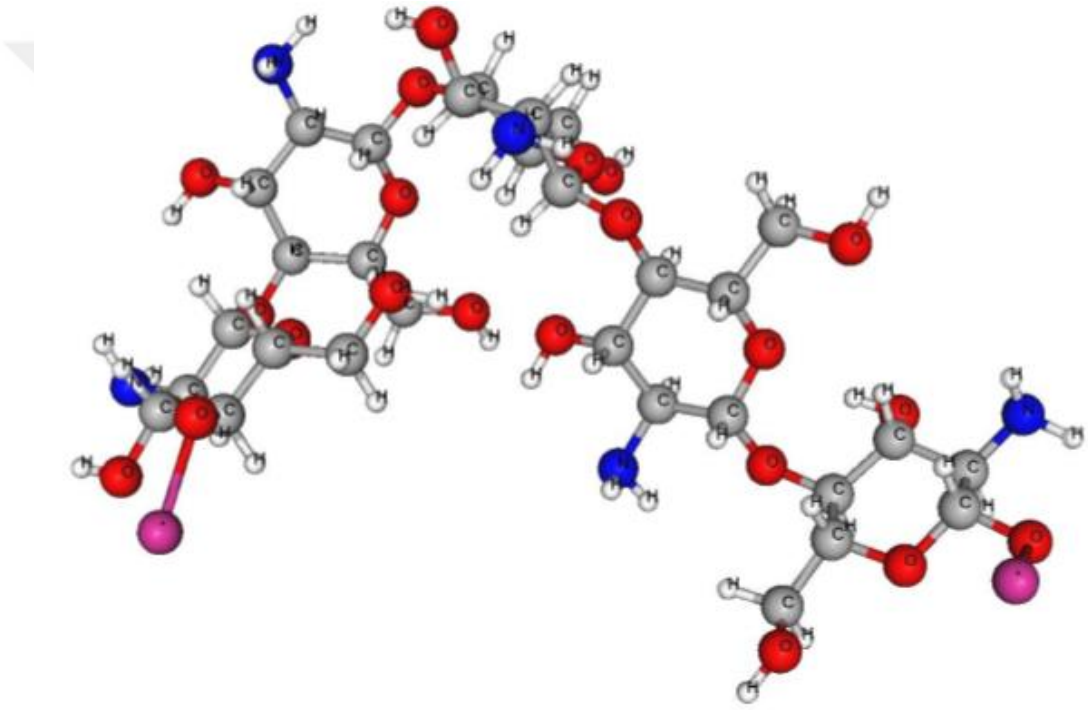
Şekil 3.3. Borat kompleksinin yapısı (Wang vd., 2014a).

3.2 Kitosan

Son otuz yılda kitin ve kitosan ile ilgili literatürde oldukça fazla çalışma yer almıştır. Bu çalışmalar, genel itibariyle bu doğal polimerik malzemelerin ve türevlerinin uygulamaları ile ilgilidir. Özellikle kitosan ve türevleri; biyouyumluluk, biyobozunurluk, düşük toksisite, muko-güvenilirlik ve antimikrobiyal aktivite gibi özelliklerinden dolayı, temel olarak biyomedikal, eczacılık, diş hekimliği ve diğer sağlıkla ilgili alanlarda kendini göstermektedir. Nano ve mikropartiküller, jel, film ve membran, süngerler gibi değişik formlarda hazırlanan kitosan yapılar kontrollü ilaç salımı, yara tedavisi, doku rejenerasyonu için iskelelerin oluşturulması gibi değişik alanlarda kullanılmıştır. Bununla birlikte, yukarıda belirtilen uygulamaların çoğunda bu tür kitosan bazlı malzemelerin potansiyelini gösteren birçok çalışma, çok sayıda

bilimsel belge ve patent olmasına rağmen, az sayıda kayıtlı ürün ve ticari olarak temin edilebilen ürünler bulunmaktadır. (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

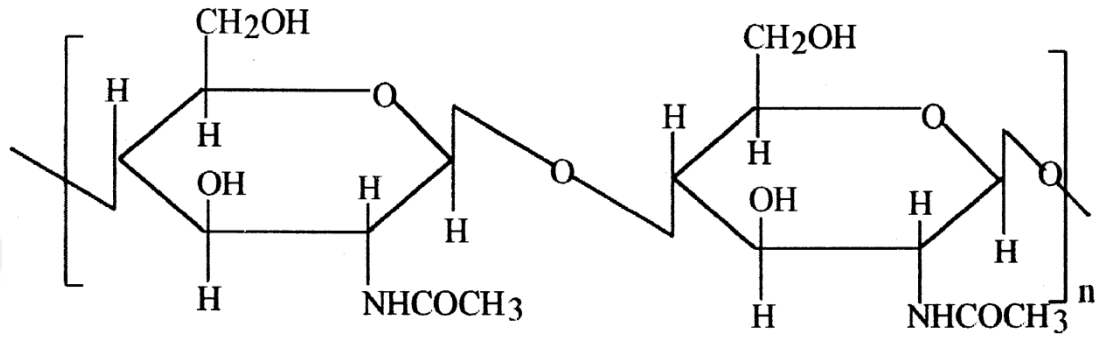
Kitosanın, üç boyutlu yapısı, Şekil 3.5’ de verilmektedir. Kitosan, 1859'da değişik kitin formları üzerinde çalışırken keşfedilmiştir. Endüstriyel ölçekte üretim ilk olarak 1971 yılında Japonya'da tescil edilmiştir. “1. Uluslararası Kitin ve Kitosan Konferansı” 1977' de (Boston, ABD) gerçekleşmiştir. Bu Konferansta, bilimsel ve endüstriyel topluluklar, kitin ve kitosan'a yoğun ilgi göstermişlerdir. 2010'dan 2015'e kadar dünya çapında 15.000'den fazla makale ve kitosan hakkında 20 kitap yayınlanmıştır (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).



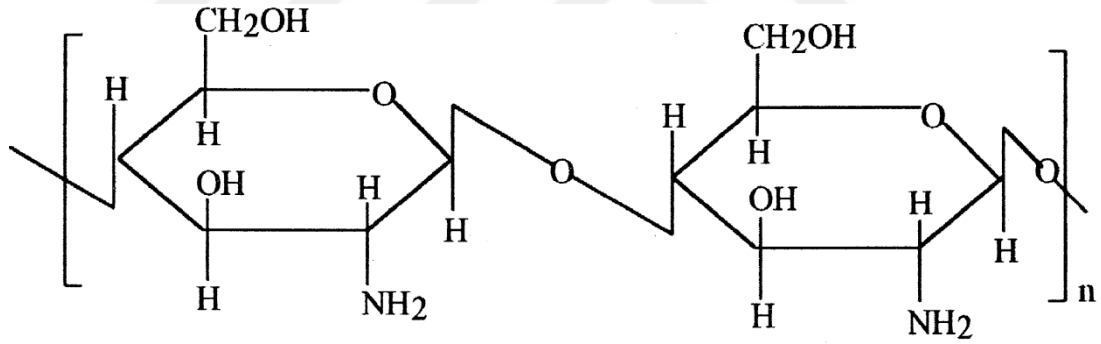
Şekil 3.4. Kitosan biyopolimerinin üç boyutlu kimyasal yapısı (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Çok yönlü, doğal olarak oluşan bir polimer olan kitosan, kabukluların dış iskeletinde bulunan yapısal bir element olan bir kitin türevidir. Kitosan, kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir. Şekil 3.6 (a,b)’de kitin ve kitosanın yapısı gösterilmektedir. (Thomas vd., 2019). Kitin, poli (β- (1-4) -N-asetil-D-glukozamin), ilk olarak 1884'te tanımlanmış, büyük öneme sahip doğal bir polisakarittir. Bu biyopolimer, çok sayıda canlı organizma tarafından sentezlenmektedir. Dünyada her yıl üretilen kitin miktarını göz önüne alarak selülozdan sonra en bol bulunan polimer olarak

bilinmektedir. Kitin, doğada, eklembacaklıların dış iskeletinde veya mantar ve maya hücre duvarlarında yapısal bileşenler oluşturan kristalimsi mikro lifler olarak meydana gelmektedir. Ayrıca, bitki ve hayvanlar ve bir dizi başka canlı organizma tarafından üretilir. Kitin; aynı zamanda fungal ve maya hücre duvarlarında, istakoz ve yengeç tendonlarında ve kabuklarında, karides kabuklarında, böcek kütiküllerinde bulunur (Rinaudo, 2006).



(a) Kitin



(b) Kitosan

Şekil 3.5. (a) Kitin ve (b) kitosanın yapısı (Kumar, 2000).

Kabuklular, böcekler, yumuşakçalar ve mantarlar, kitosanın ana kaynaklarıdır. Endüstriyel olarak, deniz mahsulleri endüstrisinden gelen atıklar olan karides ve yengeç kabuğundan kitosan elde edilmektedir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017). Kitin ve kitosan kayanakları Çizelge 3.3'de verilmektedir (Rinaudo, 2006). İlk olarak, kabuklu atıklar, kitin elde etmek amacıyla demineralizasyon, deproteinizasyon, koku giderme ve kurutma adımlarına gönderilir. Daha sonra, kitosan elde etmek için kitin deasetilleştirilir, saflaştırılır ve kurutulur. Günümüzde, kitosan ticari olarak Japonya,

Hindistan, Çin, İtalya, Kanada, Şili, Polonya, Norveç, ABD ve Brezilya'da üretilmektedir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Çizelge 3.3. Kitin ve Kitosan kaynakları (Rinaudo, 2006).

Deniz hayvanları	Haşarat	Mikroorganizmalar
Analidler	Akrepler	Yeşil algler
Yumuşakçalar	Örümcekler	Maya
Sölenteralar	Dallı bacaklılar	Mantarlar
Kabuklular	Karıncalar	Misel penisilyum
Istakoz	Hamamböcekleri	Kahverengi algler
Yengeç	Böcekler	Sporlar
Karides		Ispanakgiller
Büyük karides		Asklı mantarlar
Kriller		Maya mantarı

3.2.1 Kitosanın özellikleri

Kitosanın önemli bir özelliği, reaktif primer aminler ve primer ve sekonder hidroksil gruplarının mevcudiyeti nedeniyle fonksiyonelleştirilmesinin kolaylığıdır. Kimyasal olarak, kitosan, β (1-4) glikosidik bağlarla bağlanan glukozamin ve N-asetil glukosamin birimlerinden oluşan doğrusal bir polisakarittir. Deasetilasyon dereceleri (DD) ve moleküler ağırlıklar (MA)'a göre farklılık gösteren birçok saf kitosan formları bulunmaktadır (Thomas vd., 2019). Kitosan özellikleri, kesinlikle kaynağa ve korunma sürecine bağlıdır. Kitosan özelliklerinin bilgisi ve kontrolü esastır, çünkü bunlar biyopolimerin özelliklerini ve uygulamalarını etkilemektedir. Kitosanın kalitesini ve uygulama aralığını tanımlayan temel özellikler moleküler ağırlık, deasetilasyon derecesi, kristallik, yüzey alanı ve partikül büyüklüğüdür. (Dotto ve Almeida Pinto, 2017). Deasetilasyon derecesi, glukosaminin N-asetil-glukosamin oranını temsil etmektedir. Hem deasetilasyon derecesi hem de moleküler ağırlığı, kristallik, çözünürlük ve bozunma dahil olmak üzere kitosanın diğer fizikokimyasal özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Thomas vd., 2019). Kitosan kalitesi ve uygulama alanını etkileyen diğer önemli özellikleri; çözünürlük, film oluşturma, antimikrobiyal ve biyouyumlu olma özellikleridir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Kitinin ortalama moleküler ağırlığı $1{,}03x10^6$ ile $2{,}5x10^6$ arasındadır. Ancak N-deasetilasyon reaksiyonu bunu $1x10^5$ ile $5x10^5$'e düşürmektedir (Kumar, 2000). Kitosan moleküler ağırlığı (MA), biyopolimerin monomerik birimlerinin sayısı ile ilişkili bir özelliktir. Bu özellik, viskozite ve çözünürlüğü etkilemekte ve kitosan

uygulamalarında önem arzetmektedir. Genel olarak, kitosan MA, 20 ila 1200 kDa arasında değişmektedir. Moleküler ağırlık ile ilgili olarak, kitosan, düşük moleküler ağırlıklı kitosan (DMAK), orta moleküler ağırlıklı kitosan (OMAK) ve yüksek moleküler ağırlıklı kitosan (YMAK) olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak, kitosan MA, bir YMAK'den başlayarak değiştirilebilir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Deasetilasyon derecesi (DD), kitosanın özelliklerini ve uygulamalarını tanımlayan en önemli özelliklerden biridir. DD, 2-asetamido-2-deoksi-β-D glikopiranoz ve 2-amino-2-deoksi-β-D-glikopiranoz birimleri arasındaki ilişkidir. Tüm monomerik birimler 2-amino-2-deoksi-β-D-glikopiranoz ise, biyopolimer tamamen deasetilleştirilir ve DD %100'e eşittir. Genel olarak, 2-amino-2-deoksi-β-D-glikopiranoz birimlerinin yüzdesi %50 veya daha fazlasına ulaştığında, polimer sulu asidik ortamda çözünür hale gelmekte ve kitosan olarak adlandırılmaktadır. MA gibi aynı şekilde, DD'de kitosanın özelliklerini ve uygulamalarını etkilemektedir. (Pillai vd., 2009). DD, FTIR, X ışını kırınımı (XRD) ve manyetik nükleer rezonans gibi spektroskopik yöntemlerle tespit edilmektedir (Kasaai, 2010).

Kristallik, biyopolimerlerin kristalin ve amorf fraksiyonları arasındaki oranı temsil eden kitosanın bir özelliğidir. Bu özellik kristallilik indeksi (CI) (Rinaudo, 2006) olarak belirlenir. Katı halde, kitosan yarı kristalin bir biyopolimerdir ve polimorfizm gösterebilir. Kitosanda kristallik kaynağa ve hazırlama işlemlerine bağlıdır. Ticari kitosanlar yarı kristalimsi polimerlerdir ve CI, DD'nin bir fonksiyonudur. CI özelliği kitosanın şişme özelliklerini, gözenekliliğini, hidrasyonunu ve sorpsiyon özelliklerini etkilediği için önemlidir. CI, X-ray kırınımı (XRD) karakteristik tepe noktaları arasındaki ilişkiden bulunabilir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Yüzey alanı ve partikül boyutu kitosanın önemli özellikleridir. Bu özellikler, kitosan partikülünün gözenekliliği, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı ile ilişkilidir (Crini ve Badot, 2008). Kitosan tozu veya yongalarının gözenekli olmayan malzemeler olduğu düşük yüzey alanına (10 m^2/g' den düşük) sahip olduğu bilinmektedir. 1 mm'den küçük parçacıklar, uygulamaların çoğunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Piccin, 2009). Yüzey alanı ve partikül boyutu, adsorpsiyon uygulamaları için temeldir. Çünkü bu alanlarda, erişilebilir birçok alan ve gözenekli bir yapı gerekmektedir. Kitosan gözeneksiz bir malzeme olduğundan, yüzey alanını arttırmak için bazı modifikasyonlar yapılmaktadır. Yüzey alanı adsorpsiyon emilim

izotermleri ve Brunauer-Emmett-Teller yöntemi (BET), parçacık büyüklüğü ise, elektron mikroskobu (SEM) taranması, eleme testi veya parçacık analiz cihazı kullanılarak belirlenmektedir (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

Kitosanın çözünürlüğü ve polikasyon karakteri türevlerin hazırlanması ve birkaç alanda uygulanması için temel özelliklerdir. Kural olarak, kitosan, pKa'sı 6.3 olan primer amino grupları olan güçlü bir bazdır. Bu biyopolimer, pH 6.0'ın altındaki seyreltik asit çözeltilerinde çözünmektedir. Düşük pH değerlerinde, solüsyondaki H^+ iyonları NH_2 kitosan gruplarını protone ederek $(NH_3)^+$ oluşumuna neden olmakta ve kitosan polikatyonik bir biyopolimer haline gelmektedir. Öte yandan, pH 6.0'dan daha yüksek olduğunda, deprotonasyon nedeniyle kitosan çözünmemektedir (Harish Prashanth ve Tharanathan, 2007). Formik asit, kitosan için en uygun çözücüdür, asetik asit ise en yaygın kullanılanıdır. Diğer alternatifler hidroklorik asit ve nitrik asittir. Kitosan, sülfürik ve fosforik asitlerde çözünmemektedir. Konsantre asitler, depolimerizasyona yol açan kitosan polimerik zincirlerini kırabilecekleri için gösterilmemiştir. Kitosan ve kitosan bazlı malzemelerin çözünürlüğü; zaman, sıcaklık, DD, MA, partikül büyüklüğü, asidin türü ve konsantrasyonuna bağlıdır (Pillai vd., 2009).

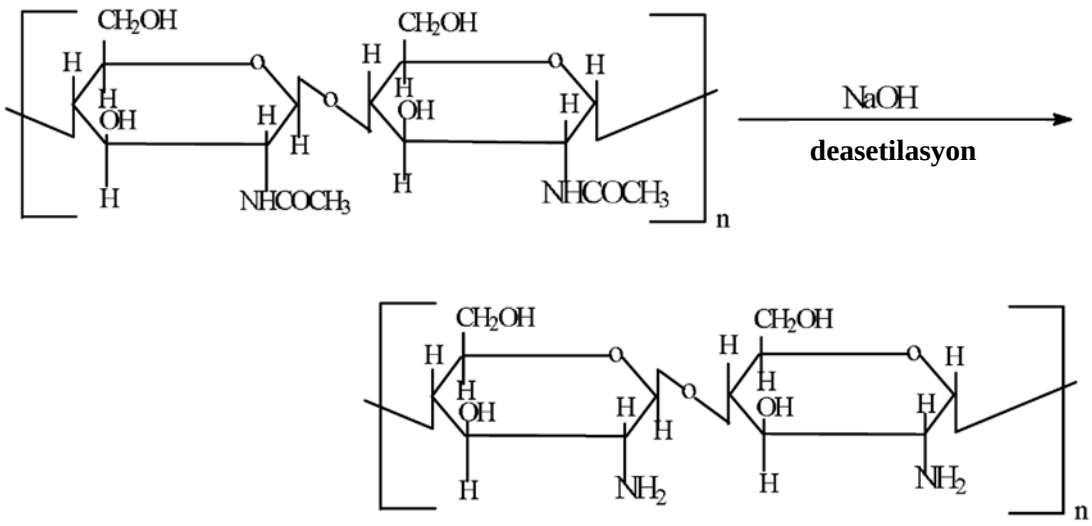
Kitosanın film oluşturma yeteneği kitosanın en önemli özelliklerinden biridir. Bu özellik, bir katı / jel film veya ilginç mekanik, kimyasal ve dokusal özelliklere sahip bir membran oluşturmayı mümkün kılmaktadır. Bu filmler, özelliklerini ve işlevlerini geliştirmek için uçucu yağlar, proteinler ve diğer malzemelerle de karıştırılabilirler (Moura vd., 2011). Kitosanın film oluşturma yeteneği, muko-yapışkanlık ve jelleşme özelliklerine bağlanır. Kitosanın bu özellikleri polikotyonik karakteri ve polimerik zincirler arasındaki hidrojen bağları ve hidrofobik bağlar oluşturabilme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. (Elgadir vd., 2015).

Kitosan, antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Bu, kitosan'ın gıda koruma, eczane ve biyomedikal gibi alanlarda uygulanmasına izin veren önemli bir özelliğidir (Thakur ve Thakur, 2014). Harish Prashanth ve Tharanathan'a (2007) göre, kitosanın antibakteriyel özelliği polikatyon karakteriyle ilişkilidir. Kitosanın bakterisit aktivitesinin, $(NH_3)^+$ kitosan grupları ile hücre zarının fosfolipid bileşeninin fosforil grupları arasındaki elektrostatik etkileşimin neden olduğu belirtilmiştir.

Biyouyumluluk, “toksik, zararsız veya fizyolojik olarak reaktif olmamak ve immünolojik redde neden olmamak suretiyle canlı doku veya canlı bir sistemle uyumluluk” olarak tanımlanabilir (Balan ve Verestiuc, 2014). Kitosanın en önemli özelliklerinden biri biyouyumluluktur. Bu özellik, kitosan'a doku mühendisliği, yara pansumanı, kemik rejenerasyonu ve diğer ilgili alanlarda uygulanabilir potansiyel bir biyomateryal olma özelliği kazandırmaktadır (Dotto ve Almeida Pinto, 2017).

3.2.2 Kitosanın elde edilme yöntemi

Kabukluların kabuklarının işlenmesi; proteinlerin çıkarılması ve yüksek konsantrasyonlarda yengeç kabuklarında bulunan kalsiyum karbonatın çözünmesi işlemlerini içermektedir. Elde edilen kitin, 1-3 saat boyunca 1208 °C' de % 40 sodyum hidroksit içerisinde deasetilleştirilir ve % 70 oranında deasetillenmiş kitosan üretilir (Kumar, 2000). Bu işlem Şekil 3.6’da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Kitinden kitosan elde edilmesi (Kumar, 2000).

3.2.3 Kitosanın kimyasal modifikasyonu

Kitosan, biyolojik aktivitelerin yanı sıra, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Kitosanın bazı sınırlamalarının üstesinden gelmek, fiziksel ve kimyasal özelliğini iyileştirmek ve biyolojik aktiviteleri arttırmak için çeşitli kimyasal modifikasyonlar önerilmiştir. Hidroksil ve amino gruplarının varlığı ve nükleofilitesi nedeniyle, bunlar kitosan üzerinde kimyasal modifikasyonlar yapmak için tercih edilen yerlerdir. Kitosanın N-asetilglukozamin birimlerine ait asetamido

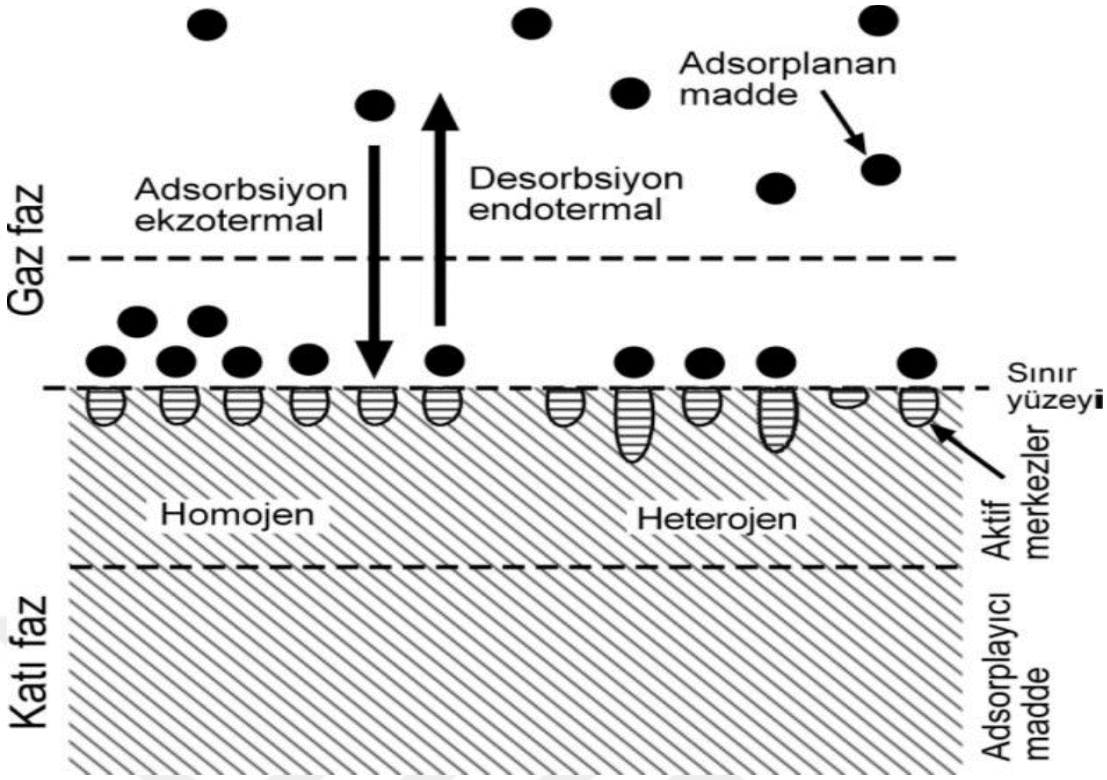
gruplarından kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilebilir. Karboksimetilkitosan, kitosanın amino ve hidroksil gruplarında tepkimelerle hazırlanabilen bir anitosan türevidir. Katyonik türevlerden trimetil kitosan ve N- (2-hidroksil) propil-3-trimetilamonyum kitosan klorür önemli örnekler arasında sayılmaktadır. Kitosanın kimyasal modifikasyonlarından bir diğeri olan amfifilik türevleri, genel olarak antifungal aktivite gibi özellikleri nedeniyle biyomedikal ve tarımsal alanlarda uygulanır. Polietilen glikol (PEG) türevi ise günümüzde, biyoaktif ilaç tatbikatı yapmak için jeller, miseller, nano ve mikropartiküller gibi taşıyıcılarda kullanılan ana sentetik hidrofilik ve iyonik polimerdir (Pavinatto vd., 2017).

3.3 Adsorpsiyon Yöntemi

Bir katı ya da bir sıvı yüzey üzerinde madde derişiminin artması olarak bilinen adsorpsiyon işlemi iki farklı fazın ara kesitinde oluşmaktadır. Bu fazlar; sıvı–sıvı, gaz–katı, sıvı–katı şeklinde kendini göstermektedir. Adsorpsiyon işleminin meydana geldiği yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye "adsorplanmış madde", adsorplayan maddeye de "adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı madde" adı verilir. Maddenin yüzey sınırındaki moleküllerin arasında oluşan kuvvetlerin denkleşmemesinden ileri gelen adsorpsiyon olayı, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarının varlığı nedeni oluşmaktadır (Berkem ve Baykut, 1986).

3.3.1 Adsorpsiyonun oluşum mekenizması

Adsorplayan madde, adsorplanan madde ile etkileşimini kararlı bir bağ oluşturmak üzerine yapar. Yabancı molekül adsorpsiyonu; adsorbentin aktif merkez olarak bilinen yüzeyinde bulunan atomlar arasındaki bağların doyurulmaması sonucu meydana gelir. Katı fazda gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 3.7 'de gösterilmiştir (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 3.7. Katı fazda gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorplayıcı tarafından madde adsoplandığı zaman adsopsiyonun üç aşamada gerçekleştiği söylenebilir:

- Adsorbentin yüzey sınırına adsorplanan maddenin taşınması,
- Sınır yüzeyinde bulunan adsoplanan maddenin adsorplayıcının gözeneklerine difüzyonu,
- Adsorbentin yüzeyine adsorplanacak olan maddenin adsopsiyonu.

Son aşama çok hızlı gerçekleşmektedir.

3.3.2 Adsorpsiyon türleri

Adsorplayıcı maddenin yüzey sınırında bulunan moleküller ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında oluşan çekim kuvvetlerinin cinsine göre üç adsorpsiyon türü gözlenmektedir. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

3.3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzeye sahip adsorbent molekülleri ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında oluşan fiziksel çekim kuvvetleri sonucu meydana gelen adsorpsiyon şekli fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) olarak bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon türünde adsorplayıcı madde molekülleri ile adsorplanan madde moleküllerini bağlayan çekim kuvvetleri, zayıf Van der Waals kuvvetleridir (Berkem ve Baykut, 1986). London dağılma kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri şeklindeki bu kuvvetler ile fiziksel olarak adsorplanan tanecik örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Salınan küçük enerji ile yüzeye çarpan ve zıplayan moleküller, sonuç olarak enerjisini giderek kaybederek tutunma şeklinde yüzeye bağlanır. Zayıf Van der Waals kuvvetleri desorpsiyonun daha kolay ve daha çabuk gerçekleşmesinde etkilidir. Bu adsorpsiyon türü çoğunlukla düşük sıcaklıkta meydana gelir. Düşük sıcaklıkta oluşmasından dolayı adsorpsiyon karakteri düşük enerjilidir. Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleşir ve tersinirdir. Adsorpsiyondaki azalma sıcaklığın artışı ile orantılıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon tabakası çok tabakalı şekilde olabilir (Berkem ve Baykut, 1986).

3.3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, diğer bir adı ile kemisorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında gerçekleşen kimyasal bağ sonucu oluşmaktadır. Kemisorpsiyonda kuvvetli kimyasal bağ meydana geldiği için desorpsiyon olayı zor olmaktadır. Kimsayal adsorpsiyon sonucunda adsorplanan moleküller adsorbentin sınır yüzeyinde serbest olarak harekette bulunamazlar. Kemisorpsiyonda adsorplanan madde adsorbent yüzeyinde bulunan aktif merkezler ile kuvvetli kimyasal etkileşimlerde bulunmaktadır. Adsorplayıcı maddenin adsorplanan madde ile etkileşimi, kimyasal reaksiyonlardaki gibi sıcaklık artışı ile artmaktadır (Ünlü ve Ersöz, 2006).

Fizisorpsiyon ile kemisorpsiyon arasında aşağıda sıralanan farklardan söz edilebilir:

- Fizisorpsiyonda, kemisorpsiyondakinden farklı olarak adsorplayıcı madde atomları ile adsorblanan madde atomları arasında elektron alış verişi ya da paylaşımı olmaz. Bu özellik kimyasal adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyona

kıyasla kuvvetli bağlanma şeklinde olmasını sağlar. Sonuçta fizisorpsiyonun tersinir, kimyasal adsorpsiyonun ise tersinmez olma durumu ortaya çıkar.

- Kemisorpsiyon sadece tek tabakalı oluşurken, fizisorpsiyon tek tabakalı ve ya çok tabakalı meydana gelmektedir.
- Van der Waals kuvvetleri ile zayıf etkileşimler şeklinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon tüm durumlarda oluşurken kemisorpsiyon yalnız kimyasal bir etkileşim durumunda oluşmaktadır.
- Fizisorpsiyonda adsorblanan madde molekülleri adsorplayıcı yüzeyine bağlanmadığı için hareketlidir. Kemisorpsiyonda ise adsorplayıcı yüzeyindeki adsorplanan madde molekülleri kimyasal bağlanmadan ötürü hareket etmezler.
- Fizisorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal mol^{-1}' den küçük bir değerde olurken kemisorpsiyon da 40 kcal mol^{-1}' den büyük olmaktadır.

3.3.2.3 İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorbent arasında gerçekleşen elektrostatik çekim etkilerinin oluşması sonucunda iyonların yüzey üzerinde bulanan yüklü kısımlarında meydana gelen bir adsorpsiyondur. Zıt elektrik yüklerine sahip yüzeylerin birbirini çekmesi ile adsorplanan madde adsorbent tarafından çekilmektedir. Çokça elektrik yüklü küçük çaplı iyonlar fazlaca adsorplanmaktadır. Bu işlemi ne fiziksel ne de kimyasal adsorpsiyonla açıklamak mümkün değildir. Çoğunlukla her ikisinin bir arada oluştuğu ve birbirinden ayırt etmenin zor olduğu görülmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

3.3.3 Adsorpsiyon izotermleri

Adsorbentin sınır yüzeyinde adsorplanan maddenin miktarını çözeltide kalan adsorplanacak maddenin miktarı ile -sıcaklığın aynı kalması şartı ile- bir denge oluşuncaya dek adsorpsiyonun sürmesi hali göz önünde bulundurularak bu ikisi arasındaki bağıntıları açıklayan bazı izoterm modelleri geliştirilmiştir. Böylece elde edilen adsorpsiyon verileri bu modeller vasıtasıyla yorumlanabilir. Adsorpsiyon verilerini yorumlamak için kullanılmakta olan izotermlerden en çok Freundlich ve Langmuir izotermleri yaygın olarak önümüze çıkar.

3.3.3.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli (Langmuir, 1918)denge durumundaki adsorpsiyon olayını yorumlayabilmek ve toplam yüzey alanını tayin etmek için kullanılan bir modeldir. Tek tabakalı bir adsorpsiyon oluşum durumunda belirli sayıda eş pozisyonlara sahip herhangi bir yüzeyin varlığı söz konusu olduğu durum için geçerlidir. Langmuir izoterminde, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyonun artışını doğrusal olarak etkiler. Denge noktasında yüzeyde adsorplanan maddenin miktarı değişmemekte ve yüzey tek tabaka ile doymaktadır. Langmuir izoterm modeli bazı hipotezler üzerine yerleşmiştir:

- Belirli sayıda yüzey pozisyonları mevcuttur,
- Yüzeyde oluşan adsorpsiyon denge halinde iken tek tabakalı doymuş bir adsorpsiyon tabakası gösterir,
- Adsorpsiyon yüzeyden bağımsız ve sabit bir enerjiye sahiptir,
- Adsorplanan madde molekülü üzerinde bulunan bağ noktalarının her birinin affinitesi eşittir yani adsorpsiyon tabakası homojendir,
- Dinamik dengeye sahip bir adsorpsiyondan bahsedilir,
- Maddenin derişimi ve doymamış adsorbent yüzeyi, adsorpsiyon hzını etkiler.

Langmuir izoterminin deklemi;

$$1/q_e = 1/Q^o + 1/b.Q^o.C_e \qquad (3.4)$$

şeklindedir. Bu denklemde;

q_e : Denge zamanında adsorplanan miktar (mmol/g)

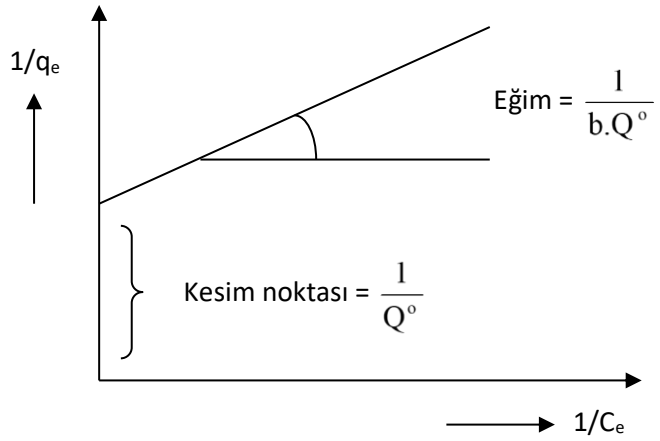
C_e : Adsorplanan madde denge derişimi (mmol/L)

Q^o : Langmuir tek tabaka kapasitesi / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

Bu eşitlikte $1/q_e$'ye karşı $1/C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte bir doğruya ulaşılır. Bu doğrunun kesim noktasından $1/Q^o$ değeri, eğiminde de $1/b.Q^o$ değerleri

bulunabilir. Q^o ve b değerleri grafik vasıtasıyla zorluk çekmeden hesaplanabilir. Langmuir izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi Şekil 3.10' dadır:



Şekil 3.8. Langmuir izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi.

Langmuir izoterm modelinde ayırıcı nitelik olan ve denge değişkeni olarak bilinen r sabiti birimsiz bir sabittir. r sabitinin alabileceği değerler adsorpsiyon aktivitesinin de bir ölçüsü olmaktadır (Singh ve Pant, 2004). Birimsiz olan bu sabit aşağıda verilen denklemle açıklanır;

$$r = 1/(1+bC_o) \qquad (3.5)$$

Bu denklemde;

b : Langmuir sabiti (L/mg),

C_0 : En yüksek absorplanacak madde başlangıç derişimi (mg/L)' dir.

r alacağı değerler Langmuir izoterm modelinin uygunluğu hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Eğer r >1 ise adsorpsiyon Langmuir izoterm modeline elverişsizdir. r=1 olduğunda doğrusal ve 0 < r <1 durumunda adsorpsiyon Langmuir izoterm modeline elverişlidir. r=0 değerinin olduğu durumda ise geri çevirilemez olduğunu gösterir (Özacar ve Şengil, 2003).

3.3.3.2 Freundlich izoterm modeli

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) aşağıdaki matematiksel denklemi çözelti safhasındaki adsorpsiyonları izah etmek için geliştirmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{3.6}$$

Burada; q_e ve C_e Langmuir izoterm modelinde yer alan eşitlikteki şekliyle tanımlanan denge anındaki adsorplanan madde miktarı ve adsorplanan madde derişimidir. Freundlich eşitliği ile deneysel veriler değerlendirilmek üzere ele alındığında eşitliğin logaritmik şekli kullanılır ve aşağıdaki şekilde gösterilir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{3.7}$$

Bu logaritmik formda,

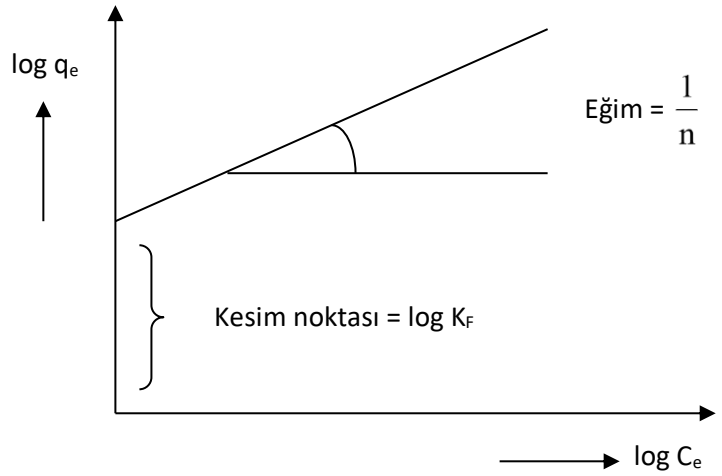
q_e: Denge zamanında adsorplanan miktar (mmol/g)

C_e: Adsorplanan madde denge derişimi (mmol/L)

K_F: Freundlich sabiti.

n: Adsorpsiyon yoğunluğunu içeren bir sabittir.

Freundlich izoterm modelinde logaritmik form için log q_e'ye karşı log C_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğimden 1/n ve kesim noktasından log K_F elde edilir. Freundlich izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi Şekil 3.11' dedir.



Şekil 3.9. Freundlich izoterm modelinin grafik şeklinde gösterimi.

Ayrıca K_F sabitinin değerleri adsorpsiyon bağının kuvvetini belirleyen bir sabit, n sabitinin değerleri ise bağ dağılımını açıklayan bir sabittir.

n<1 değerleri için adsorpsiyon bağının enerjisi yüzeyin yoğunluğuyla artar.

n>1 değerleri için adsorpsiyon bağ enerjileri yüzeyin yoğunluğuyla azalır.

n=1 olduğunda adsorpsiyonda bulunan bütün yüzey konumları birbirine denktir.

n=1 olduğunda Q^o = sonsuz veya b << 1 iken matematiksel olarak Freundlich eşitliği Langmuir eşitliğine denktir.

Genellikle n>1 olma durumu gözlenir. Bu durum adsorban-adsorplanan etkileşimindeki azalma ile yüzey yoğunluğundaki artış sonucunda görülür. Katı yüzeyinde adsorplanan maddeler arasındaki istenmeyen etkileşimler adsorban-adsorplanan etkileşimindeki azalmanın nedeni olabilir. Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluğundan ziyade matematiksel şekilde sonsuz yüzey kaplama boyutunu açıklar (Reed ve Matsumoto, 1993).

3.3.3.3 D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm modeli

Adsorpsiyonun gaz fazı için mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak ortaya konan adsorpsiyon izoterm modelidir (Dubinin vd., 1947; Dubinin, 1960).

Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekler, 2–50 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler, 50 nm'den daha büyük gözenekler makro gözenekler şeklinde gözenek çaplarına göre sınıflandırılabilirler. Mezo gözenek ve makro gözeneklerde gerçekleşen adsorbsiyon mikro gözeneklerde gerçekleşen adsorpsiyondan daha zayıftır. Bunun sebebi mikro gözeneklerde gözenek duvarları adsorplanan madde moleküllerini yakın temas ile çevreler ve daha çok etkileşime girer. Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle alakalıdır. Bu teoride karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi a=f (A) ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon A = RTln (P_s/P) de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. A=0 doygunluk noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A benzer şekilde çözeltiler için de A = RTln (C_s/C) olarak tanımlanır (Dubinin, 1960).

Langmuir ve Freundlich izotermleri adsorpsiyon sistemini açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla adsorpsiyon türünü anlamak için D-R izoterm modeli uygulanır (Singh ve Pant, 2004). D-R izotermi benzer boyutlara sahip, tek çeşit gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu açıklar. Bu tarafından ele alındığında Langmuir izotermini andırmaktadır.

D-R izoterm modeli aşağıdaki eşitlikle tanımlanır;

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \qquad (3.8)$$

Bu eşitlikte;

ε (polanyi potansiyeli) : RT ln [1 + (1/C_e)]

Q: Birim ağırlık başına tutulan madde miktarı (mol/gr),

Q_m: Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

C_e: Madde denge konsantrasyonu (mol/L),

k: Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/kJ^2),

R: Gaz sabiti - 8.314 x 10^{-3} kJ/mol.K

T: Sıcaklık (K)' tır.

D-R izoterm modellerinden elde edilen k değerleri kullanılarak adsorpsiyonun yaklaşık enerji (E) değeri hesaplanabilir ve adsorpsiyonun türüne karar verilebilir.

Enerji (E) değeri; [$E = (-2k)^{-0.5}$] formülü ile hesaplanır. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında bulunursa adsorpsiyon iyonik adsorpsiyon türü, $E < 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tarif edilebilir. Enerji değeri 16 kJ/mol değerinden büyük değerler için kimyasal adsorpsiyondan bahsedilebilir.

3.3.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametreler olan standart serbest enerji (ΔG^o), standart entalpi değişimi (ΔH^o) ve standart entropi değişimi (ΔS^o) değişim değerleri adsorpsiyonun karakterinin anlaşılmasında önemlidir (Singh ve Pant, 2004). Bu termodinamik değişkenler aşağıdaki eşitlikler yardımı ile bulunabilir (Berkem, 1986).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (3.9)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte;

ΔG^o = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH^o = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS^o = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = 8.314×10^{-3} kJ/mol.K

K_D = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_o - C_s)/C_s] \times V/m$ şekilleriyle açıklanabilir . Burada;

C_o: Başlangıç çözelti derişimi (mol/L)

C_s = Çözeltideki madde denge derişimi (mol/L)

V = Çözelti hacmi (cm3)

m = Adsorbent miktarı (g) dir.

Eşitlik (3.9) ve (3.10)'dan ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^o}{2.303R} - \frac{\Delta H^o}{2.303RT} \qquad (3.11)$$

elde edilebilir. Eşitlik kullanılarak 1/T'ye karşı log K_D grafiği çizilip bu doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^o}{2.303R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^o}{2.303R}$ değerleri elde edilir. Böylece ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o termodinamik değişkenleri hesaplanabilir. Bu termodinamik değişkenlerin bulunan değerleri ile şu yorumlar yapılabilir: ΔH^o'ın pozitif değerler bulunması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtir. ΔG^o'ın negatif değerleri kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon olayını, bu negatif değer sıcaklık ile azalma eğilimi gösteriyorsa kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyonun sıcaklıkla ters orantılı olarak ilerlediğini gösterir. ΔS^o'nin alacağı pozitif değerler, katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleriyle adsorplanan maddenin yerdeğişikliği sırasında su moleküllerinin geçiş enerjilerinin adsorplanan maddenin geçiş enerjisinden fazla olması nedeni ile sistemin düzensizliğinin artmasına yol açar.

3.3.5 Adsorpsiyon kinetiği

Dış yön kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorbsiyon hız kontrolünü sağlayan aşamalar bir adsorpsiyon işleminde gerçekleşebilir. Bu hız kontrol aşamalarını ve adsorpsiyon oluşumunu açıklamak için türlü kinetik modeller uygulanmaktadır. Dış ve iç difüzyon ile yüzeylere adsorbsiyon işlemi; film tabakasından adsorban maddenin yüzeyine taşınımı, yüzeyden içerideki aktif merkezlere aktarımı ve aktif merkezlere bağlanması şeklinde ilerleyen ardışık üç aşamada meydana geldiği kabul edilir.

Tüm adsorpsiyon aşamalarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri Birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılarak hesaplanabilir.

3.3.5.1 Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, Lagergren'in birinci dereceden hız eşitliğinden hesaplanabilir. Bu eşitlikten adsorpsiyon hız sabiti bulunabilir (Lagergren ve Svenska,1898).

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} . t \qquad (3.12)$$

Bu eşitlikte t (dak.) zamanında ve denge anında, q ve qe karşılıklı olarak adsorplanmış madde (mg/g) miktarıdır. $k_{ad}(dak^{-1})$, Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir. Bu eşitlikte yer alan log (qe – q)'ya karşı t (zaman) grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi adsorpsiyon k_{ad} değerini verir.

3.3.5.2 İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli

Adsorpsiyon süresinin kinetiği açıklanırken Lagergren'in birinci dereceden kinetik modeli bazı yönleriyle yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı aşağıdaki eşitlikle ifade edilen yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli kullanılabilir. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) . t \qquad (3.13)$$

Bu eşitlikte k_2 (g/mg.dak) ikinci dereceden hız sabiti, q_t ve q_e (mg/g) ise denge anında ve t zamanında adsorplanan madde miktarıdır. t/q_t'ye karşı t'nin aldığı değerler ile çizilen grafikten elde edilen eğim q_e değerini, kesim noktası da k_2 değerini bulmamıza olanak sağlar (Ho vd., 2001).

3.3.5.3 Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli

Parçacık içi difüzyon kinetiği Weber Morris denklemi kullanılarak uygulanabilir. Bu denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q = k_{id} t^{1/2} \qquad (3.14)$$

Burada;

q (µg/g): Adsorplanan madde miktarı,

t (dak.): Zaman.

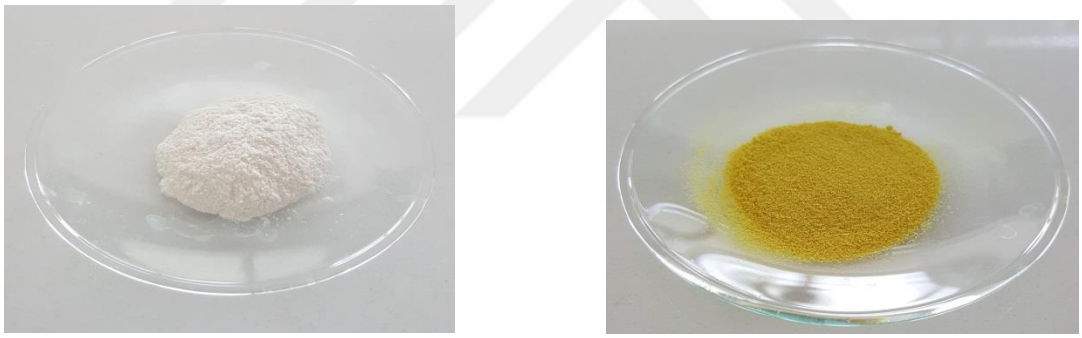
k_{id}: Parçacık içi difüzyon hız sabitidir.

q ve $t^{1/2}$ grafiğinden elde edilen doğrusallık adsorpsiyonda parçacık içi difüzyonun etkili ve hız belirleyen basamak olduğunu gösterir (Weber ve Morris, 1963).

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Deneysel Malzemeler

Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak düşük molekül ağırlıklı kitosan (DMAK) ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş kitosan (MEK) kullanılmıştır. Modifikasyon için kullanılan %97 saflıkta 3,4-dihidroksibenzaldehit ile DMAK, Aldrich' firmasından temin edilmiştir. Adsorbent hazırlığı sırasında reaksiyon ortamı olarak %99,7' lik metanol ve katalizör olarakta glasiyel asetik asit kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve bor tayini işlemleri sırasında Merck marka H_3BO_3, derişik H_2SO_4, karmin, derişik HCl, Azometin-H, askorbik asit, amonyum asetat, EDTA ve NaOH kimyasalları kullanılmıştır. Bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Deneysel çalışmaların tümünde deiyonize su kullanılmıştır. Deneyler üç kez tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır. Ayrıca bor ile yapılan bütün deneysel çalışmalarda polipropilen laboratuvar gereçleri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallardan bazılarının görselleri Şekil 4.1 (a,b)' de verilmiştir.



(a) **(b)**

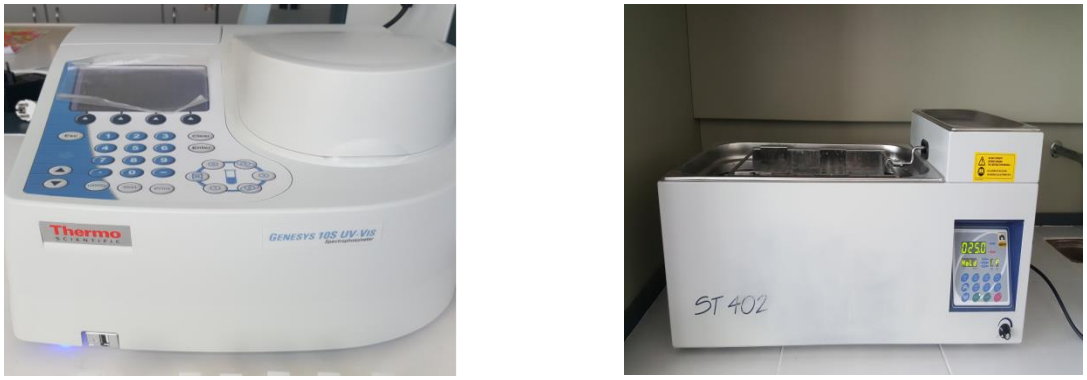
Şekil 4.1. (a) Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosan (DMAK) , **(b)** Modifiye Edilmiş Kitosan (MEK).

4.2 Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalarda UV-VIS spektrofotometresi (Thermo Scientific Genesys 10S), pH metre (İnoLab WTW 730), manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica-Are) ve hassas laboratuvar terazisi (Precisa ES 225SM-DR) kullanılmıştır.

Ayrıca adsorpsiyon işlemleri, mekanik bir çalkalayıcı olan, çalkalama hızı ayarlanabilen sıcaklık kontrollü NÜVE marka çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

Bütün adsorpsiyon deneyleri 100 devir/dakika'lık sabit çalkalama hızında yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları batch tipi (kesikli tip) çalışma sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazların görselleri Şekil 4.2 (a,b)' de verilmiştir.



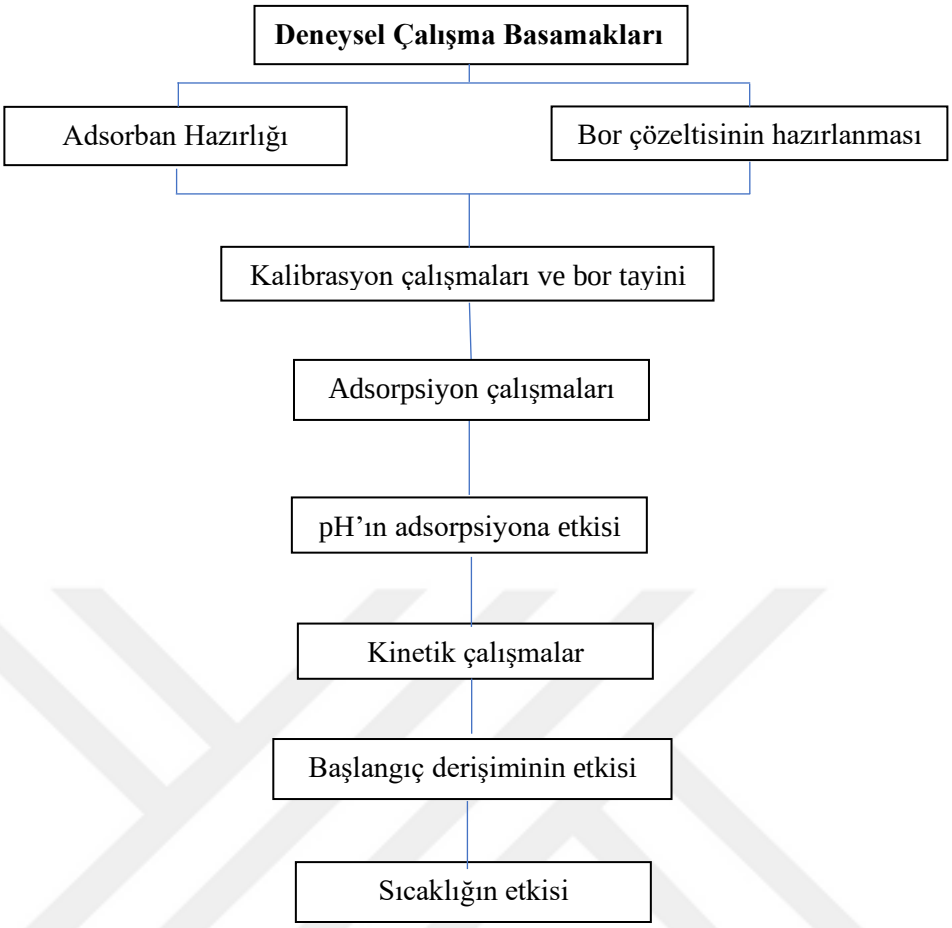
(a) **(b)**

Şekil 4.2. (a) Thermo Scientific Genesys 10S UV-VIS spektrofotometresi**, (b)** NÜVE çalkalayıcı.

4.3 Yöntem

Deneysel çalışma dört basamakta yapılmış ve bu basamaklar aşağıdaki şekli ile uygulanmıştır (Şekil 4.3):

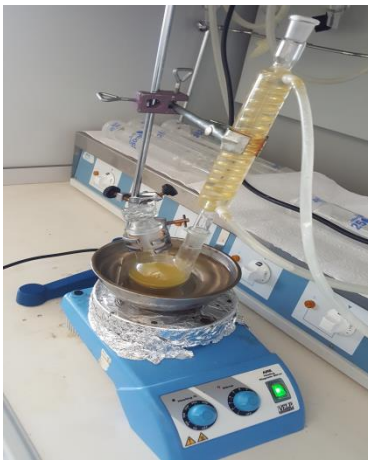
- Adsorban hazırlığı,
- Bor çözeltisinin hazırlanması,
- Bor tayin yötemleri ve kalibrasyon çalışmaları
- Adsorpsiyon çalışmaları,



Şekil 4.3. Deneysel çalışmanın basamakları.

4.3.1 Adsorban hazırlığı

0,5 g 3,4-dihidroksibenzaldehit, 30 mL metanol içerisinde çözülerek filtre kağıdı yardımıyla süzülmüş ve üzerine 1 damla glasiyel asetik asit eklenerek reaktif çözeltisi hazırlanmıştır. Diğer taraftan, 30 mL metanol içerisinde 0,5 g kitosan (DMAK) olacak şekilde hazırlanan karışım Şekil 4.4' de görseli verilen düzeneğe yerleştirilmiştir. Homojen bir sıcaklık kontrolü sağlamak amacıyla yağ banyosu kullanılmıştır. Oluşturulan düzenekteki metanol DMAK karışımı üzerine, 3,4-dihidroksibenzaldehit çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım 72 saat süre ile 80ºC'de geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Soğutulan karışımdan filtrasyon yoluyla ayrılan modifiye edilmiş kitosan parçacıkları, metanolle yıkanmıştır. Bu şekilde elde edilen adsorban 70ºC'de kurutularak adsorpsiyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorban hazırlama düzeneği.

4.3.2 Bor çözeltisinin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanmak üzre 1000 mg/L' lik stok bor çözeltisi 2,8585 g H_3BO_3'in deiyonize suda çözülerek, toplam hacimin 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. İhtiyaca göre değişik derişimlerdeki diğer bor çözeltileri stok bor çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

4.3.3 Kalibrasyon çalışmaları

Çözelti ortamında bulunan bor miktarının tayini için Karmin metodu ve Azometin-H metodu olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Herbir yöntem için ayrı ayrı kalibrasyon çalışmaları yapılarak, bor miktar tayinlerinde kullanılmıştır.

4.3.3.1 Karmin yöntemi

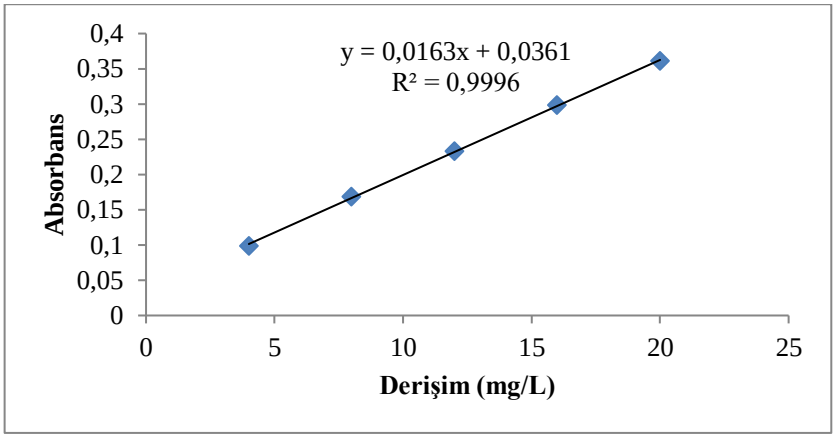
Karmin yönteminde ön işlem olarak deney tüplerine 2 mL numune çözeltisi alınarak üzerine 2 mL 8 M H_2SO_4 ilave edilmiştir. Bu karışımdan 0,5 mL alınıp prosedür uygulanmıştır. Farklı deney tüplerinde ön işlemle hazırlanmış numunelerden 0,5 mL alınarak üzerine 2 damla 2,8 M HCl eklenmiş, sonrasında 2,5 mL derişik H_2SO_4 ilave edilip soğuması için beklenmiştir. Soğuyan numune üzerine 2 mL karmin çözeltisi (0,1 mg Karmin/100 mL derişik H_2SO_4) eklenip 1 saat beklenmiş ve 615 nm' de UV-VIS spektrofotometresi ile absorbans değerleri okunmuştur. Aynı yöntemle elde edilen kalibrasyon doğru denkleminden bor miktarı tayin edilmiştir (Marczenko, 1986).

4.3.3.2 Azometin-H yöntemi

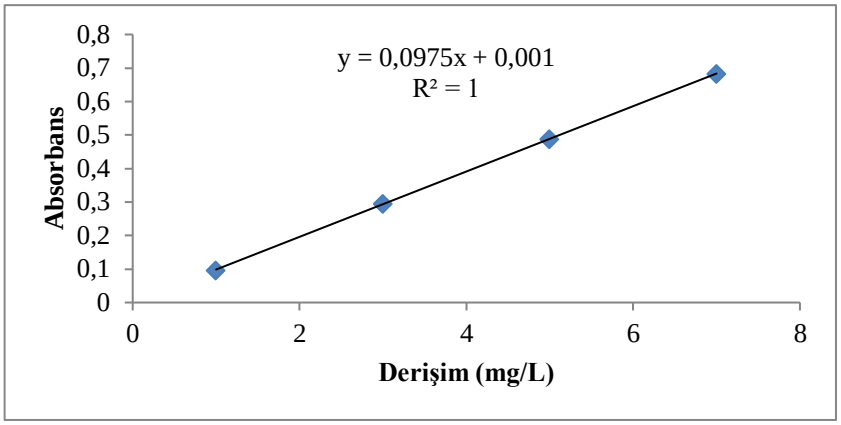
Azometin-H çözeltisi 0,5 g azometin–H ve 1,5 g askorbik asitin 50 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu çözelti ölçüm yapılacağı zaman taze olarak hazırlanıp kullanılmıştır. Yöntemde kullanılan tampon çözelti (pH 4,6) 31 g amonyum asetat ve 1,9 g EDTA'nın 50 mL deiyonize sudaki çözeltisi ile hazırlanmıştır. Yöntemde, deney tüplerine alınan 2 mL azometin-H üzerine, 2 mL tampon çözelti ve 2 mL numune eklenerek 2 saat 25 ºC de bekletilmiştir. Daha sonra, numunelerin 412 nm'de absorbans değerleri okunmuş ve üretilmiş olan kalibrasyon doğru denkleminden bor miktarı tayin edilmiştir (Spencer ve Erdmann, 1979).

4.3.3.3 Kalibrasyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerine geçmeden önce derişim absorbans arasındaki doğrusallığı gözleyebilmek için kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan standart çözeltiler; karmin yöntemi için 4 mg/L ile 20 mg/L arasında, azometin-H yöntemi için 1 mg/L ile 7 mg/L arasında olacak şekilde hazırlanmıştır. Bor çözeltilerinin yine karmin yöntemi için 615 nm'de, azometin-H yöntemi için 412 nm'de UV-VIS spektrofotometresinde okunan absorbans değerlerine göre kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.5. Karmin yöntemi için kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.6. Azometin-H yöntemi için kalibrasyon grafiği.

4.3.4 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon işlemleri kesikli yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalar 50 ml'lik falkon tüplerde 30 mL'lik çözelti hacimlerinde 0,5 g adsorban kullanılarak ve sıcaklık çalışmalarındaki farklı sıcaklıklar hariç oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bütün çalışmalarda 100 devir/dakika'lık çalkalama hızı sabit tutulmuşur. Adsorpsiyon sonrası katı faz filtre kağıdı kullanılarak sulu fazdan ayrılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde DMAK ve MEK üzerine adsorplanan bor miktarları adsorpsiyon işleminden önce ve adsorpsiyon işleminden sonra alınan sulu faz örneklerinde bulunan bor miktarları tayin edilerek belirlenmiştir. Bor miktar tayini için Azometin-H yöntemi kullanılmıştır. Bor tayinlerinde, alt ve üst sınır kalibrasyon aralığını sağlamak için gerektiğinde örnekler seyreltilmiştir. Adsorpsiyon öncesi bor başlangıç derişimi ve adsorpsiyon sonrası bor derişimi belirlenerek adsorplanan bor miktarı; 4.1 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e=[(C_o-C_s)V] / m \qquad (4.1)$$

Bu eşitlikte:

q_e; adsorban üzerine adsorblanan bor miktarını (mg/g),

C_o; bor başlangıç derişimini (mg/mL),

C_s; adsorpsiyon sonrası bor derişimini (mg/mL),

V; çözeltinin hacmini (mL)

m; adsorbanın kütlesini (g) göstermektedir.

4.3.5 pH çalışmaları

Adsorpsiyon kapasitesine bor çözeltilerinin başlangıç pH değerlerinin etkisinin araştırılması amacıyla farklı pH'larda bor çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti başlangıç pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. DMAK ile yapılan pH çalışmaları, başlangıç pH değerleri 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 olacak şekilde ayarlanan 400 mg/L'lik bor çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. MEK ile yapılan pH çalışmaları ise başlangıç pH değerleri 4, 5, 6, 7 ve 8 olacak şekilde ayarlanan 20 mg/L ve 500 mg/L derişimlerindeki bor çözeltileri ile ayrı ayrı çalışılmıştır. Adsorpsiyon süresi 24 saat olarak seçilmiştir.

4.3.6 Kinetik çalışmalar

Her iki adsorban için kinetik değerlendirme çalışmaları; optimum pH'larda 400 mg/L'lik bor çözeltilerinde 1dk., 5dk. ve 24 saat sürelerde gerçekleşen adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi ile yapıldı.

4.3.7 Başlangıç derişimi çalışmaları

Adsorbanın bor adsorpsiyon kapasitesine başlangıç bor derişiminin etkisini belirlemek için DMAK ile yapılan çalışmalarda altı farklı bor derişiminde (50, 100, 200, 250, 350, 400 ve 500, 650, 900 mg/L) çözeltiler hazırlanmış ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. MEK ile yapılan çalışmalar ise yedi farklı bor derişiminde (20, 40, 80, 200, 300, 500 ve 1000 mg/L) hazırlanan çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri, belirlenen optimum pH değerleridir. Adsorpsiyon işlemi 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.8 Sıcaklık çalışmaları

Sıcaklık çalışmaları; 0,05 g MEK için pH 5' te, 22^{o}C, 30^{o}C, 35^{o}C, 40^{o}C ve 45^{o}C sıcaklıklarında, 0.05 g DMAK için pH 9' da, 25^{o}C, 30^{o}C, 35^{o}C, 40^{o}C ve 45^{o}C sıcaklıklıklarında çalkalayıcılı su banyosunda yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi 24 saat olarak seçilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

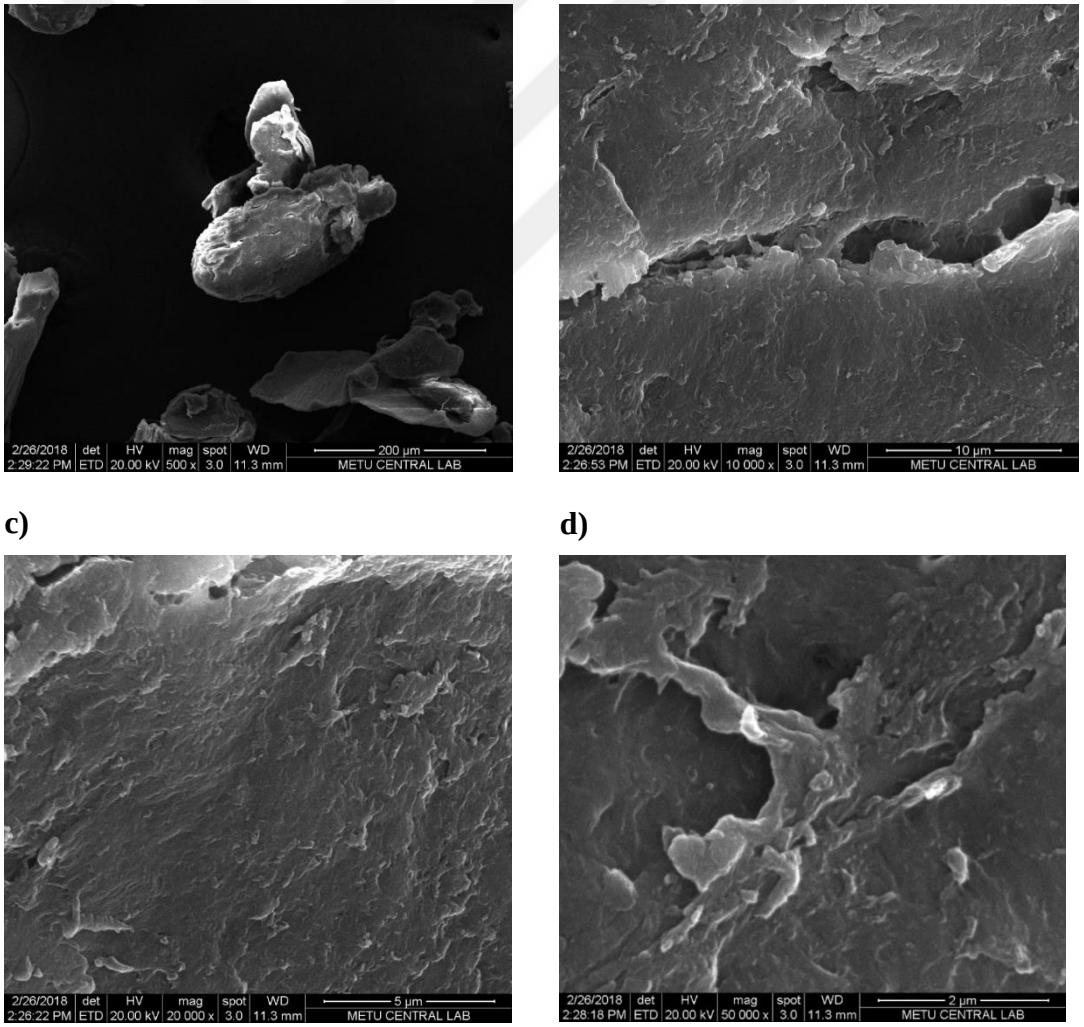
5.1 Karakterizasyon

Çalışmalarda kullanılan adsorbentler SEM, FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5.1.1 Kitosanın SEM mikrografı

Şekil 5.1'de de görüldüğü üzere deneylerde kullanılan kitosan (DMAK) belirli bir şekli olmayan değişik büyüklüklerde parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacıkların yüzeyinin amorf ve polimerik blokta yer yer çatlaklar şeklinde kendini gösteren makro gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

a) **b)**

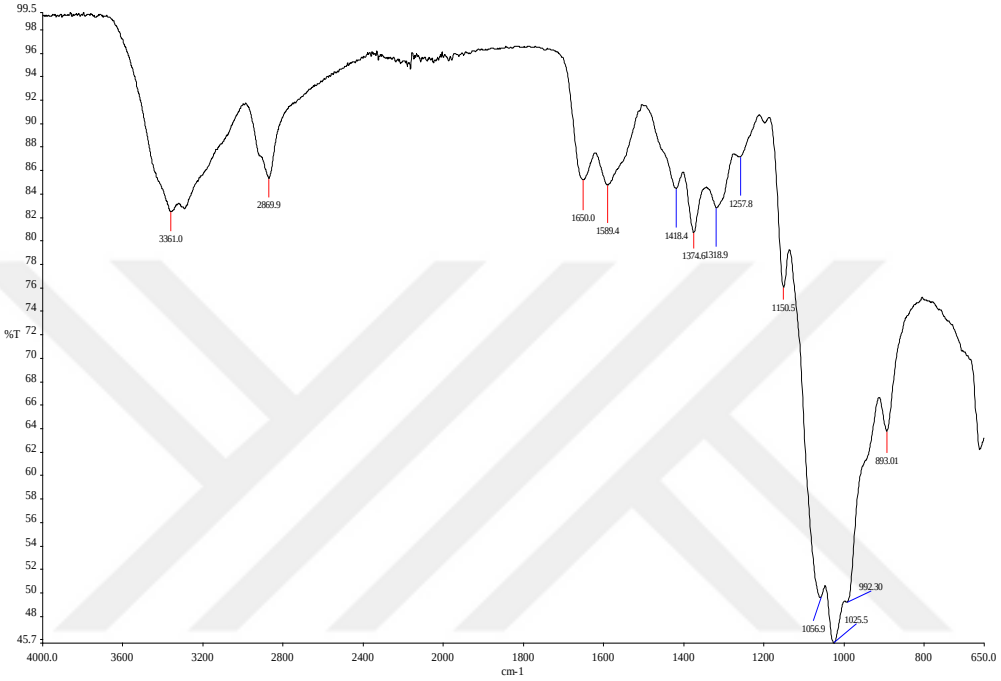


c) **d)**

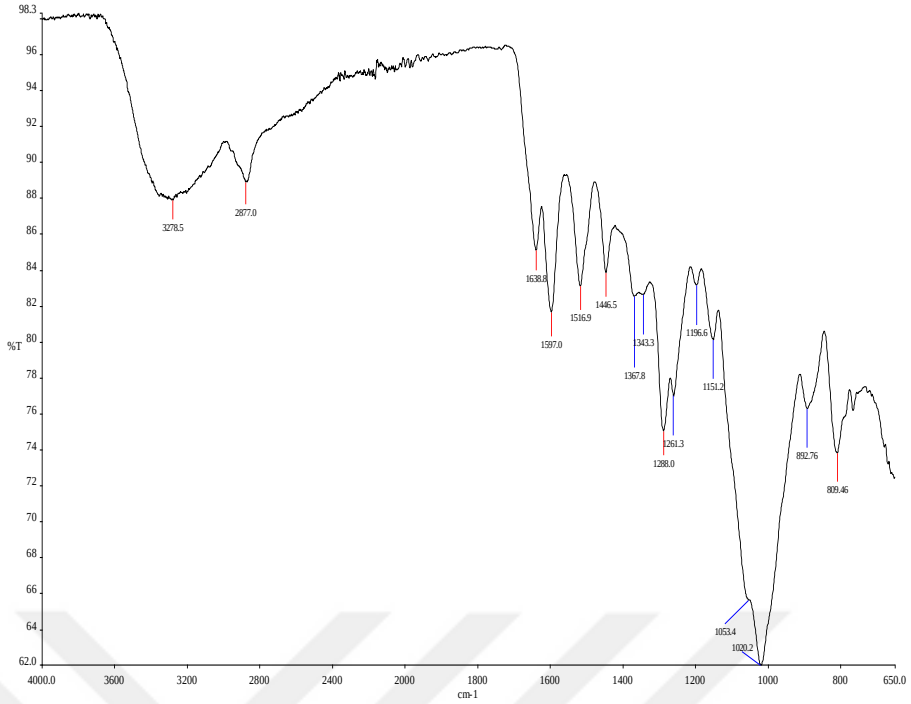
Şekil 5.1. DMAK'ın a) 200 µm, b) 10 µm, c) 5 µm, d) 2 µm ölçekli SEM görüntüleri.

5.1.2 Adsorban FTIR analizi

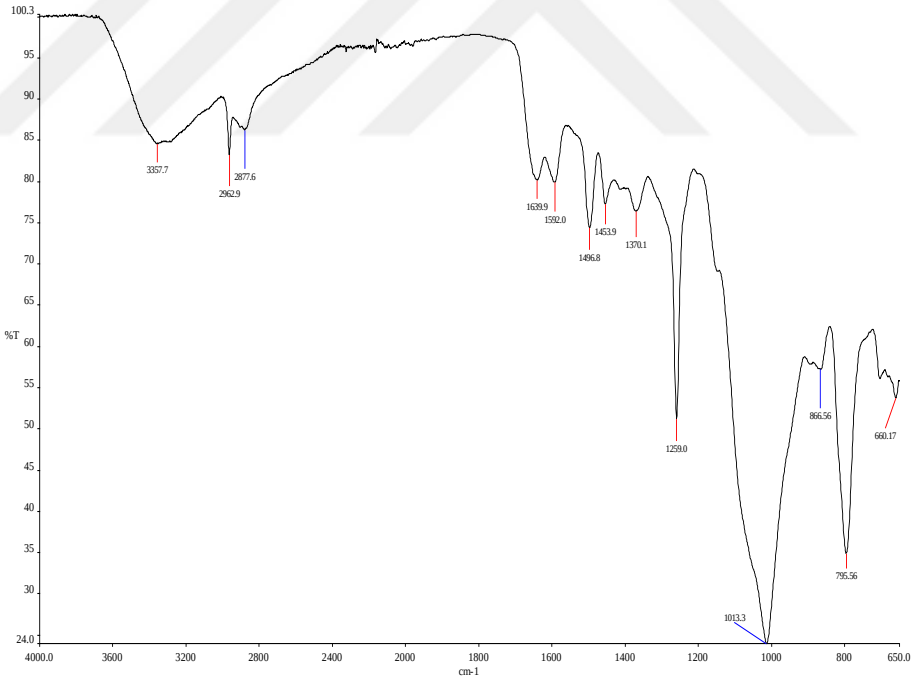
Bölüm 4.3’ te ayrıntılı olarak verilen adsorban hazırlık çalışması sonucu elde edilen adsorbanların FTIR analizleri yapılmıştır. DMAK ve MEK için elde edilen spektrumlar Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’ te verilmiştir. Bor adsorpsiyonu sonrası FTIR analiz spektrumu ise Şekil 5.4’ te verilmiştir.



Şekil 5.2. DMAK örneğinin FTIR spektrumu



Şekil 5.3. MEK örneğinin FTIR spektrumu

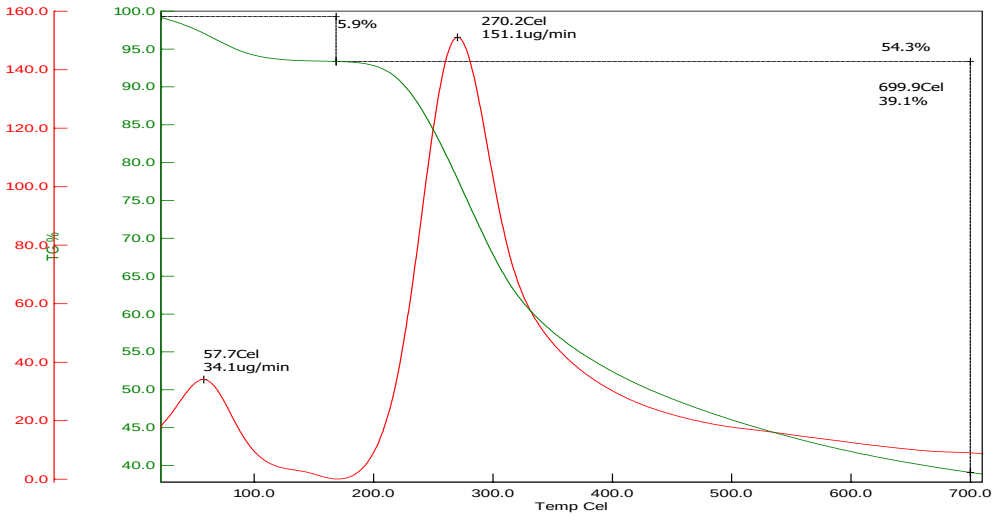


Şekil 5.4. Bor adsorpsiyonu sonrası MEK örneğinin FTIR spektrumu

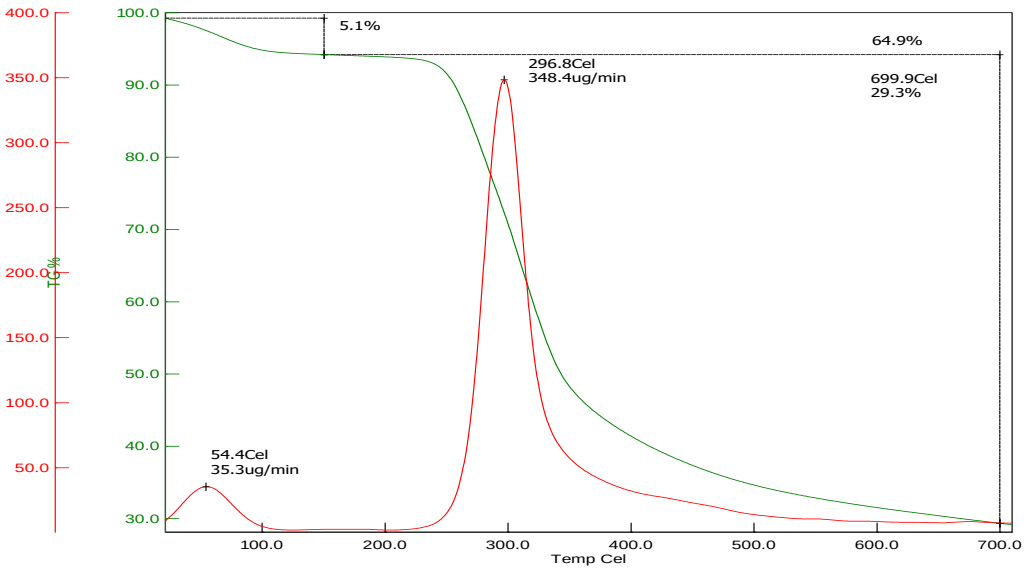
Şekil 5.2'de görülen DMAK'a ait FTIR spektrumunda görülen 1650 cm^{-1}, 1589 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1} deki pikler literatürde de yer alan kitosan'a ait karakteristik piklerdir (Gazi, 2012). Bu pikler sırasıyla kitosana ait amit I, amin ve amit 3 piklerine karşılık gelmektedir. Modifikasyon sonrası ortaya çıkan ve Şekil 5.3 te görülen 1516 cm^{-1} ve 1447 cm^{-1} de görülen pikler aromatik C=C titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. 1597 cm^{-1} de gözlenen pik literatürde $-NH_2$ deformasyon titreşim piki olarak nitelendirilmektedir (Gazi, 2012). Ayrıca 1597 cm^{-1}'deki pik şiddetinin artması imin (-C=N-) bağının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.4'te yer alan Modifiye edilmiş kitosana (MEK) bor adsorpsiyonu sonrası elde edilen FTIR spektrumunda 1259 cm^{-1}'de görülen net pik ve 1497 cm^{-1} de görülen pikler literatürde bor adsorpsiyon pikleri olarak nitelendirilmiştir. Ayrıca 892 cm^{-1}'deki pikin gerilemesi bor adsorpsiyon sonrası sekonder alkol yapısında bulunan C-O bağının deformasyonundan kaynaklanmaktadır (Su, 1995). FTIR sonuçları 3,4-dihidroksibenzaldehit'in kitosan yapısına katıldığını ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.3 TGA analizi

DMAK ve MEK için TGA analiz sonuçları Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' te verilmiştir.



Şekil 5.5. MEK için TG/DTG diyagramı.

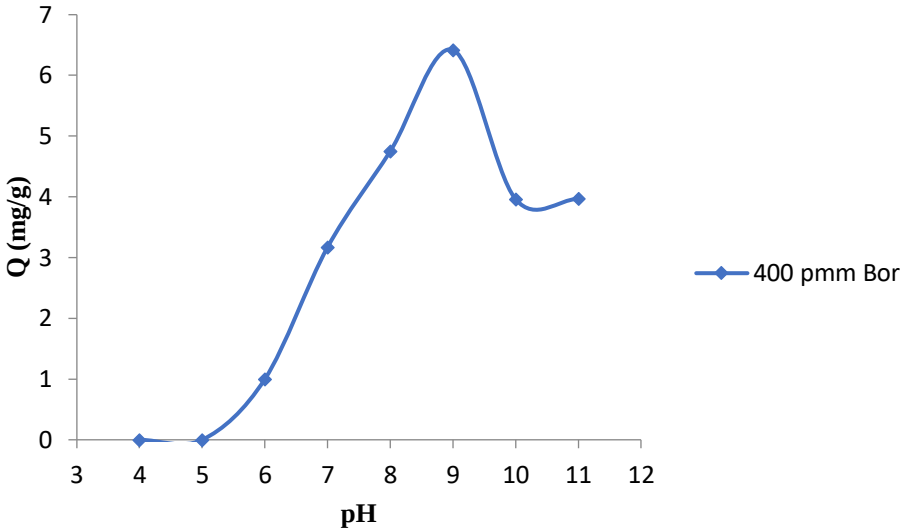


Şekil 5.6. DMAK için TG/DTG diyagramı

Kitosan, yapısındaki kuvvetli hidrojen bağları dolayısıyla yüksek termal kararlılığa sahip bir polimerdir (Baran vd., 2015). Modifikasyon sonrası schiff bazı oluşumuna bağlı olarak $–NH_2$ fonksiyonel guruplarının sayısında azalma olacağından bu termal karalılığın azalması beklenir. Şekil 5.6'da kitosanın (DMAK) termal bozunma sıcaklığı (DTG_{max}) 297°C iken modifikasyon sonrası (MEK) Şekil 5.5'te da görüldüğü üzere termal bozunma sıcaklığı (DTG_{max}) 270°C'a düşmüştür. Literatürde bu durumun $–NH_2$ üzerinden schiff bazı oluşumuna bağlı olarak gerçekleşen modifikasyon sonrası $–NH_2$ gruplarının yapmış olduğu hidrojen bağlarının bozulmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Antony vd., 2013). Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen termogramlardan modifikasyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

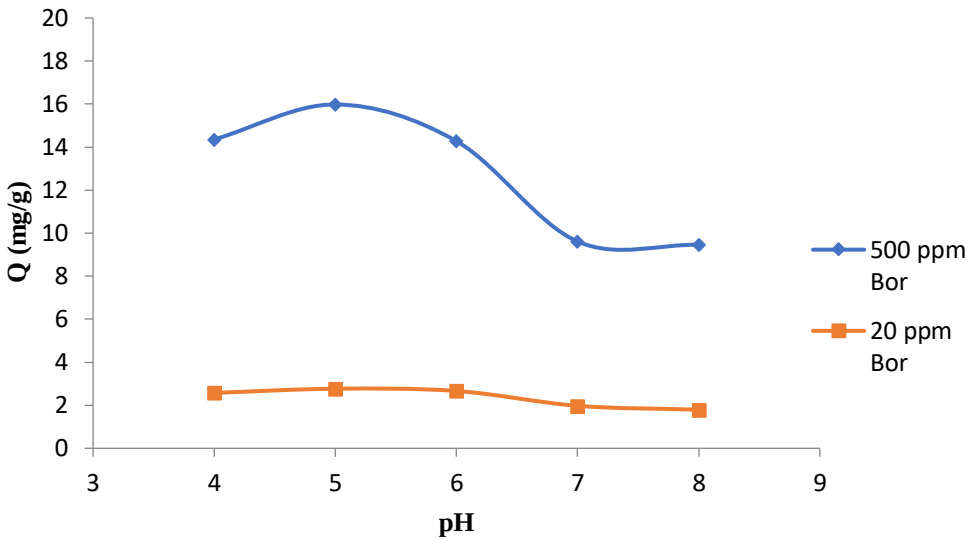
5.2 Bor Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Şekil 5.7 de DMAK'a bor adsorpsiyonunun pH'a bağlı olarak değişimi verilmiştir. pH 6,0'a kadar bor adsorpsiyonu gözlenmemiştir. Bu pH değerinden sonra bor adsorpsiyon kapasitesi pH artışıyla beraber artış göstermiş ve pH 9,0'da maksimum değerine ulaşmıştır. pH 9,0'dan sonra ise adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlamıştır. Literatürde, çıplak kitosan üzerine bor adsorpsiyonuna ilişkin başka bir çalışmada da benzer adsorpsiyon davranışı belirtilmiştir (Bursalı, 2011).



Şekil 5.7. DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna pH' ın etkisi.

Literatürde değişik deasetilasyon yüzdelerine sahip (%75-85) çıplak kitosan için deneysel olarak bulunan pH_{pzc} (sıfır yük noktası) değerleri 8,9-9,8 arasında değişiklik göstermektedir (Kang, 2010; Jung, 2013; Maity ve Ray, 2014). Yani yaklaşık pH 9,0 civarında çıplak kitosanın üzerindeki net yük sıfırdır. Buna bağlı olarak pH 9,0'ın altında adsorban yüzeyi pozitif yüklü iken pH 9,0'dan daha yüksek pH'larda ise negatif yüklü hale gelmektedir. Şekil 3.2'de de gösterildiği gibi borik asit derişimine de bağlı olarak pH 7,0'a kadar çok büyük oranda yüksüz borik asit ($B(OH)_3$) şeklindedir. Bu pH'tan sonra negatif yüklü borat iyonlarının ($B(OH)_4^-$) varlığı ortaya çıkmaktadır ve pH arttıkça artış göstermektedir (Harish, Prashanth ve Tharanathan, 2007). Adsorpsiyonun pH 9,0'a kadar artması bu pH'a kadar pozitif yüklü olan adsorban yüzeyine daha fazla sayıda borat iyonlarının iyon-iyon etkileşimi (elektrostatik etkileşim) ile adsorplanması ile açıklanabilir. pH 9,0' dan sonra pH' daki artış yüzeyi giderek negatif yüklü hale getireceğinden borat anyonlarının adsorpsiyonunun azaldığı, buna bağlı olarakta adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü söylenebilir. DMAK'da $–NH_2$ grupları üzerinden pH ile değişen protonasyon-deprotonasyon özelliğine bağlı olarak bu tür bir değişiminin gözlendiği yorumu yapılabilir.

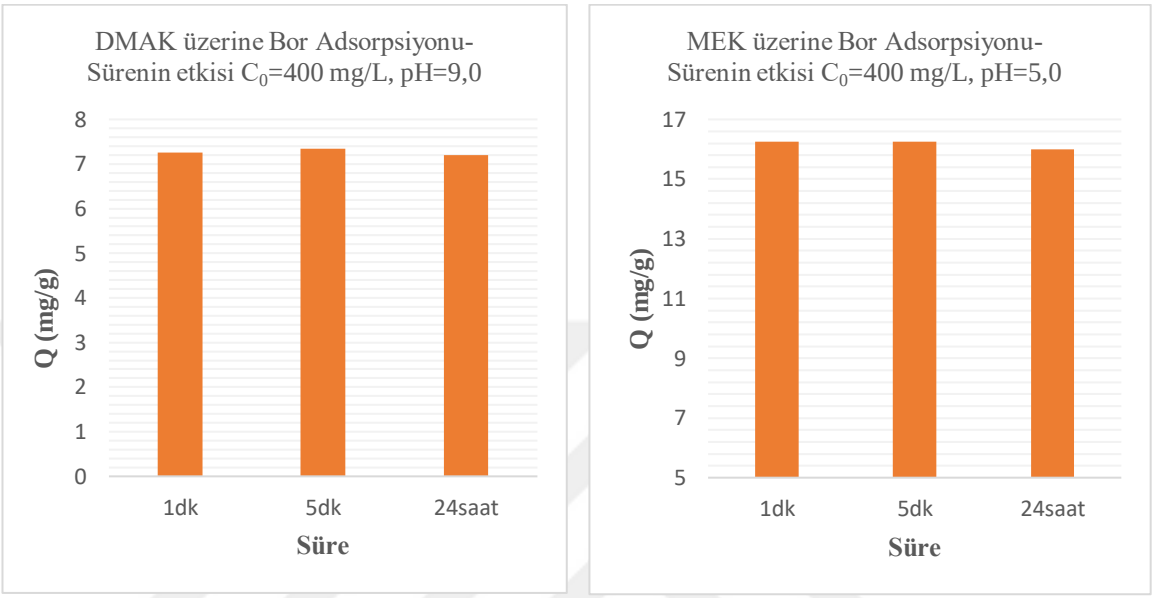


Şekil 5.8. MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonu çalışmalarında pH' nın etkisi Şekil 5.6' da verilmiştir. Bor adsorpsiyonuna pH'nın etkisine bakıldığında pH 5'e kadar bir artış olduğu ve pH 5'te maksimum kapasiteye ulaşıldığı, bu sınırdan sonra ise kapasitenin düştüğü gözlenmiştir. Nasef vd., 2014, B_2O_3'in , sulu çözeltilerinde çok zayıf bir Lewis asidi gibi davrandığını ve sulu çözeltilerde borun, borik asit ve çeşitli boratlar formunda bulunmasının çözeltinin pH' ına ve bor konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. $B(OH)_3$ eksik bir oktete sahip olduğu için Lewis bazına karşı Lewis asitleri görevi görür. pH değerinin 5 olduğu durumda bor; çok büyük oranda borik asit, $B(OH)_3$, formunda bulunmaktadır. Bu yüzden $B(OH)_3$'in MEK üzerine adsorpsiyonunun adsorban üzerindeki -OH fonksiyonel guruplarıyla oluşturduğu çok zayıf kompleksler veya hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşebileceği yorumunu yapmak mümkünkür. Bunun yanı sıra adsorbanın yüzey özelliklerine bağlı olarak elektrostatik etkileşimlerin de adsorpsiyona katkı sağlayabileceği literatürde belirtilmiştir (Liu vd., 2009). Her iki adsorban ile yapılan bundan sonraki sürenin adsorpsiyona etkisi, derişim etkisi ve sıcaklık parametrelerine ilişkin çalışmalarda çözelti ortam pH değerleri optimum pH değerleri olan DMAK için pH 9,0 ve MEK için de pH 5,0 olacak şekilde ayarlanmış ve çalışmalar yürütülmüştür.

5.3 DMAK ve MEK İçin Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Sürenin adsorpsiyona etkisini araştırmak için her iki adsorban içinde 400 mg/L'lik başlangıç bor derişimine sahip çözeltilerde, optimum pH'larda, 1dk, 5dk ve 24 saat süre ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

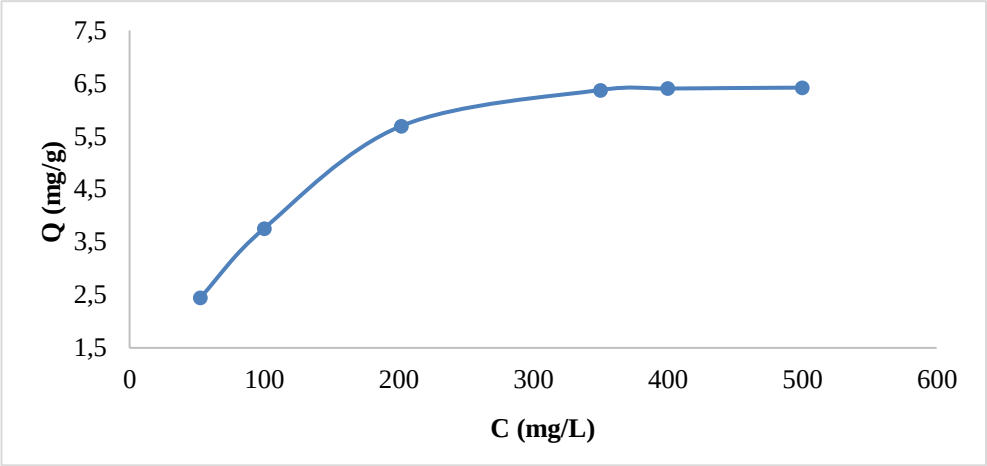


Şekil 5.9. DMAK ve MEK'e bor adsorpsiyonuna sürenin etkisi.

Şekil 5.9'da görüldüğü üzere her iki adsorban içinde belirtilen sürelerin herbiri için aynı adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ve oldukça hızlı bir adsorpsiyon kinetiğinin olduğu görüldü. Bu bakımdan kinetik modeller ile ilgili bir değerlendirme yapılamamıştır.

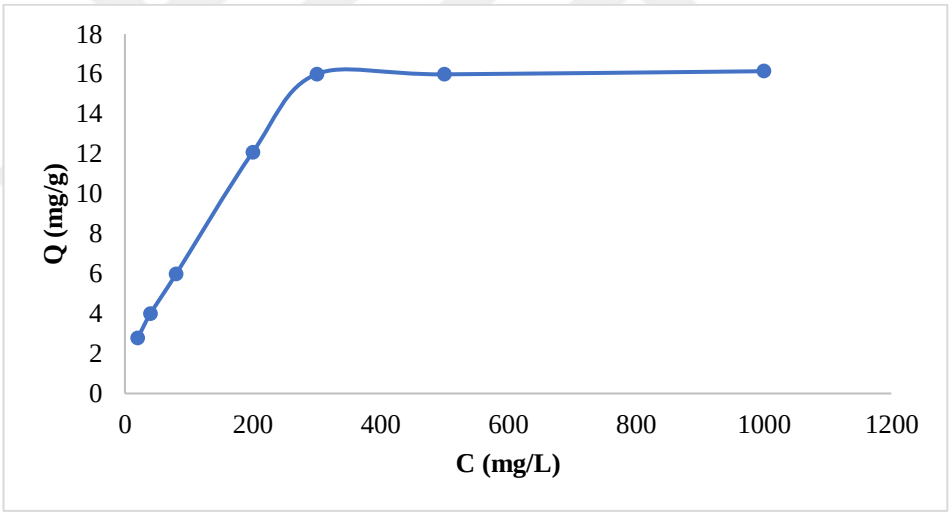
5.4 Başlangıç Bor Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna bor derişiminin etkisini gösteren grafik Şekil 5.10' da verilmiştir. Burada, bor adsorpsiyon kapasitesinin 350 mg/L'ye kadar artan bor derişimi ile arttığı, daha sonrasında ise derişim artışına rağmen sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.10. DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna bor derişiminin etkisi (pH=9,0 ve t=1 saat).

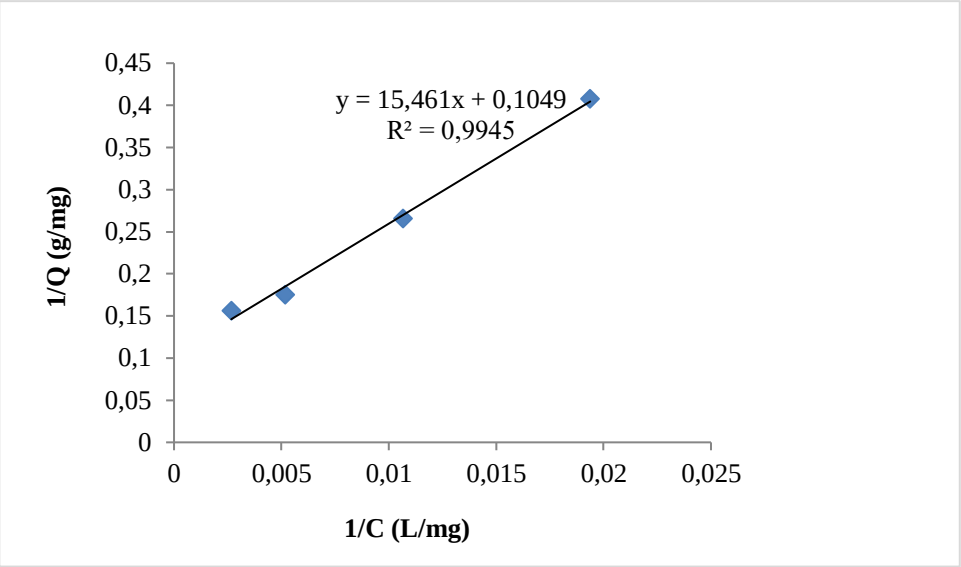
Şekil 5.11' de MEK üzerine bor adsorpsiyonuna başlangıç bor derişiminin etkisi verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere, bor adsorpsiyon kapasitesi 300 mg/L' ye kadar artmış, bundan sonraki derişimlerde ise sabit kalmıştır.



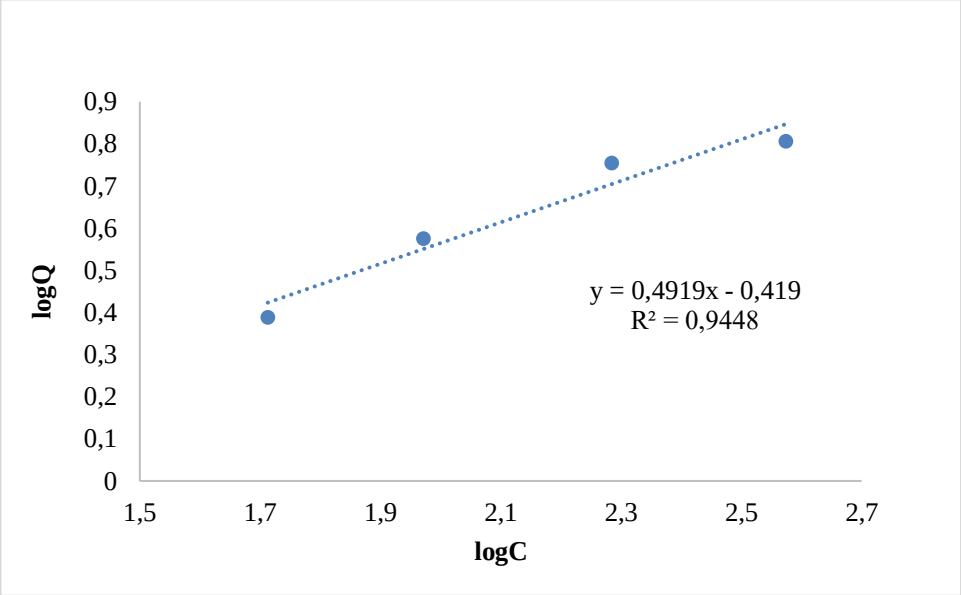
Şekil 5.11. MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonuna bor derişiminin etkisi (pH=5,0 ve t=1 saat).

5.4.1 DMAK için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri

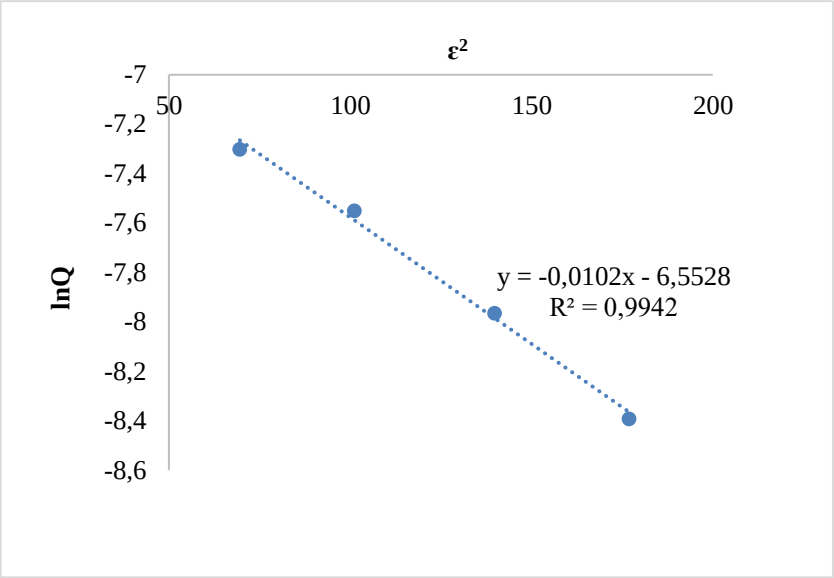
DMAK adsorbanı kullanılarak farklı derişimlerde bor çözeltileri içi elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve denge derişimleri Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Sözkonusu izoterm modellerine ait grafikler Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmiştir. İzoterm modellerinin grafiksel değerlerinden Bölüm 3.3.3'te belirtildiği şekilde hesaplanan sabitler Çizelge 5.1 'de verilmiştir.



Şekil 5.12. DMAK için Langmuir izotermi.



Şekil 5.13. DMAK için Freundlich izotermi.



Şekil 5.14. DMAK için D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi.

Çizelge 5.1. DMAK için Langmuir, Freudlich ve D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

	Q^0 (mg/g)	Q^0 (mmol/g)	b (L/mg)	b (L/mmol)	Denklem	R^2	r
DMAK-Langmuir	9,53	0,8816	0,006787	0,07337	y = 15,461x + 0,1049	0,9945	0,2692

	K_F(mg/g)	n(g/L)	Denklem	R^2
DMAK-Freundlich	0,381	2,03	y=0,4919x - 0,419	0,9448

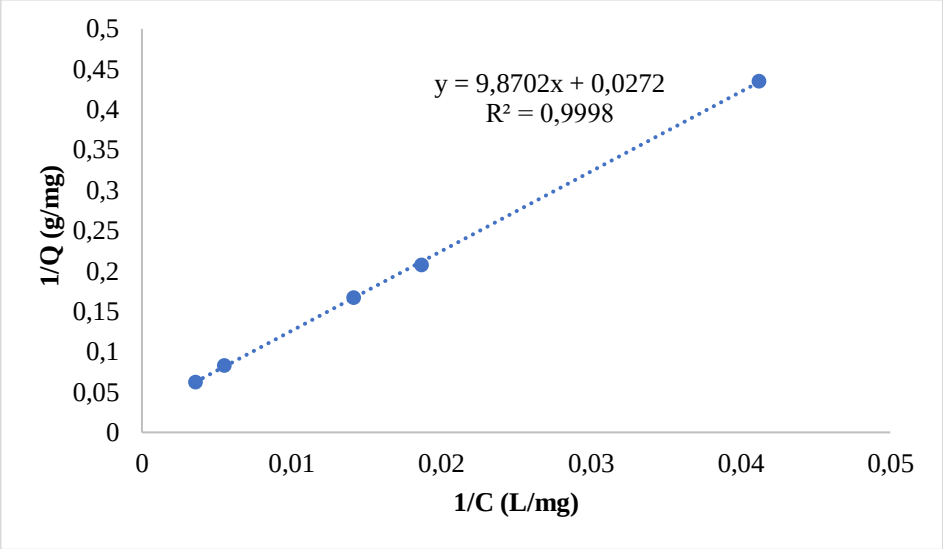
	Q_m (mmol/g)	k (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	Denklem	R^2
DMAK-D-R	1,426	-0,0102	6,456	y= -0,0102x - 6,5528	0,9942

İzoterm grafiklerinin R^2 değerlerinden de anlaşılacağı üzere DMAK üzerine bor adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline (R^2=0,9945) uymaktadır. Ayrıca Langmuir izotermi için hesaplanan denge parametresinin (r) 0 – 1 arasında olması DMAK için adsorpsiyon prosesinin Langmuir adsorpsiyon modeliyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Buradan, borun DMAK' ın homojen yüzeyine tek tabakalı olarak adsorplandığı, adsorban üzerindeki adsorpsiyon aktif noktalarının homojen ve eşit enerjili oldukları sonucuna ulaşılabilir. D-R izotermleri homojen gözenekli yapıya sahip adsorbentler için geliştirilmiş bir izoterm modelidir. Her ne kadar kitosan gözenekli olmasada (Dotto ve Almeida Pinto, 2017) homojen adsorpsiyon konumları dolayısıyla D-R izotermlerinin çizilmesininin faydalı olacağı

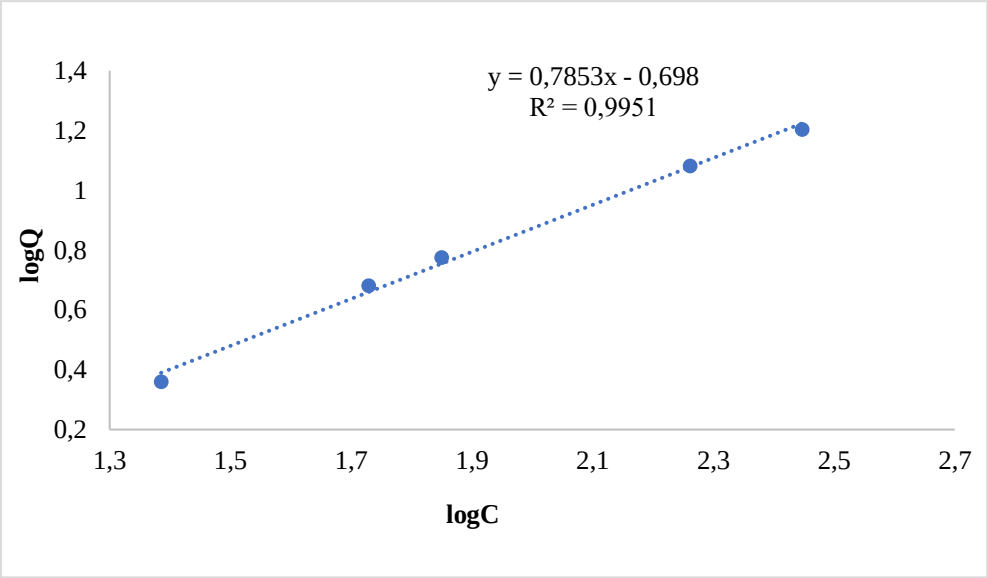
düşünülmüştür. D-R izotermine ait R^2 değeri 0,9945 bulunmuştur. Bu sonuç, Langmuir izoterm sonuçlarından yorumlanan adsorpsiyon konumlarının homojen ve eşit enerjili olduğu yorumunu destekler niteliktedir.

5.4.2 MEK için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri

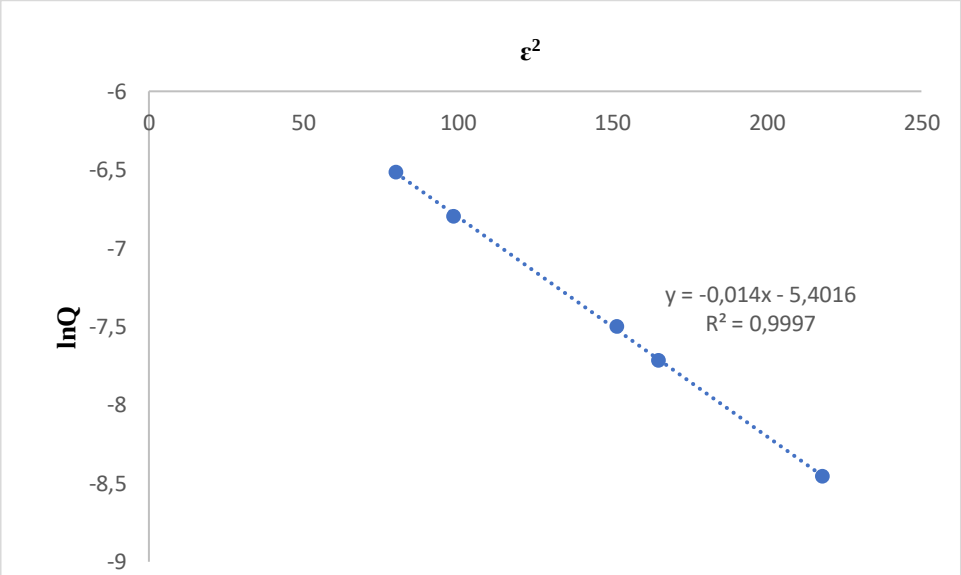
MEK adsorbanı kullanılarak farklı derişimlerde bor çözeltileri içi elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve denge derişimleri Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Sözkonusu izoterm modellerine ait grafikler Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. izotermlerden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmıştır. İzoterm modellerinin grafiksel değerlerinden Bölüm 3.3.3'te belirtildiği şekilde hesaplanan sabitler Çizelge 5.2 'de verilmiştir.



Şekil 5.15. MEK için Langmuir izotermi.



Şekil 5.16. MEK için Freundlich izotermi.



Şekil 5.17. MEK için D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi.

Çizelge 5.2. MEK için Langmuir, Freudlich ve D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

	Q^0 (mg/g)	Q^0 (mmol/g)	b (L/mg)	b (L/mmol)	Denklem	R^2	r
MEK-Langmuir	36,765	3,401	0,00276	0,02984	y = 9,8702x + 0,0272	0,9998	0,5639

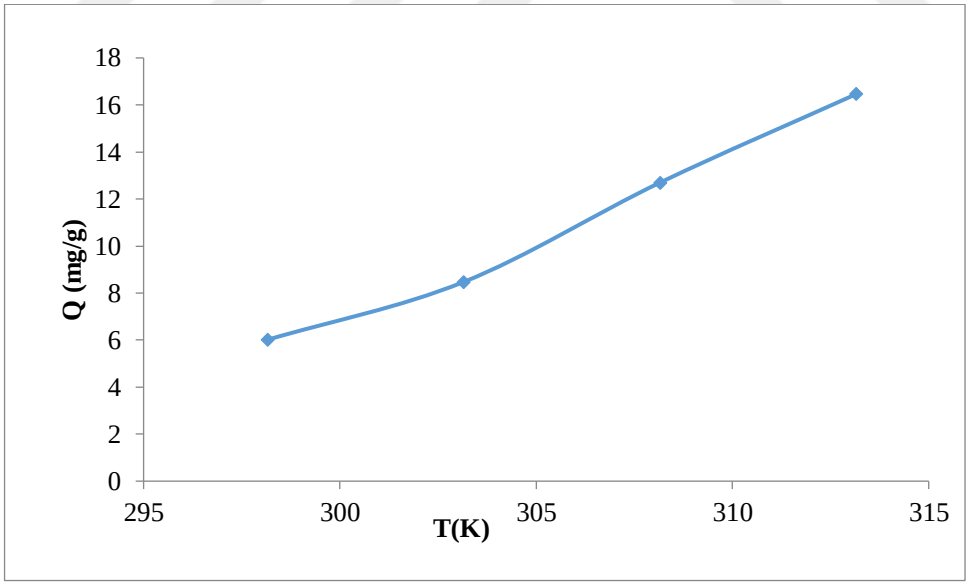
	K_F(mg/g)	n(g/L)	Denklem	R^2
MEK-Freundlich	0,2003	1,27	y = 0,7853x - 0,698	0,9951

	Q_m (mmol/g)	k (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	Denklem	R^2
MEK-D-R	4,49	-0,014	5,976	y = -0,014x + 3,8866	0,9997

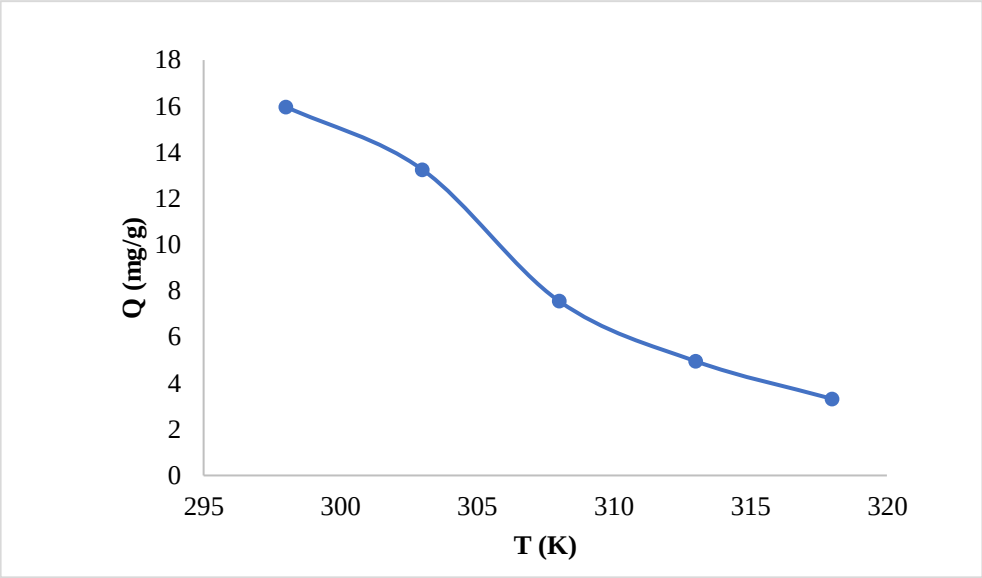
İzoterm grafiklerinin R^2 değerlerinden de anlaşılacağı üzere MEK üzerine bor adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline (R^2 0,9998) uymaktadır. Yine Langmuir izotermi için hesaplanan denge parametresinin (r) 0 – 1 arasında olması MEK için adsorpsiyon prosesinin Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluğunu göstermektedir Bu sonuçlardan, borun MEK' ın homojen yüzeyine tek tabakalı olarak adsorplandığı, adsorban üzerindeki adsorpsiyon aktif noktalarının homojen ve eşit enerjili olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Ayrıca MEK'in Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 36,77 mg/g olarak bulunmuştur. Bu kapasite modifiye edilmemiş kitosanın bor adsorpsiyon kapasitesinin (9,3mg/g) yaklaşık 4 katıdır. Modifikasyon sonrası bor adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. D-R izotermine ait R^2 değeri 0,9942 bulunmuştur. Dolayısıyla D-R izoterm sonuçları yine Langmuir izoterm sonuçlarından yorumlanan adsorpsiyon konumlarının homojen ve eşit enerjili olduğu yorumunu destekler nitelikte olduğu yorumu yapılabilir.

5.5 Sıcaklığın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi

MEK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerinin tespitinde 400 mg/L başlangıç bor konsantrasyonunda, DMAK kullanılarak yapılan bor adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerinin tespitinde ise 500 mg/L başlangıç bor konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. DMAK için dört farklı sıcaklıkta (298 K, 303 K, 308 K, 313 K) yapılan çalışmalar sonucunda kapasitenin artan sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir. Bu durum DMAK'a adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. MEK için beş farklı sıcaklıkta (298 K, 303 K, 308 K, 313 K ve 318 K) yapılan çalışmalar sonucunda ise kapasitenin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile azalma eğilimi göstermesi, adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olmasıyla açıklanabilir. DMAK'a adsorpsiyon endotermik karakterde olmasına karşın modifikasyon sonrası (MEK'e) adsorpsiyon ekzotermik karakterde gerçekleşmiştir. Bu çalışmada elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasite değerleri, Çizelge 5.3'te verilmiştir. Elde edilen verilerin grafiksel gösterimi Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.18. DMAK için sıcaklık çalışmalar



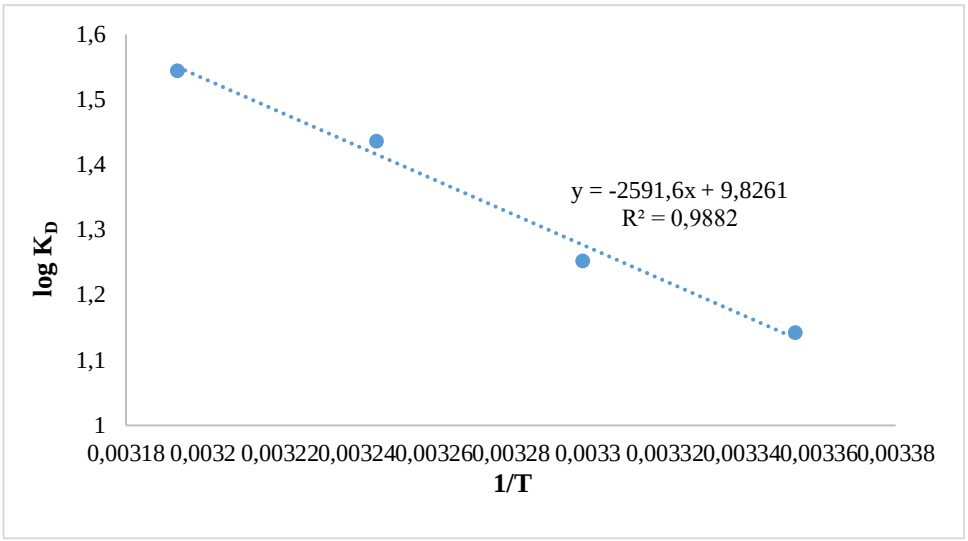
Şekil 5.19. MEK için sıcaklık çalışmaları

Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasite değerleri.

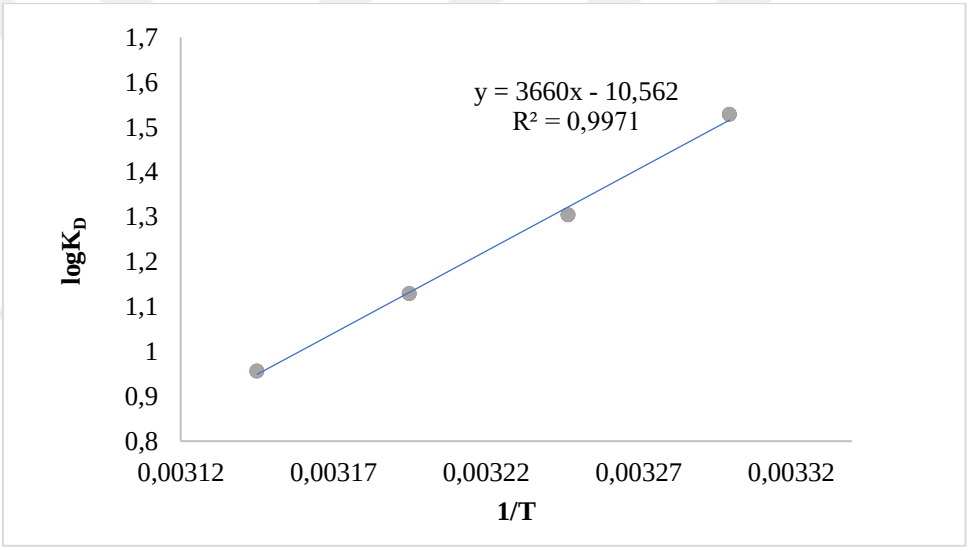
T (K)	MEK q_e (mg/g)	DMAK q_e (mg/g)
298	15,981	6,011
303	13,257	8,469
313	7,56	12,694
315	4,951	16,459

5.6 Adsorpsiyonun Termodinamik Değerlendirmesi

DMAK ve MEK için elde edilen sıcaklık kapasite verileri kullanılarak farklı sıcaklıklar için dağılma katsayısı (K_D - cm^3/g) değerleri hesaplanmış ve 1/T (K^{-1})'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikler Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de verilmiştir. Elde edilen doğruların eğiminden ΔH^o, kesim noktasından ΔS^odeğerleri hesaplanmıştır. Daha sonra $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki ΔG^o değerleri çalışılan sıcaklık değerleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bütün değerler Çizelge 5.4' te verilmiştir.



Şekil 5.20. DMAK için adsorpsiyona ait $logK_D$ – 1/T grafiği.



Şekil 5.21. MEK için adsorpsiyona ait $logK_D$ – 1/T grafiği.

Çizelge 5.4. Borun MEK ve DMAK üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Adsorban	C_o (mg/L)	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/K.mol)	T(K)	ΔG^o	Denklem	R^2
MEK	400	-70,08	-202,23	303	-8,802	y = 3660x - 10,562	0,9971
				308	-7,791		
				313	-6,780		
				318	-5,769		
DMAK	500	49,62	188,14	298	-6,446	y = -2591,6x + 9,8261	0,9882
				303	-7,386		
				308	-8,327		
				313	-9,268		

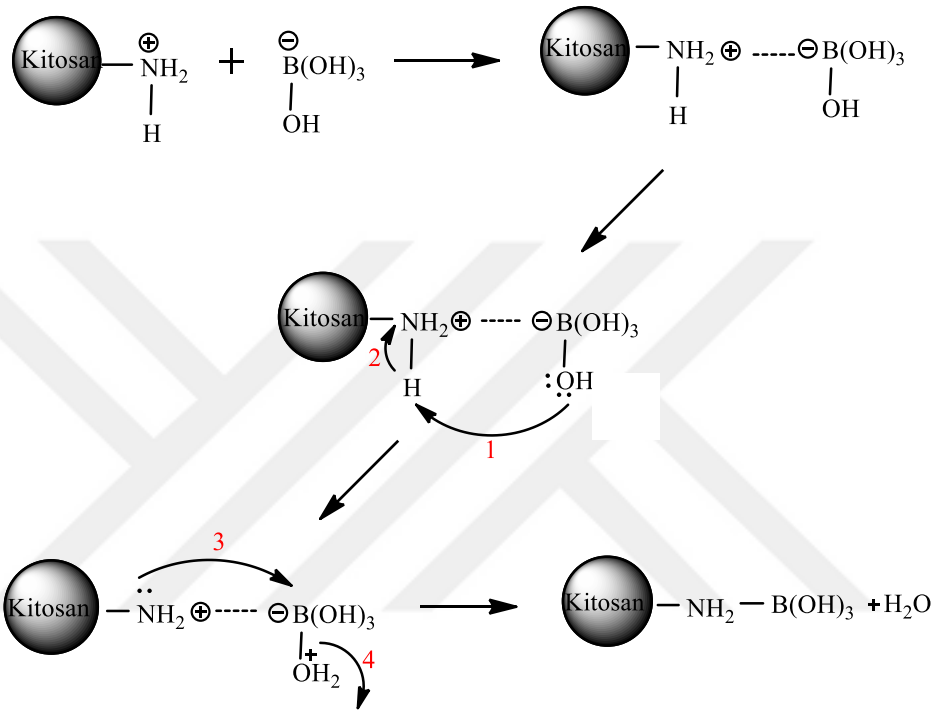
MEK için bulunan ΔH^o'ın negatif değeri, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, DMAK için bulunan ΔH^o'ın pozitif değeri ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtir. Yine MEK için bulunan ΔS^o'nin negatif değeri sistemin düzensizliğinin azaldığını, DMAK için bulunan ΔS^o'nin pozitif değeri ise, sistemde düzensizliğin arttığını göstermektedir. MEK'te Hidrojen bağı oluşumuna bağlı olarak borik asitin çözelti ortamından adsorban yüzeyine tutunmasıyla daha düzenli bir hale geçtiği, dolayısıyla entropinin negatif değerde çıktığı düşünülmektedir. ΔG^o'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔG^o'ın negatif değeri DMAK için artan sıcaklıkla artmış, yani adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğilimi sıcaklıkla artmıştır. MEK'te ise sıcaklıkla bu eğiliminin azaldığı görülmektedir.

5.7 Bor'un DMAK ve MEK'e Adsorpsiyonuna İlişkin Önerilen Mekanizmalar

5.7.1 DMAK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması

DMAK üzerine pH'a bağlı adsorpsiyon davranışına bakıldığında (Şekil 5.7) adsorpsiyonun pozitif yüklü adsorban yüzeyi ile negatif yüklü borat iyonları arasında elektrostatik etkileşimle gerçekleştiği yorumuna yer verilmiştir (Bölüm 5.2). Ancak, ΔH^o (+49,62 kJ/mol) değerinin büyüklüğüne bakıldığında adsorpsiyon enerjisinin fizisorpsiyon-kemisorpsiyon sınırında yer alması (Kluczka, 2017) ve adsorpsiyonun endotermik karakteri, kemisorpsiyon ihtimalini de düşündürmektedir. Bunun yanı sıra, adsorpsiyon sonrası entropinin artması da (ΔS^o=+188,14 J/K.mol)

kemisorpsiyonla adsorpsiyon düşüncesini destekler niteliktedir. Bu bakımdan adsorpsiyonun, öncelikle kitosan üzerindeki protonlanmış amin gurupları ile ($-NH_3^+$) negatif yüklü borat ($B(OH)_4^-$) iyonları arasında iyon-iyon etkileşimi ile gerçekleştiği, ancak sonrasında meydana gelen zincirleme reaksiyonlarla adsorpsiyonun bir kimyasal bağlanmayla sonuçlandığı yorumu yapılmıştır. Önerilen adsorpsiyon mekanizması Şekil 5.22'de verilmiştir.

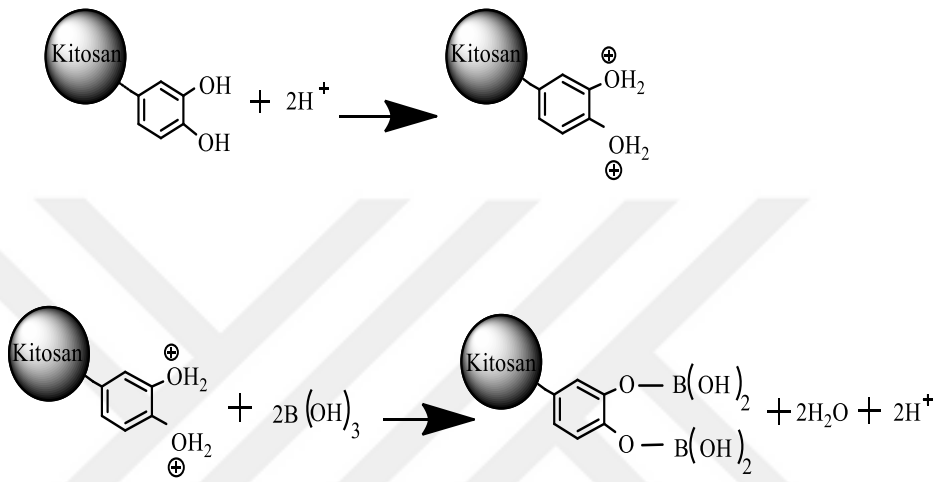


Şekil 5.22. DMAK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması.

5.7.2 MEK için önerilen bor adsorpsiyon mekanizması

Borun MEK üzerine adsorpsiyonunda optimum pH değeri 5,0 olarak bulunmuştur. Borik asitin pKa değeri 9,1 olduğundan, bu pH değerinde bor, çözelti ortamında önemli ölçüde borik asit (H_3BO_3) ve çok cüzi miktarda da borat iyonları ($B(OH)_4^-$) veya poliboratlar) halinde bulunur (Liu vd., 2009). Borat iyonlarının derişiminin çok çok düşük olduğu göz önüne alındığında elektrostatik etkileşimler sonucu oluşan bor adsorpsiyonun ihmal edilebilecek düzeyde olduğu düşünülebilir. Dolayısıyla bu pH'da adsorplanan bor türünün borik asit olduğu söylenebilir. Bu durumda, kompleks oluşumu veya hidrojen bağı oluşumunun adsorpsiyonda birincil derecede etken faktör olduğu yorumunu yapmak mümkündür.

Adsorpsiyonun ΔH^o değeri (-70,08 kJ/mol/-16,77kcal/mol) adsorpsiyonun kemisorpsiyonla gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir (Ünlü ve Ersöz, 2006; Ünlü ve Ersöz, 2007). Literatürde borik asitin düşük pH'larda (pH < 6,0) –OH gurupları üzerinden kemisorpsiyonla adsorpsiyonuna ilişkin mekanizma verilmiştir (Wei vd., 2011b). Kompleks oluşumuna dayanılarak önerilebilecek muhtemel adsorpsiyon mekanizması Şekil 5.23'de verilmiştir.

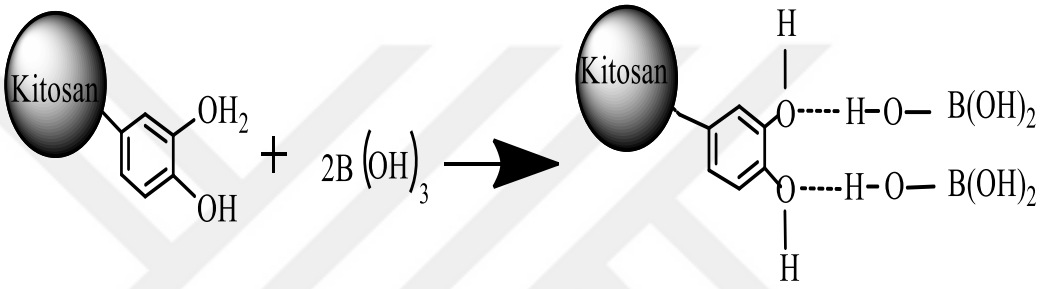


Şekil 5.23. MEK üzerine kompleks oluşum ile bor adsorpsiyon mekanizması.

Ancak, kemisorpsiyonun genelde endotermik karakterde olması, buna karşın gözlenen adsorpsiyonun ekzotermik karakterde bulunması kemisorpsiyon ihtimalini zayıflatmaktadır. Bunun yanı sıra, hesaplanan ΔS^o (-202,23 j/K.mol) değerinin negatif çıkması entropinin azaldığını göstermektedir. Halbuki, Şekil.5.23'de önerilen mekanizmadan da anlaşılacağı üzere adsorpsiyon sonrası borik asite göre mobilitesi oldukça yüksek olan H^+ iyonların çözelti ortamına salınması entropinin artmasını gerektirmektedir. Bu durum da, yine kemisorpsiyon ihtimalini zayıflatmaktadır.

Hidrojen bağ kuvvetlerinin farklı olmasına bağlı olarak hidrojen bağı ΔH^o değerleri geniş bir yelpazede yer almaktadır (1-161,5 kJ/mol). Literatürde, kabaca kuvvetli hidrojen bağları için ΔH^o değerleri 15-40 kcal/mol, orta kuvvette hidrojen bağları için 5-15 kcal/mol ve zayıf hidrojen bağları için ise < 5 kcal/mol olarak belirtilmiştir (Biederman ve Schneider, 2016). Bu çalışmada hesaplanan adsorpsiyonun ΔH^o değerinin büyüklüğü (-70,08 kJ/mol / -16,77 kcal/mol) adsorpsiyonun orta/kuvvetli hidrojen bağları ile gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir. Bunun yanı sıra,

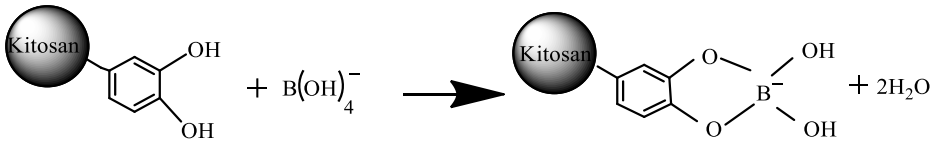
hesaplanan ΔS^o (-202,23 j/K.mol) değerinin negatif çıkması, yani entropinin azalması da, yine adsorpsiyonun hidrojen bağı oluşumu ile gerçekleşebileceği görüşünü kuvvetlendirmektedir. Ayrıca, bor adsorpsiyonu sonrası elde edilen FTIR spektrumunda, 892 cm^{-1}'deki sekonder alkol yapısında bulunan C-O gerilme pikinin (Wei vd., 2011b) önemli ölçüde azalması ve trigonal bor türüne (borik asit) ait 1259 cm^{-1}'deki keskin B-OH eğilme pikinin ortaya çıkması, adsorplanan türün borik asit olduğu (Su ve Suarez, 1995) ve adsorpsiyonun poliol yapıda bulunan –OH fonksiyonel gurupları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgu da yine adsorpsiyonun hidrojen bağı oluşumuyla gerçekleştiği kanaatini pekiştirmiştir.



Şekil 5.24. MEK için önerilen Hidroje bağları ile bor adsorpsiyon mekanizması.

Bütün bu değerlendirmeler dikkate alındığında, optimum pH'da (5,0), MEK üzerine adsorpsiyonun hidrojen bağları ile gerçekleştiği sonucuna varılmış ve önerilen adsorpsiyon mekanizması Şekil 5.24'de gösterilmiştir.

Şekil 5.8'de görüldüğü üzere optimum pH (5,0) değerinden sonra adsorpsiyon kapasitesini artan pH ile azaldığı ve giderek sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum, artan pH ile borat iyonlarının giderek baskın hale gelmesi ve hidrojen bağ oluşturan borik asit miktarının azalması ile izah edilebilir. Yüksek pH'larda (7,0 ve 8,0'de) gerçekleşen adsorpsiyonda literatürde belirtildiği (Wei vd., 2011b) gibi borat iyonları ile vis-diol yapı arasındaki kompleks oluşumunun etkin hale geldiği düşünülmektedir. Yüksek pH'larda gerçekleşen adsorpsiyon ile ilgili önerilen mekanizma Şekil 5.25'de verilmiştir.



Şekil 5.25. MEK için bor adsorpsiyonuna borat kompleks mekanizması.

6. SONUÇLAR

1. Kitosan (DMAK), 3,4-dihidroksibenzaldehit ile $–NH_2$ grupları üzerinden schiff bazı oluşumu üzerinden modifiye edilerek poliol içerikli yeni bir adsorban hazırlanmıştır.

2. Hazırlanan modifiye edilmiş kitosanın (MEK) yapısı, SEM, FTIR spektroskopi ve TGA yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

3. Sulu ortamda DMAK ve MEK üzerine bor adsorpsiyonuna ilişkin optimum pH değerleri sırasıyla pH 9,0 ve pH 5,0 olarak bulunmuştur.

4. Adorpsiyonun her iki adsorbent içinde Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve tek tabakalı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir.

5. Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri dikkate alındığında modifiye kitosanın (MEK) adsorpsiyon kapasitesinin, çıplak kitosana göre yaklaşık dört kat fazla olduğu bulunmuştur.

6. Adsorpsiyon hızının her iki adsorbent içinde oldukça hızlı olduğu, 1 dk içerisinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı tespit edilmiştir.

7. DMAK üzerine bor adsorpsiyonunun endotermik, MEK üzerine adsorpsiyonun ise ekzotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği ve adsorpsiyonun kendiliğinde meydana gelen bir proses olduğu termodinamik sonuçlardan bulunmuştur.

8. Adsorpsiyonun DMAK'a protonlanmış amin ($–NH_3^+$) fonksiyonel grupları ile negatif yüklü borat ($B(OH)_4^-$) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim ve sonrası kompleks oluşumu ile, MEK üzerine adsorpsiyonun ise –OH guruplarına borik asitin ($B(OH)_3$) hidrojen bağları ile bağlanmasıyla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Deneysel verilere dayalı olarak adsorpsiyon mekanizmaları önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Antony, R., David, T., Saravanan, K., Karuppasamy, K. ve Balakumar, S., 2013. Synthesis, spectrochemical characterization and catalytic activity of transition metal complexes derived from schiff base modified chitosan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 103, 423-430.

Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H. ve Ipekoglu, U., 1999. Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, Sep. Sci. Technol, 34 (13) 2553–2569.

Balan, V. ve Verestiuc, L., 2014. Strategies to improve chitosan hemocompatibility: A review, Eur. Polym. J., 53, 171-188.

Baran, T., Menteş, A. ve Arslan, H., 2015. Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases and Cu(II) complexes, International Journal of Biological Macromolecules, 72, 94-103.

Başkan, M.B. ve Sönmez, N.A., 2014. İçme ve sulama sularında bor kirliliği ve bor giderme yöntemleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20, 3, 78-84.

Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986. Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları.

Biederman, F. ve Schneider, H.J., 2016. Experimental binding energies in supramolecular complexes, Chemical Reviews, 116 (9): 5216–300.

Brown, P.H. ve Hu, H., 1997. Does boron play only a structural role in the growing tissues of higher plants?, Plant and Soil. 196, 211–215.

Bursalı, E.A., Seki,Y., Seyhan, S., Delener, M. ve Yurdakoç, M., 2011. Synthesis of chitosan beads as boron sorbent, Journal of Applied Polymer Science, 22,657-665.

Cengeloglu, Y., Arslan, G., Tor, A., Kocak, İ. ve Dursun, N., 2008. Removal of boron from water by using reverse osmosis, Sep. Purif. Technol, 64, 141–146.

Crini, G. ve Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literatüre, Prog Polym Sci, 33, 399-447.

Demir, E. ve Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7 (2), 70-79.

Dotto, G.L. ve Almeida Pinto, L.A., 2017. General considerations about chitosan pp.3-25, in: Dotto,G.L., Campana-Filho, S.P. ve Almeida Pinto (editör), L.A.Bentham, Chitosan Based Materials and its Applications, Bentham Science Publishers, (Volume 3), Sharjah, UAE.

Dubinin, M.M., Zawerina, E.D. ve Radushkevich, L.V., 1947. Zhur. Fiz. Khim., 21.

Dubinin, M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chem. Rev., 60, 235-266.

Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V., 1947. Proc. Acad. Sci., USSR, 55, 331.

Duderstadt, J.J. ve Hamilton L.J., 1976. Nuclear reactor analysis, Wiley, New York.

Edzwald, J.K. ve Haarhoff, J., 2011. Seawater pretreatment for reverse osmosis: chemistry, contaminants, and coagulation, Water Res., 45, 5428–5440.

Elgadir, M.A., Uddin M.S., Ferdosh S., Adam A., Chowdhury A.J. ve Sarker M.Z., 2015. Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review, J Food Drug Anal, 23, 619-629.

Freundlich, H. M. F., 1906. Z. Phys. Chem., 57, 385.

Gazi, M. ve Shahmohammadi, M. 2012. Removal of trace boron from aqueous solution using iminobis-(propylene glycol) modified chitosan beads, Reactive & Functional Polymers, 72, 680-686.

Guan, Z., Lv, J., Bai, P. ve Guo, X., 2016. Boron removal from aqueous solutions by adsorption, Desalination, 383, 29-37.

Güler, E., Kaya, C., Kabay, N. ve Arda, M. 2015. Boron removal from seawater: State-of-the-art review, Desalination, 356, 85-93.

Harish, Prashanth, K.V. ve Tharanathan, R.N., 2007. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview, Trends Food Sci Technol, 18, 117-131.

Harite, Ü., 2008. Pamukta bor toksisitesine dayanıklılık, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

Hilal, N., Kim, G.J. ve Somerfield, C., 2011. Boron removal from saline water: A comprehensive review, Desalination, 273, 1, 23–35.

Ho, Y.S., Chiang, C.C. ve Hsu, Y.C., 2001. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay, Separation Science Technology, 36, 2473-2488.

Holleman, A.F. ve Wiberg, E., 2001. Inorganic Chemistry, Academic Press, New York.

Inukai, Y., Tanaka, Y., Matsuda, T., Mihara, N., Yamada, K., Nambu, N., Itoh, O., Doi, T., Kaida, Y. ve Yasuda, S. 2004. Removal of boron(III) by N-methylglucamine-type cellulose derivatives with higher adsorption rate, Analytica Chimica Acta, 511, 261-265.

Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S-J., Oh, J., Ryu, J. Ve Yoon, Y., 2013. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, single/multiwalled carbon nanotubes, Separation and Purification Technology, 106, 63-71.

Kang, J., Liu, H., Zheng, Y-M., Qu, J. ve Chen, J.P. 2010. Systematic study of synergistic and Antagonistic effects on adsorption of tetracycline and cupper onto a chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, 344, 117-125.

Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Saglam, A, Iwanaga, T. ve Hirowatari, K., 2004. Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, React. Funct. Polym., 60, 163–170.

Kabay, N., Yilmaz, I., Bryjak, M. ve Yuksel, M., 2006. Removal of boron from aqueous solutions by hybrid ion exchange-membrane process, Desalination, 198, 158–165.

Kabay, N., Guler, E. ve Bryjak, M., 2010. Boron in seawater and methods for its separation - a review, Desalination, 261, 3, 212-217.

Karahan, S., 2004. Bor Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Kasaai, M.R., 2010. Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review, Carbohydr Polym, 79, 801-810.

Kluczka, J., Korolewicz, T., Zolotajkin, M. ve Adamek, J., 2015. Boron removal from water and wastewater using new polystyrene-based resin grafted with glycidol, Water Resources and Industry, 11, 46-57.

Kluczka, J., Gnus, M., Dudek, G. ve Turczyn, R., 2017. Removal of boron from aqueoussolution by composite chitosan beads, Separation Science and Technology, 52:9, 1559-1571.

Kumar, M.N.V.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications, Reactive & Functional Polymers, 46, 1–27.

Lagergren S. ve Svenska B.K., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe, Vaternskapsakad Handlingar, 24 (4), 1-39.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40,1361-1403.

Liu, H., Qing, B., Ye, X., Li, Q., Lee, K. ve Wu, Z., 2009. Boron adsorption by composite magnetic particles, Chemical Engineering Journal, 151, 235–240.

Liu, H., Ye, X., Li, Q., Kim, T., Qing., B., Guo, M., Ge, F., Wu, Z. ve Lee, K. (2009). Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 341, 118-126.

Loizou, E., Kanari, P.N., G. Kyriacou, G. ve Aletrari, M., 2010. Boron determination In the Multi element national water monitoring program: the absence of legal limits, J. Verbr. Lebensm, 5, 459–463.

Maity, J. ve Ray, S.K., 2014. Enhanced adsorption of methyl violet and congo red by using semi and full IPN of polymethacrylic acid and chitosan, Carbohydrate Polymers, 104, 8-16.

Marczenko, Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements, Second Edition, Eastern Press, Reading.

McLeod, K.W. ve Ciravolo, T.G., 1998. Boron tolerance and potential boron removal by bottomland tree seedlings, Wetlands 18, 3, 431–436.

Melnyk, L., Goncharuk, V., Butnyk, I. ve Tsapiuk, E., 2005. Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process, Desalination, 185, 147-157.

Melnyk, L.A., Butnyk, I.A. ve Goncharuk, V.V., 2008. Sorption–membrane removal of boron compounds from natural and waste waters: ecological and economic aspects, J. Water Chem. Technol, 30, 3, 167–179.

Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y. ve Nakano, Y. 2011. Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, Water Research, 45, 4028-4034.

Moura C.M., Moura J.M., Soares N.M. ve Pinto L.A., 2011. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm, Chem Eng Prog, 50, 351-355.

Murray, F.J., 1995. A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water, Regul. Toxicol. Pharmacol, 22, 221–230.

Nable, R.O., Banuelos, G.S. ve Paull, J.G., 1997. Boron toxicity, Plant and Soil, 193, 181–198.

Nadav, N., 1999. Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin, Desalination, 124, 131–135.

Nasef, M. M., Nallappan, M. ve Ujang, Z., 2014. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review, Reactive & Functional Polymers, 85, 54-68.

Özacar, M. ve Şengil, İ.A., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, J. Hazardous Materials, B98, 211-224.

Özdemir, M. ve Kıpçak, İ., 2003. Boron recovery from borax sludge, boron industrial waste, by solid-liquid extraction, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5256–5260.

Öztürk, N. ve Kavak, D., 2005. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, 127, 81-88.

Pavinatto, A., Fiamingo, A., Bukzem, A.L., de Souza e Silva, D., Martins dos Santos, D.M., Domiciano Senra, T.A., Facchinatto, W.M. ve Campana-Filho, S.P. 2017. Chemically Modified Chitosan Derivatives pp.107-132, in Dotto,G.L., Campana-Filho, S.P. ve Almeida Pinto (editör), L.A.Bentham, Chitosan Based Materials and its Applications, Bentham Science Publishers, (Volume 3), Sharjah, UAE.

Piccin J.S., Vieira M.L., Gonçalves J.O., Dotto G.L. ve Pinto L.A., 2009. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis, J Food Eng., 95, 16-20.

Pillai C.K., Paul W. ve Sharma C.P., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, Prog Polym Sci, 34, 641-678.

Reed, B. E. ve Matsumoto, M. R., 1993. Modelling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isoterm expressions, Separation Science and Technology, 28, 13-14, 179.

Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: properties and applications, Progress in Polymer Science, 31, 603–632.

Shibli, A. ve Srebnik, M., 2005. Contemporary aspects of boron: chemistry and biological applications, in: V.M. Dembitsky, H.A. Ali ve S. Morris (Eds.), Studies in Inorganic Chemistry, First edition, Elsevier, 551–598 (Chapter 9), Jerusalem, Israel.

Singh, T.S. ve Pant, K.K., 2004. Equilibrium kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on activated alumina, Separation and Purification Technology, 36, 139-147.

Sönmez, N.A., 2014. Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Spencer, R.R. ve Erdmann, D.E., 1979. Azomethine h colorimetric method for determining dissolved boron in water, Environmental Science & Technology, 13, 8, 954-956.

Su, C. ve Suarez, D.L., 1995. Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study, Environmental Science & Technology, 29, 302-311.

Şimşek, A., Korkmaz, D., Velioğlu, Y.S. ve Ataman, O.Y., 2003. Determination of boron in hazelnut (Corylus avellana L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry, Food Chemistry, 83, 293–296.

Tagliabue, M., Reverberi, A.P. ve Bagatin R., 2014. Boron removal from water: needs, challenges and perspectives, Journal of Cleaner Production, 77, 56-64.

Tang, Y. P., Luo, L., Thong, Z. ve Chung, T. S., 2017. Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal, Journal of Membrane Science, 541, 434-446.

Thakur V.K. ve Thakur M.K., 2014. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: A review. ACS Sustain Chem & Eng, 2, 2637-2652.

Thakur, N., Kumar, S. A., Shinde, R. N., Pandey, A. K., Kumar, S. D. ve Reddy, A. V. R. 2013. Extractive fixed-site polymer sorbent for selective boron removal from natural water, Journal of Hazardous Materials, 260, 1023-1031.

Thomas, S.M., Koshy, R.R., Mary, S.K., Thomas, S. ve Pothan L.A., 2019. Starch, chitin and chitosan based composites and nanocomposites, Series editor Patrick Navard, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland.

Tu, K.L., Ngheim, L.D. ve Chivas, A.R., 2010. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination, Separation and Purification Technology, 75, 87–101.

Ünlü, N. ve Ersöz, M., 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 136, 272-280.

Ünlü, N. ve Ersöz, M., 2007. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin, Separation and Purification Technology, 52, 461-469.

Wang, B., Guo, X. ve Bai, P., 2014a. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 444, 338-344.

Wang, B., Lin, H., Guo,X. ve Bai, P., 2014b. Boron removal using chelating resins with pyrocatechol functional groups, Desalination, 347, 138-143.

Weber W.J. ve Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 2, 31-59.

Wei, Y., Zheng, Y. ve Chen, J. P., 2011a. Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal, Water Research, 45, 2297-2305.

Wei, Y., Zheng, Y. ve Chen, J.P., 2011b. Functionalization of regenerated cellulose membrane via surface initiated atom transfer radical polymerization for boron removal from aqueous solution, Langmiur, 27, 6018-6025.

Wolska, J. ve Bryjak, M., 2013. Methods for boron removal from aqueous solutions, Desalination, 310, 18-24.

Wyness, A.J., Parkman, R.H. ve Neal, C., 2003. A summary of boron surface water quality data throughout the european union, The Science of the Total Environment, 314 - 316, 255 – 269.

Xu, Y., ve Jiang, J.Q., 2008. Technologies for boron removal, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 16-24.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Dilber KEYİS

Adres : Paşacık Mah. 6601 Sok. No:1 A/4

E-posta adresi : dbaran01@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Bölümü, 1995-1999.

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2018-