



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜBSTİTÜE EDİLMİŞ KİTOSANLARIN METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nuray BIYIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜBSTİTÜE EDİLMİŞ KİTOSANLARIN METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nuray BIYIK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

2013, 68 Sayfa

Jüri
Danışmanın Doç.Dr. Gülşin ARSLAN
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Yard.Doç.Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada, kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların sulu çözeltilerden metal uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kitosandan çıkılarak çaprazbağlı kitosan literatürlere uygun bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen çaprazbağlı kitosan ECH ile reaksiyonu sonucu CCTS-ECH elde edilmiştir. CCTS-ECH bileşiği ile sentezlenen Schiff bazlarının (N,N'-bis(2,5-dihidroksi-benziliden)-1,5diaminonaftalin: DHDN, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenilmetan: DHDPM, N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan: DHSalen ve N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanamin: DHSalomphen) uygun şartlardaki reaksiyonları sonucu ligandlar sentezlenmiştir. Literatürlerde rastlanılmayan bu ligandlar, benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların metal konsantrasyondaki performansları karşılaştırılacaktır. Batch metoduna göre yapılacak bu çalışmada metal iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması araştırılacaktır. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlara ait adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç metal iyonu konsantrasyonları, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri araştırılacaktır.

Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) metal-sorpsiyon işlemlerinde denge sorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermleri kullanılarak çizilmiş ve bu izotermlerden adsorpsiyon parametreleri (k, n, Q_0 ve b) hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Schiff baz, Metal adsorption

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATE THE ADSORPTION PROPERTIES OF METAL BY SUBSTITUTED CHITOSAN

Nuray BIYIK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2013, 68 Pages

Jury
Advisor Assoc.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Asst.Prof.Dr. Nuriye KOÇAK

This study aims to utilize chitosan and its substituted derivative as an adsorbent to remove metal ions from its aqueous solutions. Crosslinked chitosan was obtained in a manner consistent with the literature. By reacting crosslinked chitosan with ECH, CCTS-ECH was synthesized. Ligands were synthesized by reacting CCTS-ECH with synthesized Schiff bases (N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,5-diaminonaftalane: DHDN, N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzilydene)-4,4'-diaminodiphenylmetane: DHDPM, N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoetan: DHSalen ve N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzilydene)-1,3'-phenylenedimetanamine: DHSalomphen) under certain conditions. These ligands, which are not observed in the literature, were first synthesized following similar procedures in the literature. The metal ion adsorption capacities of chitosan and substituted chitosan were compared. Removal of metal ions from its aqueous solutions was investigated under different experimental conditions in a batch system. The effects of initial metal ion concentration, pH, adsorption time and adsorbent dosage on the metal ion adsorption capacity of chitosan and substituted chitosan were investigated.

The isotherm curves of equilibrium sorption of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Cr(VI) metal-sorption process are drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms, and the adsorption parameters (k, n, Q_0 ve b) were calculated from the isotherms.

Keywords: Chitosan, Schiff base, Metal adsorption

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans tezimdeki sübstitüe kitosanları sentezleyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Anabilim dalı Öğretim Üyesi Yard.Doç.Dr. Nuriye KOÇAK ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yard.Doç.Dr. Mustafa ŞAHİN'e, metal ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Doktora Öğrencisi İsmail KIRDI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP); 12201057 nolu proje ile desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım boyunca da yanımda olan, desteğini hep hissettiğim değerli eşim Muzaffer BIYIK'a ve biricik oğlum Emre'ye teşekkür ederim.

Nuray BIYIK
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ---------- **iii**

ABSTRACT ---------- **iv**

ÖNSÖZ ---------- **v**

İÇİNDEKİLER ---------- **vi**

SİMGELER ---------- **viii**

KISALTMALAR ---------- **ix**

1. GİRİŞ ---------- **1**

1. 1. Kitin ve Kitosan 2
1.1.2. Kitinin eldesi 5
1.1.3. Kitin özellikleri 5
1.1.4. Çaprazbağlı kitosan 6
1.2. Adsorpsiyon 8
1.2.1. Adsorpsiyon teorisi 9
1.2.2. Adsorpsiyonun mekanizması 12
1.2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 13
1.2.4. Adsorplama prosesine etki eden faktörler 15
1.2.5. Adsorpsiyon izotermleri 16

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI ---------- **21**

3. MATERYAL VE YÖNTEM ---------- **28**

3.1. Kullanılan Cihazlar 28
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
3.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması 30
3.4. Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi 30
3.5. Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri 31
3.5.1. Adsorban madde miktarı 32
3.5.2. Temas süresi 32
3.5.3. pH'nın etkisi 32
3.5.4. Konsantrasyon etkisi 33
3.6. Atık su numunesine uygulanabilirliği 33

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ---------- **34**

4.1. Metal İyonunun Sorpsiyonu 34
4.1.1. Sorpsiyona adsorban madde miktarının etkisi 34
4.1.2. Adsorpsiyona temas süresinin etkisi 37
4.1.3. pH'nın etkisi 40
4.1.4. Konsantrasyon etkisi 44

4.2. Atık su numunesine uygulanabilirliği.....51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER---------- 52

5.1. Sonuçlar 52
5.2. Öneriler 53

KAYNAKLAR ---------- 55

ÖZGEÇMİŞ---------- 58

SİMGELER

R^2: Korelasyon katsayısı,

T: Sıcaklık, K

V: Sulu fazın hacmi,

W: Kuru adsorbanın ağırlığı,

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

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

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

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

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

***m*:** Sorbentin miktarı (g),

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

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

K_c : Denge sabiti,

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

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi,

E_a : Aktivasyon enerjisi,

ΔH : Entalpi değişimi,

ΔS : Entropi değişimi,

CTS : Kitosan,

CCTS : Çapraz bağlı kitosan,

CCTS-ECH : Çaprazbağlı kitosanın epiklorhidrin bağlanmış bileşiği,

DHDN : CCTS-ECH - N,N'-bis(2,5-dihidroksi-benziliden)-1,5diaminonaftalin,

DHDPM : CCTS-ECH - N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-4,4'-diaminobifenilmetan,

DHSalen : CCTS-ECH - N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoetan,

DHSalomphen: CCTS-ECH - N,N'-bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,3-fenilendimetanamin.

1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan ağır metaller, toksik etki ve canlı organizmaya girişiyle sağlığı tehlikeye sokan bir etkisi olmaktadır. Endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimin de iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ters osmoz, oksidasyon, ultrafiltrasyon gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında en yaygın olarak kullanılanlar iyon değişimi ve kimyasal çöktürmedir. Kimyasal çöktürmeye nazaran iyon değiştirme metal geri kazanımı, yüksek giderme verimi ve az çamur oluşumu gibi avantajlara sahiptir. Ancak iyon değiştirme prosesinde kullanılan reçineler yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Son zamanlarda su ve atık sulardan ağır metal gideriminde düşük maliyetli, doğal maddeler ile adsorpsiyon çalışmaları hız kazanmıştır. Adsorban madde olarak aktif karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar, saman, talaş, killer, çeşitli bitki türleri, zeolitler gibi birçok madde kullanılmıştır.

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

Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır. Ağır metal iyonları genellikle endüstriyel ortamdan uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan reçine polistiren temelli sülfonik asit reçinesidir. Bu reçinelerin sodyum tuzu, evlerde ve endüstriyel su yumuşatma sistemlerinde demir, mangan, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların uzaklaştırılmasında kullanılır. Sülfonik asit reçinesi katyonların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, farklı metal katyonları için seçici değildir. Bu yüzden bu reçine, metal iyonları içeren bir karışımdan seçici olarak bir metalin ayrılmasında kullanılamaz. Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon

adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesini başlıca sebebidir.
Kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir;

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

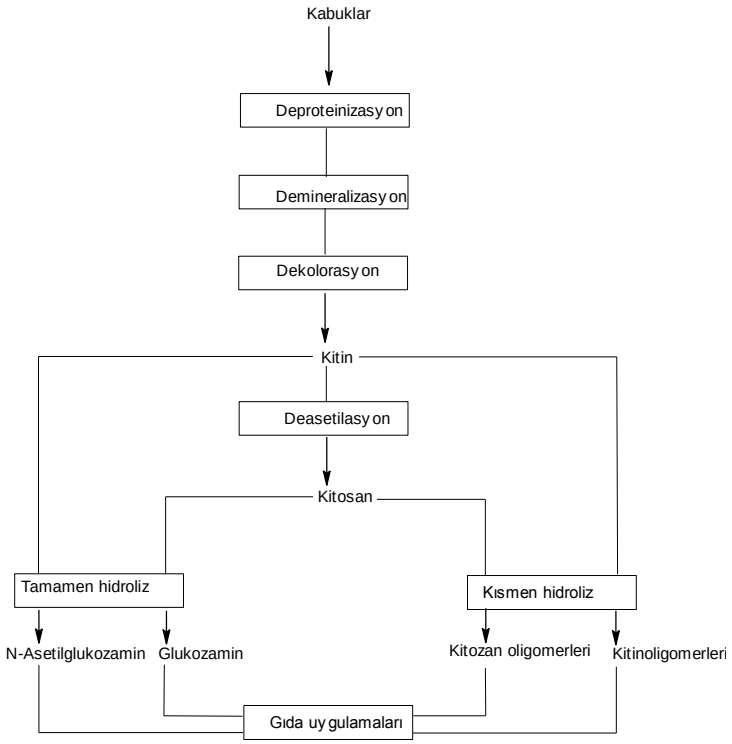
Bazı çalışmalarda kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin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

1. 1. Kitin ve Kitosan

Kitin, selüloza benzeyen ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimerdir (poli-(164)-N-asetil-D-glukozamin) (Shahidi ve ark., 1999). Omurgasız hayvanların dış kabukları, kabuklu hayvanlar, böcekler, maya ve mantarların hücre duvarları kitinin temel kaynağıdır. Kitin çoğunlukla kabuklu deniz ürünlerinden, bir kısmı da böceklerin iskeletlerinden ve mantarların hücre duvarlarından elde edilir (Koçak, 2007).

Kitin, çesitli alanlarda yüksek kullanım potansiyeline sahip yeni bir fonksiyonel materyaldir. Günümüzdeki araştırmalar ve mevcut ürünlere dayanarak, bu alanda bazı yeni ve gelecek vadeden yaklaşımlar kapsamlı bir şekilde tartışılmaktadır. Kitin başlıca karides kabuklarından elde edilmekte ve deasetilasyonu sonucu başlıca türevi olan kitosan elde edilmektedir. Kitosanın kitine kıyasla ilgi çekici materyal olma özelliği ticari olarak elde edilebilirliği ve birçok formda kullanılabilirliğidir. Kitosanın uygulama alanları, eczacılık, medikal, atık su arıtma, biyoteknoloji, kozmetik, gıda, tekstil ve ziraat seklinde sıralanmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009). Farklı deasetilasyon derecesinde, farklı polimerizasyonda ve farklı molekül ağırlığında olan kitin, kitosan ve bunların oligomerleri kimyasal ve enzimatik olarak iki metotla, derişik

HCl kullanılarakta üç yolla üretilir (Jeon ve ark., 2000). Aynı zamanda kitin, kitosan ve oligomerleri mikrobiyolojik ve mantarlarla enzimatik yolla hazırlanır. Kitinaz ve kitosanaz gibi bazı enzimler kitin ve kitosanın bozunmasına yol açar. Kitin, kitosan ve oligomerleri tıpta yara iyileştirmede, diet ürünlerinde, kolestrol düşürücü olarak, antitümör, antiülser aracı olarak ve bacak, diş, kol gibi vücut parçalarında doku parçası olarak kullanılır. Deniz ürünleri ve meyveler gibi yiyeceklerin korunmasında, asitliğin ayarlanmasında ve antibakteriyal ve antifungal araç olarak ta kullanılırlar (Shahidi ve ark., 1999).

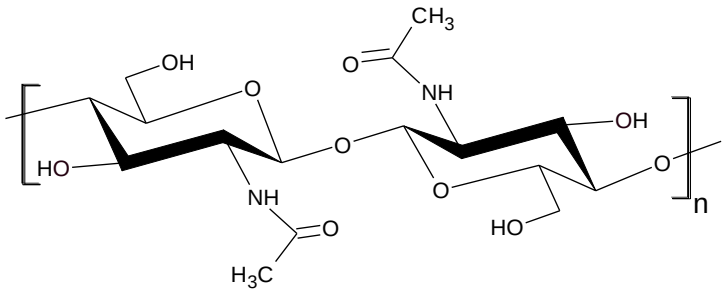


Şekil 1.1. Kabuk artıklarından kitin, kitosan ve onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi (Shahidi ve ark., 1999; Koçak, 2007).

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi kabuklu artıklarından kitinin izolasyonu üç basamaktan oluşmaktadır.

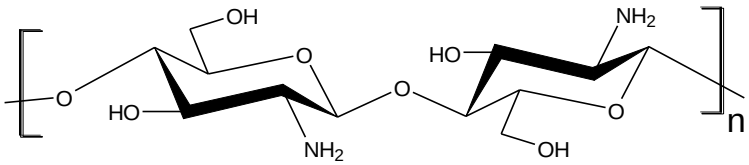
1. Protein ayrımı: Deproteinizasyon
2. Kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ayrımı: Demineralizasyon
3. Renk ayrımı: Dekolorasyon (Shahidi ve ark.,1999; Koçak, 2007).

Bir biyopolimer olan kitin, esas olarak poli-[b-(1,4)-2-asetamid-2-deoksi-b-D-glukopiranoz] yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi-b-glukopiranoz monomerlerini de içermektedir. Kitinin yapısı görülmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kitin yapısı

Kitosan bir poli[β-(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz] dur ve ideal yapısı Şekil 1.3'de görülmektedir. Bu yüzden kitin ve kitosan terimleri N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin birimlerinin tekrarlandığı bir kopolimer olarak tanımlanır.



Şekil 1.3. Kitosanın yapısı

Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda, ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid ($-NHCOCH_3$), kitosanda ise amin ($-NH_2$) grubu bulunmaktadır (Shahidi ve ark.,1999; Cho ve ark., 1999; Pinelli ve ark., 1998; Koçak, 2007; Demir ve Seventekin, 2009). Kitin ve kitosanın fizikokimyasal karakterleri kabuklu türleri ve hazırlama metodları ile farklılık göstermektedir. Bu ürünlerin spesifik karakterleri; moleküler ağırlığı, asitlendirme derecesi ve işleme koşulları ile değişmektedir (Cho ve ark.,1999; Demir ve Seventekin, 2009).

Kitosan, primer, düzensiz yapı, kristal ve yarı kristal gibi farklı şekillerde bulunur. Farklı sebepler için özellikle çevre kirliliği problemlerinde kitin ve kitosan çok ilgi çekici olmuştur (Sorlier ve ark., 2001). Tek tip yapılarından dolayı bu polimerler, biyolojik bozunabilirlik, biyolojik fonksiyonelleşmek, biyolojik yenilenebilirlik gibi yüksek biyolojik ve mekanik özelliklere sahiplerdir (Hirano ve ark., 2000). Kitin gibi

kitosanın çözünürlüğü ve kullanılabilirliği de sınırlıdır. Etanolde az miktarda şişen ve diğer çözücülerde çözünmeyen kitosanın seyreltik asit çözeltisinde çözünmesi önemli bir avantajıdır. Asit çözeltileri filmlere ve fiberlere dönüşebilir ya da bazik çözelti içerisine püskürtülerek boncuklar şeklinde çöktürülebilir. Bu yüzden oluşan kataliz parçacıkları, katalitik filmler, katalitik membranlar ve kaplanmış reaktör duvarları, diğer katalizörlere göre kitosanda daha uygundur (Koçak, 2007).

1.1.2. Kitinin eldesi

Genel olarak bakıldığında, yengeç, istakoz ve karides gibi deniz hayvanlarının kabuk kısmı % 30-40 protein, % 30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat ile % 20-30 kitinden olusmaktadır. Deniz hayvanlarının kabuk artıklarından bir asit fermentasyon tekniği kullanılarak stabilize edilip gerçekleştirilen enzimatik hidrolizin protein, kitin, astaksanthin gibi faydalı ürünleri ayırmak ve izole etmek için bir tür mekanizma geliştirdikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, laktik asit fermentasyonu kullanılarak da gerçekleştirilen kitin eldesi işlemi pahalı ve çevresel açıdan uygun olmayan kimyasal işleme alternatif metod olarak düşünülebilmektedir (Çaklı ve Kılınç, 2004; Demir ve Seventekin, 2009; Shahidi ve Synowiecki, 1991; Ke ve Gengia, 1997; Fernandez-Kim, 2004).

Karides artıklarından kitin ve protein hidrolizatı üretiminde *Lactobacillus* fermentasyonunu proteazların üretimi ve pH'ın düşmesinin sağlanması olduğu belirtilmiştir. *Lactobacillus plantarum* varlığında karides artıklarından fermentasyon yoluyla laktik asit üretilmektedir. Laktik asit glikozun yıkımı ile pH'ı düşürerek bozulma yapan mikroorganizmaların gelişimini engellemektedir. Kitin fraksiyonunda kalsiyum karbonat bileşiği ile laktik asit reaksiyona girmekte ve kalsiyum laktat oluşmaktadır. Bu yıkamayla uzaklaştırılabilmektedir. Sonuçta temiz kitin ve çözülebilir peptid ve aminoasitlerce zengin sıvı elde edilir (Çaklı ve Kılınç, 2004; Koçak, 2007).

1.1.3. Kitin özellikleri

Selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, ağar, ağaroz gibi doğadaki polisakkaritlerin çoğu nötr ya da asidiktir, ancak kitin ve kitosan baziktir. Kitinin ve

kitozonun polioksituz oluşturma, film oluşturabilme, metal iyonlarını şelatlama ve optik yapısal karakteristikleri gibi kendine has özellikleri vardır.

Selüloz gibi kitin de doğada bulunan yapısal bir polisakkarit olarak görev yapar, ancak özellikleriyle selülozdan ayrılır. Kitin oldukça hidrofobiktir ve suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünmez. Mineral asitlerin seyreltik çözeltileriyle konjuge olan hekzafloroizopropanolde, hekzaflorasetonda ve kloroalkollerde ve % 5 lityum klorür içeren dimetilasetamidte çözünür. Kitinin deasetillenmiş ürünü kitosan ise asetik asit, formik asit gibi seyreltik asitlerde çözünür.

Kitindeki azot miktarı deasetilleme seviyesine bağlı olarak % 5 ile % 8 arasında değişir, kitosandaki azot ise çoğunlukla primer alifatik amino gruplar şeklindedir. Bu sebeple kitosan, aminlere has reaksiyonlar verir ve bunların en önemlileri N-açilasyon ve Schiff bazı reaksiyonudur. Asit anhidritleri ile ya da açil halidlerle N-açilasyon, kitosan azotunda amido grupları oluşturur. Asetik anhidrit tamamen asetillenmiş kitin meydana getirir. Propiyonilin üstündeki lineer alifatik N-açil grupları, hidroksil gruplarının hızlıca asetillenmesine imkan verirler. Yüksek benzoilli kitin; benzil alkolde, dimetilsülfoksitte, formik asitte ve dikloroasetik asitte çözünür. N-heksaoil, N-dekanoil, ve N-dodekanoil türevleri metansülfonik asitte elde edilebilirler (Fernandez-Kim, 2004; Koçak, 2007).

Kitosan serbest amin gruplarının protonlanmasından dolayı seyreltik CH_3COOH, HCl, HBr, HI, HNO_3 ve'te çözünür. Bu yüzden kitosan yiyecek endüstrisinde güvenle kullanılır. Kitosanın çözünürlük özellikleri N-asetilasyon derecesi, asetil gruplarının dağılımı, pH ve iyonik gücü ile ilişkilidir. Kitosandaki amin grubunun pKa değeri 6.2 ile 7.0 arasındadır (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005).

1.1.4. Çaprazbağlı kitosan

Kitosanın kimyasal modifikasyonu iki amaç için yapılabilir: (a) Asidik çözeltilerde metal absorpsiyonu veya metal desorpsiyonu gerçekleştirildiği zaman polimerin çözünmesini engellemek, ya da (b) metal absorpsiyon özelliklerini artırmaktır (absorpsiyon kapasitesinin artması veya absorpsiyon seçiciliğinin artması).

Çaprazbağlama işlemi kitosanın glutaraldehit, 1,1,3,3-tetrametoksipropan, oksitlenmiş β-siklodekstrin (β-siklodekstrin polialdehit), etilenglikoldiglisidileter, epiklorhidrin, gliserolpoliglisidileter veya hekzametilendiizosiyanat gibi farklı

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

Çaprazbağlanma reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çaprazbağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çaprazbağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çaprazbağlanma reaksiyonu o kadar hızlı olur. Çaprazbağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir (Gonçalvez, 2005).

Tablo 1.1. Kitosan ve bileşiklerinin uygulama alanları (Majeti ve Kumar, 2000; Koçak, 2007)

Kitosanın Kullanım	**Alanları**
Atık Su Uygulamaları	Metal İyonlarının Uzaklaştırılması, Flocculant/Çöktürücü, Protein, Boya, Amino Asit
Yiyecek Endüstrisi	Boyaların ve süspansiyondaki katı maddelerin ,vb. uzaklaştırılması, Koruyucu, Renk sabitliği, Hayvan katkısı
Medikal	Bandaj, Kan kolesterol kontrolü, Cilt yanıkları, Kontak Lensler
Tarım	Tohum Kaplama, Gübre, Kontrollü ağrokimyasal salınım
Kozmetik	Nemlendirici, Yüz, El ve Vücut Kremleri, Banyo losyonu
Biyoteknoloji	Enzim immobilizasyonu, Protein ayrıştırıcı, Hücre yenileyici, Kromatografi, Hücre İmmobilizasyonu
Kağıt Hamuru ve Kağıt	Yüzey İyileştirici, Fotoğraf Kağıdı
Membran	Seçicilik Kontrolü, Ters Ozmoz

1.2. Adsorpsiyon

Bir sulu fazın temasta bulunduğu çözeltiden gerek kendisine ait ve gerekse yabancı olan iyonları bağlamasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işlemi için en uygun maddeler, gözenekli yapıya sahip yani yüzeyi çok büyük olan maddelerdir. Odun kömürü, silika jel ve alümina en etkin adsorpsiyon araçlarıdır. Sabit basınç altında tutulan bir gaz veya buhar ısıtılarak yüzeyi temizlenmiş bir katı ile temas ettirilirse, gaz veya buharın hacminin küçüldüğü görülür. Eğer aynı işlem sabit hacim altında yapılırsa gaz veya buharın basıncının düştüğü gözlenir. Öyleyse gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu tutulma iki türlü olasıdır. Birincisi gaz veya buhar moleküllerinin katı içinde homojen olarak çözünmesi, ikincisi ise katı yüzeyinde tutunmasıdır. Birinci olguya absorpsiyon, ikinciye ise adsorpsiyon adı verilir. Her iki olguda birlikte varsa sorpsiyon deyimi kullanılır. 3 tür adsorpsiyon vardır: Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

1.2.1. Adsorpsiyon teorisi

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir.

Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır

Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde, hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der

Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek moleküllü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok moleküllü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir ve genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

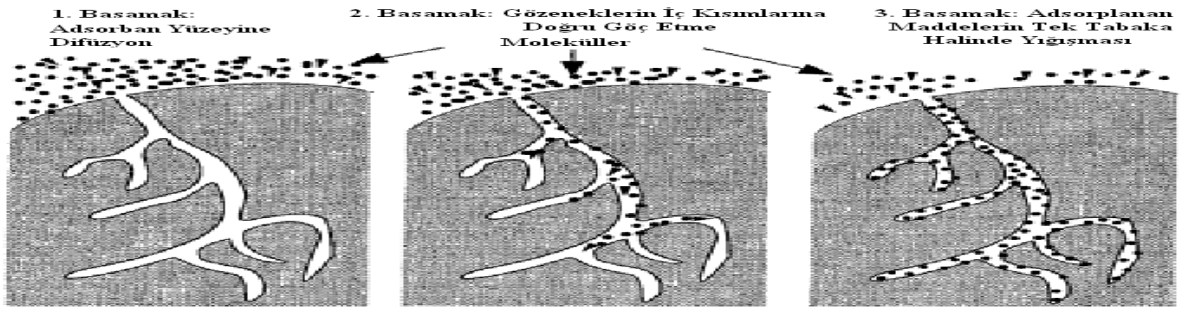
Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olan adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğu zaman meydana gelir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerinde adsorpsiyonunda durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği

olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle **gözenek** adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara **mikro-gözenek**, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara **mezo-gözenek**, 50 nm den büyük olanlara ise **makro-gözenek** adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **özgül gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise **özgül yüzey alanı** denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir. Bir katının adsorplama gücü, o katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Gezici, 2004).



Şekil 1.4. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorplanan maddelerin adsorban katının gözeneklerinde ilerlemesi

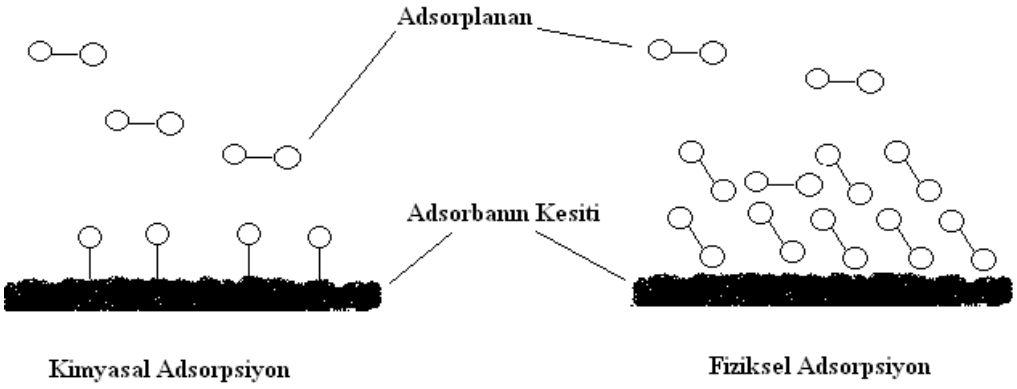
1.2.2. Adsorpsiyonun mekanizması

Adsorpsiyon işlemi "fiziksel" ve "kimyasal" olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Mekanizma, adsorbana ve adsorplanana göre değişebilir.

Adsorplanacak türler, moleküller arası etkileşmeler ile katı faza doğru çekilerek katının yüzeylerine tutunmaya başlarlar. Bir süre sonra dinamik denge oluşur ve birim zamanda yüzeye tutunan türler ile yüzeyi terk eden türlerin sayısı eşitlenir: Yeni rejenere edilmiş bir adsorbanın yüzeyinde başlangıçta hiç adsorplanan madde yoktur ve gaz moleküllerinin akış yönü bu taze yüzeye doğrudur. Dengede, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı eşittir. Adsorban tarafından tutulan gaz moleküllerinin miktarı sıcaklığa ve söz konusu gazların konsantrasyonuna (daha doğrusu kısmi basıncına) bağlıdır (Gezici, 2004).

Fiziksel Adsorpsiyon: Moleküllerin London Kuvvetleri ile katı yüzeyine bağlandığı adsorpsiyon türüdür. Bu etkileşmeler moleküller arası olup, molekülleri bir sıvı yüzeyine bağlayan kuvvetler ile aynıdır. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı büyüklük olarak gizli ısı ile kıyaslanabilecek seviyededir (10 – 70 kJ/mol). Katı yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış türler, yüzeyden ısı ile kolayca uzaklaştırılabilirler yani; işlem tersinirdir. Sıcaklığın artması adsorpsiyon veriminde ve kapasitesinde düşüşe neden olur. Hava kirliliğinin kontrol edildiği işlemlerin hemen hepsinde fiziksel adsorpsiyondan faydalanılır.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile adsorban arasında kovalent veya iyonik bağların meydana geldiği adsorpsiyon türüdür. Bu bağlanma, adsorplanan maddenin kimyasal yapısında değişime yol açtığından, tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak; oksijen gazının karbon yüzeyine adsorbe olmasıyla karbondioksit gazının açığa çıkması verilebilir. Kimyasal adsorpsiyondaki bağların kuvveti, fiziksel adsorpsiyondaki ile kıyaslanamayacak kadar büyüktür. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonda daha fazla ısı salınır. Birçok uygulamada, adsorplanan maddeler arasından birinin seçimli olarak adsorban ile reaksiyona girmesini kolaylaştırmak için, adsorbana özel maddeler emdirilir**.**



Şekil 1.5. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon

Bir adsorbanın adsorplama kapasitesini etkileyen parametreler şunlardır:

- Yüzey alanı
- Gözenek Boyutu
- Polaritesi

Adsorban maddelerin tanecik boyutları genellikle 1 mm civarındadır. Tanecik boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artar. Bir küreciğin yüzey alanı, kendisiyle aynı boyuttaki adsorban bir taneciğin yüzey alanından çok çok küçüktür. Buradan şunu çıkarmak mümkündür; adsorpsiyon işlemi büyük oranda gözeneklerin iç yüzeylerinde gerçekleşmektedir (Gezici, 2004).

1.2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

✓ Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılabilir.

✓ Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

✓ Fiziksel adsorpsiyonda adsorplayıcı - adsorplanan ikilisinin türü önemli değildir, ama kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı - adsorplanan arasında kimyasal bir ilgi olmalıdır.

✓ Fiziksel adsorpsiyon hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisi belirler.

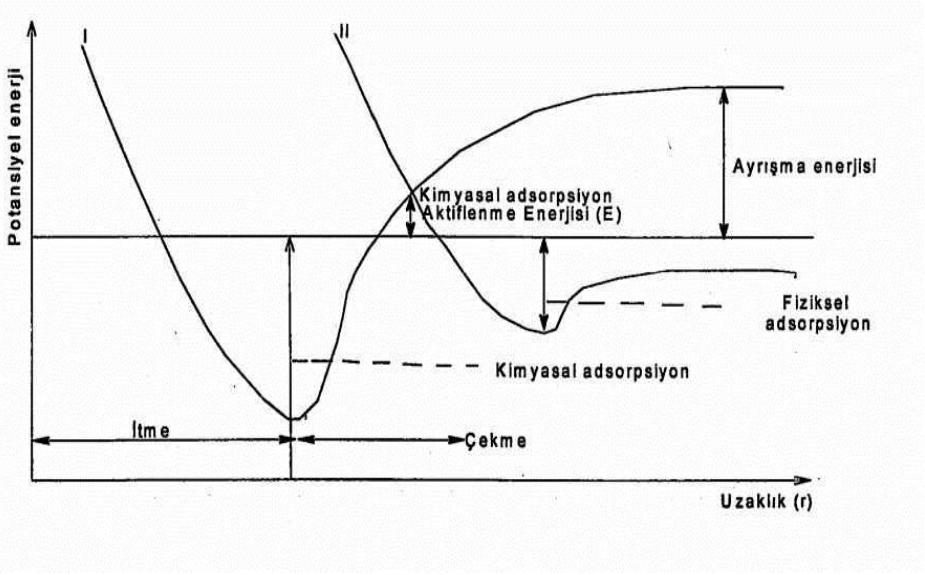
✓ Sıcaklık artarsa fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

✓ Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek veya çok moleküllü olabilir.

✓ Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın

düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Bu kimyasal desorpsiyon daha zordur ve orada bir kimyasal ürün olabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark Şekil 6'da potansiyel enerji eğrisiyle gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Potansiyel Enerji Eğrileri

Şekil 1.6'da adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I- eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II- eğrisi de fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir değişme olmadan geçebilir. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşı gelir. Her iki adsorpsiyon olayı gerçekleşiyorsa önce fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Burada su sonuç çıkarılabilir; gaz önce fiziksel olarak adsorplanıp, sonra da katı ile kimyasal bağ etkileşimine girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmenin en iyi yolu adsorplanan moleküllerinin IR spektrumunun incelenmesinden anlaşılabilir. Gazın fiziksel adsorpsiyona uğradığı bir sıvı çözeltisindeki IR spektrumu ile, katı yüzeyinde adsorpsiyonu sonucunda verdiği IR spektrumları karsılaştırılır. λ'da değişiklik yoksa fiziksel adsorpsiyon, başka dalga boyunda pik varsa kimyasal adsorpsiyondur.

İyonik Adsorpsiyon: Adsorban ile adsorblanan yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır, iyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine

sahip olan adsorblanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorbsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorbsiyon işlemini tek bir adsorbsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. (Zhou, 1995; Sarıkaya, 1997).

1.2.4. Adsorplama prosesine etki eden faktörler

1.2.4.1. Yüzey alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbanın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı, katı maddenin porozitesine bağlı olarak artar. Yüzey alanının partikül şekline göre aktif alan değişmektedir. Örnek olarak 1 m^3 küresel materyal, 4, 8 m^2 aktif alana sahip olmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak, eğer cm^3'lük materyal 0,1 cm boyutundaki küçük parçalara ayrılırsa 600 cm^2, 0,001 cm'lik parçalara ayrılırsa 600 m^2'lik yüzey alanına sahip olacaktır.

1.2.4.2. Adsorplanan maddenin yapısı

Çözeltiden herhangi bir adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Adsorpsiyonla çözeltiden uzaklaştırılan çözünmüş maddenin kimyasal karakteri hakkında Lundelius (1920) kuralıyla önceden bilgi sahibi olabiliriz.

Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen-çözücü bağ kuvvetlerinin artması ile adsorplama derecesi düşer. Lundelius kuralına uyan ve sistemin birçok örneklerinde ifade edilebilen çeşitli açıklamalar vardır. Bu yüzden birçok adsorplama olaylarının yarı kantitatif durumlarında sadece Lundelius kuralı uygulanır.

1.2.4.3. pH

Adsorplanan çözeltinin pH'si, birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplama prosesi çözeltinin pH'si tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözeltinin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH çözeltide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

1.2.4.4. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama dereceleri artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Böylece sıcaklıktaki küçük değişiklikler önemli derecede adsorplama proses değişikliklerine sebep olmazlar. Adsorplama hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi (E_a) ile ifade edilir. Adsorpsiyon tipi, Arhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi ile belirlenmektedir. Bununla birlikte enerji parametreleri (E_a, ΔH ve ΔS), su ve atık su arıtma sistemlerindeki adsorplama prosesine etki eden ve göz önüne alınması gereken önemli parametrelerdir (Doyrum, 2005).

1.2.5. Adsorpsiyon izotermleri

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

1.2.5.1. Langmuir modeli

Langmuir izoterm modeli sınırlı sayıda benzer konumlara sahip bir yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu durum için geçerlidir. Langmuir modeli şu varsayımlar üzerine kurulmuştur.

- Adsorplanabilecek yüzey konumları sayısı sabittir,
- Adsorban yüzeyinde meydana gelen maksimum adsorpsiyon, tek tabakalı doygun bir adsorpsiyon tabakası ile temsil edilir,
- Adsorpsiyon serbest enerjisi sabittir ve adsorplanan yüzeyden bağımsızdır,
- Adsorban yüzeyine ait düzlemde adsorplanan maddenin göçmediği varsayılır,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır (Berkem, 1986; Reed, 1995).

Langmuir izoterm eşitliklerinin çıkarılması:

Yüzey koordinasyon reaksiyonu,

$$X + C_e \Leftrightarrow XC_e \qquad (1)$$

olsun. Burada C_e adsorplananın denge çözelti konsantrasyonu, X katı yüzeyindeki adsorpsiyon konumunu temsil etmektedir. Bu reaksiyonun kütle kanunu,

$$K_{ads} = [XC_e] / [X]\,[C_e] \qquad (2)$$

şeklinde yazılabilir. X için kütle denkliği,

$$Q^0 = X + XC_e \qquad (3)$$

şeklindedir. Yüzey konumlarının termodinamik aktivitelerinin, konsantrasyonlarıyla doğru orantılı olduğu ve adsorpsiyon yapan toplam yüzey konum sayısının sabit olduğu varsayılarak kütle kanunu ve kütle denkliği eşitlikleri birleştirilirse, Langmuir eşitliğini temsil eden bir eşitlik elde edilir,

$$q = Q^0 K_{ads} C_e / 1 + K_{ads} C_e \qquad (4)$$

Burada Q^0 katı yüzeyde toplanan $[XC_e]$ miktarıdır. q daha çok yüzey konsantrasyonu veya yüzey yoğunluğu olarak nitelenir. Q^0 tek tabakayla kaplanmış yüzeyin maksimum yüzey yoğunluğunu temsil eder.

Langmuir izotermleri adsorpsiyonun serbest enerjisini yüzeyin kaplanmasından bağımsız kabul eder. Yüzeyin doygunluğu ($q = Q^0$) yüksek C_e değerlerinde gerçekleşir. Doygunluk halinin sağlandığı C_e değerinden daha düşük C_e değerlerinde

konsantrasyonla doğrusallık gösteren bir adsorpsiyon gözlenir (JAIN ve Sharma, 2002) ve (4) eşitliğinin doğrusallaştırılmış formu,

$$C_e/q = 1/K_{ads}Q^0 + C/Q^0 \quad (5)$$

şeklindedir. Buradan grafiksel olarak K_{ads} ve Q^0 değerleri bulunabilir.

Langmuir izotermine ait eşitliğin Lineer formu,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^o} + \frac{1}{b.Q^o.C_e} \quad (6)$$

şeklinde de düzenlenebilir. Burada,

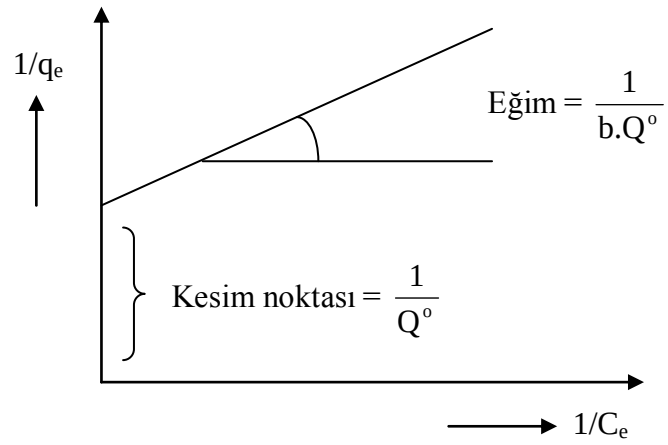
q_e : Denge anında adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

Q^o : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

Bu denkleme göre $1/q_e$'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun kesim noktasından $1/Q^o$ değeri, eğiminde de $1/b.Q^o$ değerleri elde edilebilir. Buradanda Q^o ve b değerleri kolaylıkla hesap edilebilir. Langmuir izotermine ait grafiksel gösterim aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (BERKEM, 1986).



Langmuir izotermlerinin başlıca karakteristikleri denge parametresi olarak anılan ve birimsiz bir sabit olan r sabiti ile verilir. Ayrıca r değerleri adsorpsiyonun etkinliğinin de bir ölçüsüdür. Bu sabit değer aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır,

$$r = 1/(1 + bC_0) \quad (7)$$

Burada b (L/mg) Langmuir sabiti, C_0 (mg/L) ise en yüksek metal başlangıç konsantrasyonudur. r değerleri adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Eğer r>1 ise adsorpsiyon izotermi uygun değildir. r=1 olduğunda doğrusallık vardır. 0< r <1 durumunda adsorpsiyon izotermi uygundur. r=0 olduğu durumda ise tersinmezlik durumundan bahsetmek mümkündür (Reed, 1995).

1.2.5.2. Freundlich modeli

Freundlich eşitliği izotermal adsorpsiyon için uygulanır. Bu eşitlik heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumudur. Langmuir eşitliğinde enerji terimi olan b Freundlich eşitliğinde (adsorpsiyon ısısındaki ani değişimler dolayısıyla) adsorplanmış yüzeyin (q_e), bir fonksiyonu olarak değişir. Freundlich izotermi orijinalinde temel bir eşitlik olarak türetilmiştir. Ancak daha sonra Freundlich eşitliğinin, adsorpsiyon enerji değeri ΔG ile $\Delta G + d\Delta G$ arasında değişen bir bağın oluşma ihtimali varsayımından hareketle de türetilebileceği gösterilmiştir. Bu ihtimal exp ($-\Delta G/RT$) ile doğru orantılıdır. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (8)$$

şeklindedir. Burada; q_e ve C Langmuir eşitliğindeki şekliyle tanımlı terimlerdir.

Freundlich denklemi ile deneysel veriler değerlendirilirken denklemin logaritmik formu kullanılır ve,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

şeklinde gösterilir. Burada

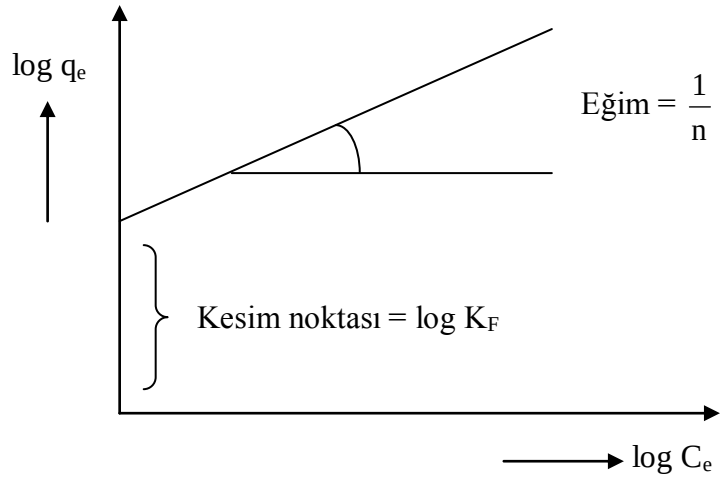
q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti.

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabittir.

Freundlich eşitliğinin bu şekli için log q_e'ye karşı log C_e grafiği çizildiğinde eğimi 1/n ve kesim noktası log K_F olan bir düzgün doğru elde edilir. Bu grafiğin temsili gösterimi aşağıdaki gibidir.



K_F değerleri aynı zamanda adsorpsiyon bağının kuvvetiyle ilişkilendirilebilecek bir sabittir. n değerleri ise bağ dağılımıyla ilgili bir sabittir.

n < 1 olduğunda bağ enerjisi yüzey yoğunluğuyla artar

n > 1 olduğunda bağ enerjileri yüzey yoğunluğuyla azalır.

n = 1 olduğunda bütün yüzey konumları birbirine denktir.

n = 1 olduğunda Q^o sonsuza giderken veya $b \ll 1$ iken Freundlich eşitliği matematiksel olarak Langmuir eşitliğine denktir.

n > 1 olma durumu en genel durumdur ve muhtemelen yüzey yoğunluğundaki artışla beraber adsorban - adsorplanan etkileşimindeki azalma durumunda gerçekleşir. Bu etkileşimdeki azalma katı yüzeyinde adsorplanan türler arasındaki istenmeyen etkileşimle oluşabilir. Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluk halini değil sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder. Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin göstergesidir. Freundlich izotermi sıklıkla deneysel verilerin belirli bir kısmını modellemek için kullanılır. Değişik pH ve iyonik şiddetlerdeki K_F ve n değerlerine genellikle karmaşık bir sistemin açıklanmasında ihtiyaç duyulur (Reed, 1995).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan klasik arıtma teknolojilerinin artan çıkış suyu kalitesi ihtiyacını karşılamadaki yetersizliği, yeni teknolojilerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Çevresel ortamdaki ağır metallerin canlı türler üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, özellikle çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir (Yıldız, 1995). Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının genel olarak iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toksitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (Akmil, 1999). Sularda ağır metal kirliliğinin azaltılması için kullanılan arıtma prosesleri, membran proseslerin yanı sıra, kimyasal çöktürme, elektrodepozisyon, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik metotlardır (Banerjee ve ark., 2003). Ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klasik arıtma tekniği, metal iyonunun kimyasal olarak çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Genellikle iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu vb. ikincil bir arıtma prosesine ihtiyaç duyan bu teknikte, kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp oluşan çamurun bertarafıda diğer bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (Akmil, 1999; Manahan, 2000). Ağır metal giderim tekniklerindeki temel kısıtlamalar, metal iyonlarının iz seviyelere düşürülmesindeki düşük verimlilik veya yüksek maliyet olmaktadır. Söz konusu arıtma alternatifleri içerisinde adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin düşük seviyelere kadar gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir proses olarak kullanılmaktadır (Banerjee ve ark., 2003; Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007; Arslan ve Pehlivan, 2008).

Endüstriyel atıksulardan ayrılması için alışılagelmiş metotlar özellikle metal konsantrasyonu düşük olduğu zaman etkisiz ya da maliyeti yüksek olabilir. Atıklardan metal iyonlarının geri kazanılması iyon değişim işlemleri kullanılarak yapılabilir. Kitin ve kitosan gibi biyopolimerler geçiş metal iyonlarının konsantrasyonunu düşürme kabiliyetine sahiptir. Bu biyopolimerler ekolojik açıdan güvenilirdir, ticari olarak elde edilebilir ve yapılarında hidroksil ve amin grupları gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Kitosan iyi adsorsiyon kapasitesine sahip olduğu için atıksuların işlemlerinde kullanılabilir. Japonya'da kitin ve kitosan amin grupları yoluyla metal iyonlarıyla

kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olduğu için suyun arıtılmasında kullanılmaktadır (Shahidi ve Abuzaytoun, 2005).

Kitosan zincirlerinde çok sayıda amin grupları vardır ve bu nedenle çoklu kompleksleri oluşturabilir. Yüksek pH'da (4'den büyük) renklendiricilerle ve ağır metallerle kompleks oluşturabilir. Bununla birlikte iyon değişimi, elektrostatik çekim ya da adsorpsiyon sebebiyle bir etkileşim olabilir. Yeni fonksiyonel gruplar aşılamanın birkaç nedeni vardır:

a) Absorpsiyon yerlerinin yoğunluğunu artırmak,

b) Metal absorpsiyonu için pH aralığını değiştirmek ve

c) Hedef metal için absorpsiyon seçiciliğini artırmak.

Kitosanın jel boncuk şeklinde olması durumunda, boncukların yüksek su içeriği absorpsiyon yerlerinin zayıf volumetrik yoğunluğuna neden olur ve yeni amin grupları aşılamak bu sakıncayı telafi edebilir: Poly(etilenimin) örneğin bağlayıcı/spacer ajan olarak glutaraldehit, hekzametilen diizosiyanat, epiklorhidrin kullanarak farklı prosesler vasıtasıyla kitosan üzerine başarıyla aşılanabilir. Genellikle, kitosan bileşiklerinin absorpsiyon davranışı ham kitosan gibi aynı eğilimi gösterir, bileşiklerin asit-baz özellikleri sadece metal absorpsiyonu için optimum pH aralığını değiştirebilir.

Kitosanın en önemli avantajlarından biri çok yönlülüğüdür. Madde çeşitli uygulama alanları için (atık su arıtımı, biyomedikal, tekstil vs.) toz, nanopartikül, jel boncuk, membran, sünger, petek, fiber veya içi boş fiber gibi farklı şekilde uygun duruma getirilmiş polimer formları hazırlayarak kolaylıkla modifiye edilebilir.

Bazı ikili fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar kalıp oluşumuyla veya baskı metoduyla metal absorpsiyon seçiciliğini artırmak için uygulanmaktadır. Hedef metal, kimyasal aşılama veya çaprazbağlama aşamasında oluşabilen kimyasal modifikasyondan önce prosesin (veya kitosan çözeltisi ile karışan) ilk kısmında adsorblanır. Son olarak, üçüncü aşamada hedef metal desorpsiyonla uzaklaştırılır. Hedef metalin (veya benzer iyonik çaptaki bir metal) ilk absorpsiyonu çaprazbağlama ajanının absorpsiyon yeri ile etkileşimini engeller ve sonraki absorpsiyon uygulamaları için hedef metali volumetrik alana uyan bir boşluk korur. Bu muamele kitosanın rodyum, bakır ve galyum için absorpsiyon kapasitesini arttırır (Guibal, 2004).

Kitosanın absorpsiyon özelliklerini etkileyen başlıca özellikler deasetilasyon derecesi, kristalliği ve molekül ağırlığıdır. Deasetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere girecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Kitosandaki amino

grupları kitindeki asetamido gruplarından daha çok reaktiftir (Monteiro ve Airoldi, 1999, Erosa ve ark., 2001)

Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonların sorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması metal anyonların elektrostatik çekiminden sorumludur. Dolayısıyla serbest amino gruplarının oranı önemli bir parametredir. Gerçekte, hem kitin hem de kitosan glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Genelde bu maddeleri sınıflandırmak için kabul edilen kriter polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür ve polimer asidik çözeltilerde çözündüğünde genellikle kitosan olarak adlandırılır, bu da % 60 dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine karşılık gelir. Deasetilasyon derecesinin belirlemek için çok farklı metotlar vardır; en yaygını IR spektroskopisi ve NMR analizidir.

Her zaman için ortamda bulunan serbest amino gruplarının tamamı metale tutunamayabilir, bu nedenle önemli olan serbest amino grubu sayısı değil metale tutunan serbest amino grubu sayısıdır. Bu aminlerin hidrojen bağları (molekül içi veya moleküller arası bağlar) ile ilişkilidir. Bundan başka, polimerin geriye kalan kristalliği absorpsiyon yerlerine erişmeyi kontrol edebilir. Kitinin kaynağı polimer zincirlerinin düzenini etkiler, kaynağına göre 3 farklı kitin tipi tanımlanmıştır: α-kitin (yengeç ve karides kabuklarında), β-kitin (mürekkep balığında) ve γ-kitin (kafadan bacaklılarda). Bunlar sırasıyla polimer zincirlerinin paralel, anti-paralel ve alternatif düzenlerine karşılık gelir. Ekstraksiyon veya polimerin çözünmesinden sonra, malzemenin kristalliği değişir ve kitin için farklı kristal türleri ortaya çıkar. Polimerin kristalliğindeki önemli değişiklikler kitosanın metal iyonlar veya asitler ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak gözlenir. Polimerin kristalliği, kristal bölgenin yüzey alanının spektrumunun toplam yüzey alanına oranını dikkate alarak X-ray difraksiyonu ile ölçülür. Polimerin kristalliğinin azalmasından dolayı, en uygun proses kitosanı asit çözeltilerinde çözerek ardındanda ya bir koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi (jel boncukların hazırlanması için) ile yada polimer çözeltisinin direkt freeze-drying yöntemi ile takip edilmesidir.

Kitosanın çözünürlüğü de önemli bir parametredir. Bu polimerin ağırlığı, polimerin çözünmesi için kullanılan asitin tipi ve konsantrasyonu ve polimer zincirlerini çaprazbağlayacak ve onun çözünürlüğünü azaltacak kitosan ile etkileşebilen çözeltideki metal iyonlarının varlığı tarafından kontrol edilebilir. Kitosan çoğu mineral ve organik asitlerde çözünür olmasına rağmen, sülfürik asit çözeltilerinde nispeten kararlıdır. Bu parametre deneysel modun dizaynı (ultrafiltrasyona karşı adsorpsiyon) için ve polimerin

kimyasal modifikasyonu için (bir çaprazbağlama muamelesi gerekebilir) dikkate alınmak zorundadır. Bu yük sorbentteki metal desorpsiyonu için oldukça önemli olabilir. Metal katyonların absorpsiyonu genellikle nötrale yakın pH da meydana gelir ve şelatlaşma ajanları kullanılmasına rağmen, desorpsiyon genellikle asidik çözeltilerle temas ettirilerek uygulanır.

Kitosan aracılığıyla metal iyonların sorpsiyonuyla ilgili çoğu şelatlaşma mekanizmalarının çalışılması bakır tutulması üzerine odaklanmaktadır. Tutma mekanizmasının yorumlanması için birkaç çelişkili hipotez önerilmektedir. Bunlar genellikle iki grupta sınıflandırılabilir:

a) Köprü modeli

b) Askı modeli.

Köprü modelinde, metal iyonlar molekül içi veya moleküller arası kompleksleşme yoluyla aynı zincirde veya farklı zincirdeki birkaç amin grubu ile bağlı olmasına karşılık olarak, askı modelinde, metal iyonu bir amin grubuna asılı şekilde bağlıdır. UV spektrofotometresi, IR spektrofotmetresi, Mossbauer spektometresi, elektrosprey kütle spektometresi, potansiyometri ve kalorimetrik titrasyon gibi birkaç teknik bu etkileşme mekanizmalarını incelemek için kullanılmaktadır.

Domard, kitosanın bakır ile yapısının pH = 6.1 in altında [Cu $NH_2(OH)_2$]' ye yakın kararlılıkta eşsiz bir kompleks oluşturduğuna dikkat çekmiştir. Bakırın koordinasyon alanını düşünerek, dördüncü yer ya bir su molekülü tarafından ya da C-3 pozisyonundaki bir OH grubu tarafından işgal edilebilir. Monterio ve Airoldi geçen zamanlarda kalometrik ölçümler ile bu hipotezi doğrulamıştır. Bakır üç oksijen atomuna ve bir azot atomuna kare düzlem veya tetrahedral geometri ile bağlanır (Guibal, 2004).

Bu çalışmaların pek çoğunda deney koşulları (pH, metal konsantrasyonu, metal/ligand oranı) değiştirildiği zaman absorpsiyon mekanizmalarında ve/veya polimerde adsorblanan metal türlerinde farklılıklar gözlenmiştir ve koordinasyon sayısının (ligand-metal molar oranı) pH = 5.3 de 1 den, pH = 5.8 de 2 ye değiştiği bulunmuştur (Rhazi ve ark.,2002). Polimerin konformasyonundaki (çözünmüş hal, katı hal, v.b.) değişiklik koordinasyon mekanizmasındaki değişikliğinin ve daha spesifik olarak bakır ve amin grupları arasında oluşan kompleks türündeki değişikliğin bir nedeni olabilir. Çok sayıda çalışma oligomerleri ve polimerleri kullanarak kitosan çözeltileri ile uygulanmıştır ve genellikle monomerin (glukozamin birimi) bakır ile kompleks yapmada çok etkili olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Etkili absorpsiyon için gerekli olan minimum polimerizasyon derecesinin değişmesine rağmen, oligomerlerin

daha etklili olduğu ispatlanmıştır. Yapılan araştırmalarda kitosan tetrasakkarit ile bakırın kuvvetli şelatlaştığını gözlenmesinin aksine polimerizasyon derecesi için eşik değerinin 6 olduğu bulunmuştur (Rhazi ve ark.,2002).

Kitosanın diğer metaller ile şelatlaşma mekanizmasının yorumlanması üzerine birkaç çalışma yayınlanmıştır. Kitosanın amin grupları ile uranil iyonları arasında 1:1 kompleksinin oluşumunu tanımlamıştır: elementel analizde 1'e yakın U/N (Uranil/Amin) oranı elde edilmiştir (Hirano ve ark.,1982). Yapılan çalışmalarda uranyumun iki OH grubuyla beraber uranil divalent katyonları ile amin gruplarının reaksiyonuyla kitosan üzerine askı modunda adsorblandığı, bulunmuştur (Piron ve Domard,1998). Başka bir deyişle, hidroliz olmuş uranil türlerinin ($(UO_2)_3(OH)_5^+$) baskınlığına uyan deneysel koşullar ile optimum absorpsiyon arasındaki karşılıklı ilişki adsroblanabilir türler olarak bu hidroliz olmuş türlerin teşhisi için kullanılmaktadır. Bu türlerin büyük kısmı difüzyon kısıtlamalarına girebilir, ancak 1 polimer biriminin absorpsiyonu 3 uranil biriminin sorpsiyonuna karşılık gelir ki bu iyon ile ulaşılan yüksek absorpsiyon kapasitelerini açıklayabilir.

Dolu olmayan d ve f orbitallerinin olmamasından dolayı (geçiş metallerinin aksine), kitosanın toprak ve toprak alkali metallere karşı çok sınırlı bir ilgisinin olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, kitosan metallere göre geçiş metallerinin seçicisidir. Bununla birlikte, polimer üzerine fosforlanmış gruplar aşılandığı zaman, bu metal iyonları kitosan türevleri üzerine adsorbe edilebilir (Keisuke, 2001).

Kitosanı kullanarak çok bileşenli çözeltilerde metallerin absorpsiyonu üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır ve genellikle bu çalışmalar gerçekte belirlenecek absorpsiyon seçiciliğine müsaade etmeyen deneysel koşullarda uygulanmıştır. Aslında, farklı metaller için farklı pH ve konsantrasyon aralıklarında meydana gelebilen çökme olgusu yanlış anlaşılmalara ve absorpsiyon olgusunun yanlış yorumlanmasına sebebiyet verebilir. Bundan başka, iyi bir temele dayanan sonuca ulaşılmadan önce, absorpsiyon performansının kıyaslanması farklı metallerin absorpsiyonu için optimum pH değerlerine karşılık gelen farklı pH değerlerinde tüm bir çalışma gerektirecektir.

Metal sekestrasyonu ile ilgili farklı mekanizmaları anlamak karışımlardaki metallerin ayrılma olasılığını mümkün kılar. Örneğin, asidik çözeltilerde kitosanın protonlanması metal anyonların adsorbsiyonunu mümkün kılar, ancak metal katyonların tutulması için sorbentin çekiciliğini önemli derecede azaltır. Dolayısıyla, metal anyonlar (örneğin kıymetli metal iyonlar) geçiş metallerinden (temel metaller) seçici olarak geri kazanılabilir. Genel olarak, üçlü komplekslerin oluşma durumu hariç, kitosan alkali ve

toprak alkali metaller için çekiciliğe sahip değildir, dolayısıyla bu metallerden geçiş metallerini ayırmak mümkündür (Keisuke, 2001).

Anyonların (klorür, nitrat vb.) aşırı miktarda varlığı, protonlanmış amin grupları ile etkileşmek için rekabet etkisinden dolayı metal anyon sorpsiyonunun etkinliğini önemli derecede düşürebilir. Düşük konsantrasyonda klorür varlığı platin ve palladyum için kloro-anyonik türlerin oluşmasına izin verir, dolayısıyla absorpsiyon kapasitelerini artırır, aksine yüksek konsantrasyonda glutaraldehit ile çaprazbağlı kitosan üzerinde metal geri kazanımını büyük ölçüde azaltır. Bu rekabet etkisi kitosanın kimyasal modifikasyonuyla (sülfür bileşikleri gibi şelatlaşma grupları aşılamak) azalabilir. Metallerin seçici absorpsiyonu ayrıca kullanılan polimerin kimyasal yapısının değiştirilmesiyle, örneğin kalıp oluşum işlemi ile azaltılabilir. Kitosanın katyonlara karşı ilgisinin polimerin fiziksel formuna (film, toz ya da çözelti halinde) bağlı olmadığına ve seçiciliğin dikkate alınan iyonların sertliğine ve büyüklüğüne bağlı olmadığına dikkat çekilmiştir (Rhazi ve ark., 2002).

Kitosanın metal katyonlar için kulanılması, diğer atık maddeler ile kıyaslandığı zaman polimerin fiyatı ile kısıtlanabilir. Sorbentin fiyatının sınırlayıcı bir kriter olmadığı durumda kıymetli metallerin durumu hariç (elde edilebilen yüksek absorpsiyon kapasitelerini dikkate alarak), polimerin yeniden kazanılması prosesin tasarımında gerekli bir basamaktır. Metal iyonların geri kazanılması da prosesin maliyeti bakımından önemli bir parametredir (Keisuke, 2001).

Bu konu yeterince çalışılmamaktadır ve bu konuyla ilgili çok az literatür vardır. Bununla birlikte, metal tutumu ile ilgili absorpsiyon mekanizmaları desorpsiyon stratejisinin tasarımı için bir yönlenme sağlayabilir. Metal katyonların absorpsiyonu durumunda, şelatlaşma mekanizması pH'a oldukça duyarlıdır ve genellikle absorpsiyon düşük pH da meydana gelmez. Dolayısıyla, çözeltinin pH ındaki basit bir değişiklik reaksiyonu ters yöne çevirebilir. Yüklü sorbentlerdeki metal anyonları desorbe etmek için pH değiştirme metodu başarılı şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu durumda sodyum hidroksit (veya amonyum hidroksit) kullanarak pH'ı artırmak gereklidir. Molibdat ve vanadat 1 M konsantrasyondaki NaOH çözeltileri kullanılarak yüklü fazlardan tamamen geri kazanılmaktadır. Sorbent absorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüş olmaksızın en azından 10 çevrim için başarıyla kullanılabilir, ancak sorbentin geri kazanılması metal sorpsiyonun sonraki çevrimlerinden önce asidik koşullarda polimerin yeniden koşullandırmasını gerektirir.

Bununla birlikte metal anyonların desorpsiyonu sistematik olarak alkali koşullarda elde edilebilir. Örneğin, kıymetli metal absorpsiyon durumunda, sorbent-metal etkileşiminin gücü geri kazanılacak metalın önemli fraksiyonuna izin vermez ve daha iyi desorpsiyon çok asidik koşullar kullanılarak (3M dan daha yüksek konsantrasyondaki HCl) veya 0.5M tiyoüre gibi kuvvetli şelatlaşma ajanları kullanılarak elde edilebilir. Ancak, bu muameleler genellikle çok şiddetlidir ve sorbentin yeniden kazanılmasına izin vermez (Keisuke, 2001).

İyon değiştirme metodu önemi kabul edilmiş bir geri kazanım metodudur. Cr(VI)'nın seçici olarak geri kazanılmasında hem zayıf hem de kuvvetli bazların iyon değiştirici reçinelerle (Amberlite IRA-94 or IRA-402) birlikte kullanıldıkları belirtilmiştir (Ellis ve Kunin, 1977). Bununla beraber geleneksel iyon değiştiricilerin yüksek reçine değişim maliyeti, yarı yığınlanmış işlem güçlüğü ve ayrılan maddenin yıkama ve ayırma basamaklarında reçine tarafından tekrar absorplanması gibi birçok dezavantajı vardır (Göde ve Pehlivan, 2005). Cr(VI)'nın geri kazanım akımında toplanması, arzulanandan sıklıkla daha azdır. Çünkü proses yüklenen reçinenin kapasitesiyle sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak; elektrokaplama banyosunda öncelikli dönüşümün başlaması için evaporasyon gibi ek bir basamak, ürün kazanım akımındaki Cr(VI) konsantrasyonunu artırmak için gerekli olabilmektdir. Vakum ve atmosferik buharlaşmanın her ikisi de kaplama sanayinde atık suların Cr(VI)'ı konsantre etmek için evaporasyon metodu kullanılmaktadır. Atmosferik buharlaştırma ile 480 g/L kadar yüksek konsantrasyonlara ulaşım başarılmıştır. Düşük maliyet ve yatırımların hızlı bir şekilde geri dönmesi bu tekniğin avantajlarından bazılarıdır. Bununla beraber enerji ve işletim maliyetlerinin yüksek olması, ortam nemine bağlı olarak geri kazanım oranındaki değişmeler dezavantajları arasında sayılabilir (Sıttıg, 1978).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

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

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	**Kullanım Amacı**
Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytic Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltinin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Elga	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Çalkalayıcı / Nüve EN 500 Model	Adsorbanların metal çözeltisi ile karıştırılması amacıyla kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

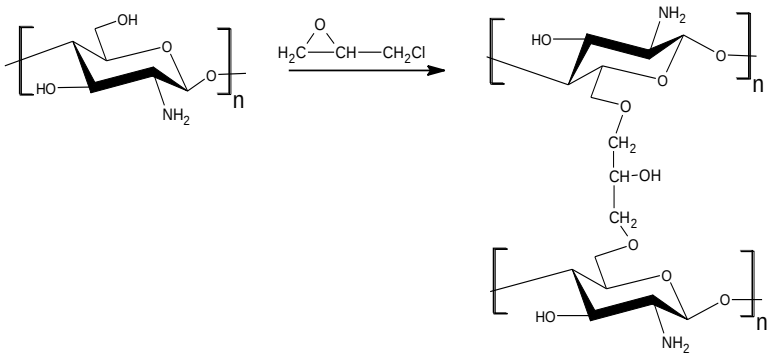
Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Derecesi**
Kitosan	Aldrich	Orta molekül ağırlıklı ve %75-85 deasetillenmiş
Potasyum klorür (KCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%37
Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Merck	Pure
Kadmiyum nitrat tetrahidrat ($Cd(NO_3)_2.4\ H_2O$)	Sigma-Aldrich	Pure
Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Merck	Pure
Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)	Merck	Pure
Nitrik Asit (HNO_3)	Merck	%65

3.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorpsiyon denemelerinde kullanmak üzere metal iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan stok metal çözeltilerin derişimi 1.10^{-3} M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

3.4. Schiff Bazı Türevinin Sentezlenmesi

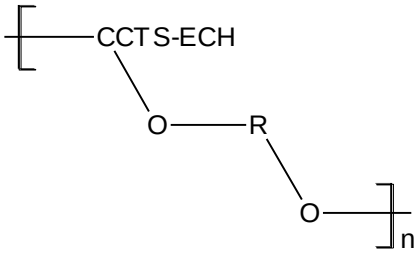
Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Anabilim dalı Öğretim Üyesi Yard.Doç.Dr. Nuriye KOÇAK ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yard.Doç.Dr. Mustafa ŞAHİN tarafından sübstitüe kitosanlar sentezlenmiştir. Kitosandan çıkılarak Epiklorhidrin (ECH) ile çaprazbağlı kitosan (CCTS) literatürlere uygun bir şekilde elde edilmiştir (Şekil 3.1). Sentezlenen çaprazbağlı kitosanın ECH ile reaksiyonu sonucu CCTS-ECH elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Çapraz bağlı kitosanın eldesi CCTS

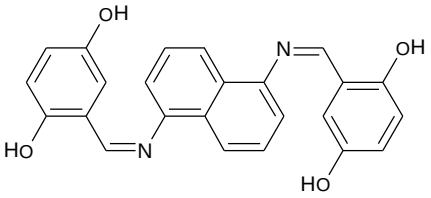
CCTS-ECH bileşiği ile sentezlenen Schiff bazlarının (DHDN, DHDPM, DHSalen ve DHSalomphen) uygun şartlardaki reaksiyonları sonucu ligandlar

sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Literatürlerde rastlanılmayan bu ligandlar, benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir (Koçak, 2007; Şahin, 2007).

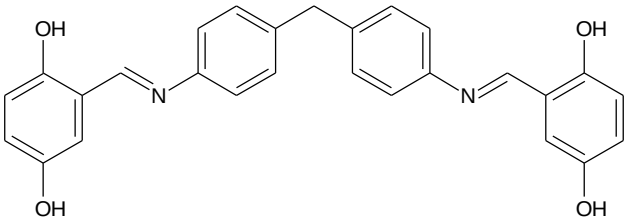


R:

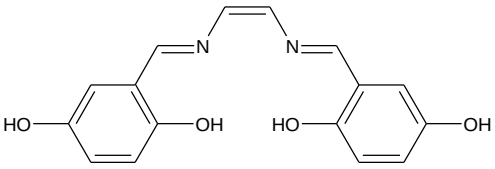
DHDN



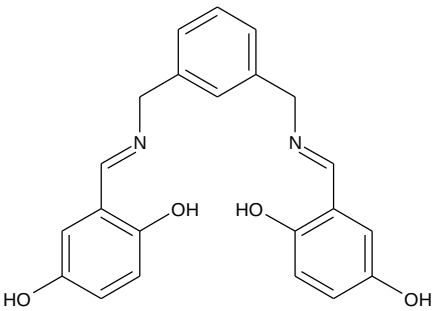
DHDPM



DHSalen



DHSalomphen



Şekil 3.2. CCTS-ECH bileşiği ile sentezlenen Schiff bazları

3.5. Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları için öncelikle batch metodu ile çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Adsorban miktarı, temas süresi, konsantrasyon, pH için optimum şartlar tespit edilmiştir. Cu(II), Ni(II), Cd(II) için metal çözeltileri nitrat tuzlarından ve

Cr(VI) için $K_2Cr_2O_7$'den $1,0x10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlanmış, bu stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek $1,0x10^{-4}$; $2,0x10^{-4}$; $4,0x10^{-4}$; $6,0x10^{-4}$; $8,0x10^{-4}$; $10,0x10^{-4}$ M olan çözeltiler hazırlanmıştır. 0,1 M NaOH ve HCl çözeltileri ile pH ayarlanmıştır.

Yapılan adsorpsiyon denemeleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

3.5.1. Adsorban madde miktarı

0,0050; 0,0100; 0,0200; 0,0250; 0,0300 ve 0,0500 g olarak tartılan kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar ayrı ayrı şişelenip $1,0x10^{-3}$ M 25 mL metal çözeltisinden şişelere ilave edilerek 25 ^oC de inkübatörde optimum sürede çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında adi süzgeç kağıdı ile süzülerek, balon jojede hacmi 50 mL ye tamamlanmıştır. Süzüntülerdeki metal analizleri Contra AA 300 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde yapılmıştır. Kitosan ve sübstitüe kitosanlar tarafından tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta kitosan ve sübstitüe kitosanlarla ilave edilen metal konsantrasyona eşit olup olmadığı kontrol edilmiştir.

3.5.2. Temas süresi

Temas süresini belirlemek için 30 ile 600 dakikalar arasındaki farklı süreler: adsorban miktarı: 0,0250 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: $1,0x10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde 25 ^oC de çalışılmıştır. Süzüntüler distile su ile 50 mL' ye tamamlanıp, analizler Contra AA 300' de yapılmıştır.

3.5.3. pH'nın etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla metal çözeltisinin pH'sı 2,00-6,00 aralığında ki 4 farklı pH değerine 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır ve denemeler yapılmıştır, (adsorban miktarı: 0,0250 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: $1,0x10^{-3}$ M,

karıştırma hızı: 200 rpm, NaCl ile ayarlanan iyonik şiddet: 0,01 M). pH'sı ayarlanan 25 mL'lik çözeltiler, 0,0250 g kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosan tartılmış şişelere ilave edilerek çalkalamalı inkübatörde 25 ^{o}C' de optimum sürede çalkalanmıştır. Süzüntüler distile su ile hacmi 50 mL ye tamamlanarak çözeltilerin metal miktarları, Contra AA 300' de yapılmıştır.

3.5.4. Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; Kitosan ve sübstitue edilmiş kitosanlardan 0,0250'şer gram tartılarak; $1,0x10^{-3}$ M hazırlanan stok metal çözeltisinden, $1,0x10^{-4}$; $2,0x10^{-4}$; $4,0x10^{-4}$; $6,0x10^{-4}$; $8,0x10^{-4}$ ve $1,0x10^{-3}$ M konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, kitosan ve sübstitüe kitosanlar tartılmış şişelere 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde optimum sürede 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler distile su ile 50 mL' ye tamamlanıp, analizler Contra AA 300' de yapılmıştır. Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler, Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.6. Atık su numunesine uygulanabilirliği

Atık suya uygulanabilirliğini incelemek amacıyla; hazırlanan sübstitue edilmiş kitosanlardan 0,0250'şer gram tartılarak; önceden kimyasal karakterizasyonu yapılmış olan Konya organize atık suyundan 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde optimum sürede 6 saat, 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler distile su ile 50 mL'ye tamamlanıp, analizler Contra AA 300' de yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

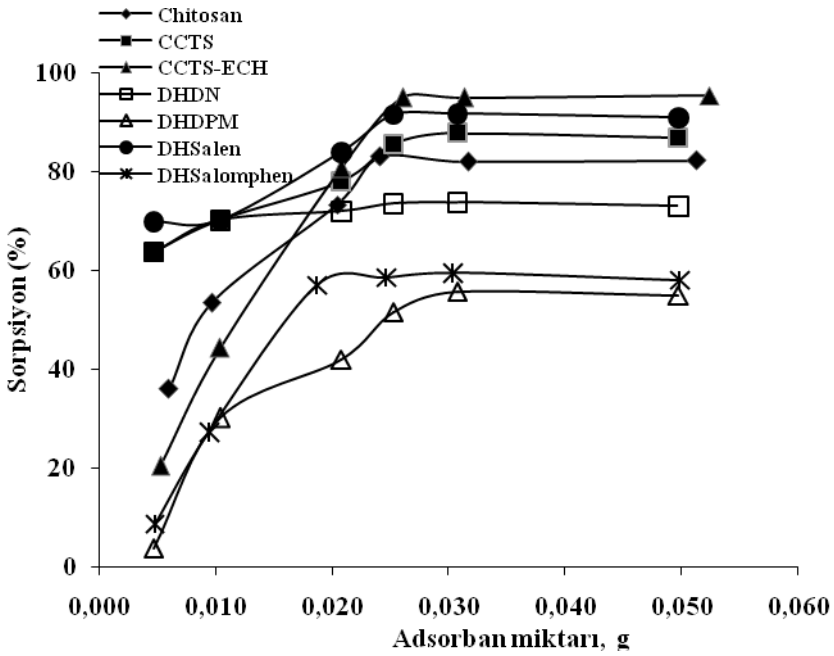
Bu çalışmada; batch metoduna göre sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar adsorban madde olarak kullanılmıştır. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonu tutulumuna adsorban madde miktarı, temas süresi, pH ve konsantrasyonun etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

4.1. Metal İyonunun Sorpsiyonu

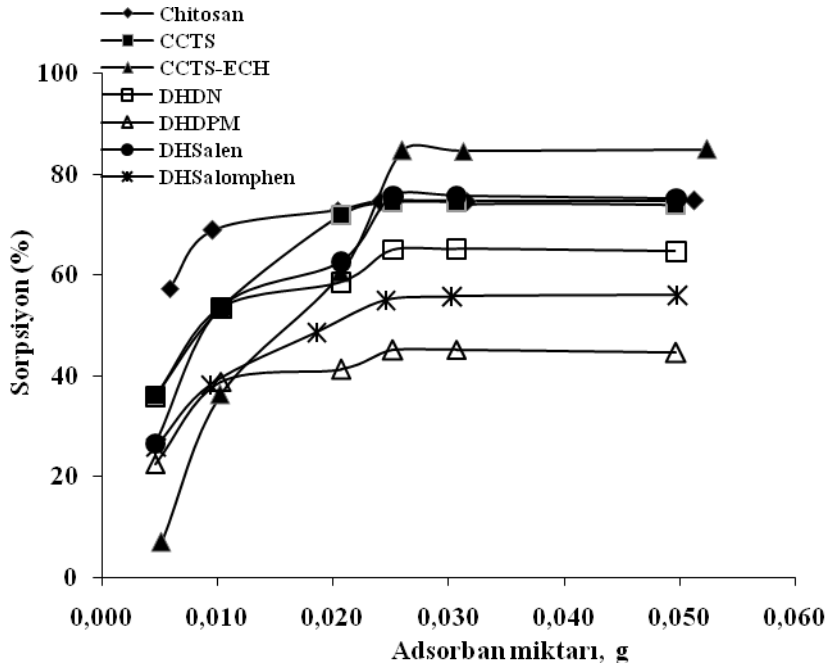
Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonunun kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar üzerindeki sorpsiyonundan elde edilen bulgular adsorpsiyona etki eden parametreler olarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.1.1. Sorpsiyona adsorban madde miktarının etkisi

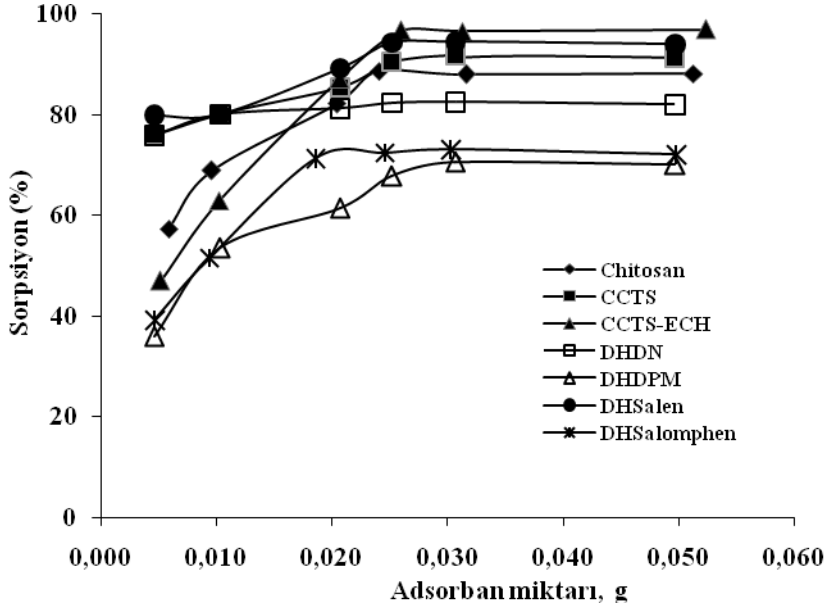
Adsorban madde miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek için hazırlanan $1{,}0x10^{-3}$ M Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) metal çözeltisinin 25 mL'sine 0,0050; 0,0100; 0,0200; 0,0250; 0,0300 ve 0,0500 g farklı miktarlarda adsorban madde kullanarak yapılmıştır. Karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltinin pH'sı değiştirilmeden çalkalamalı inkübatörde 10 saat 25 ^{o}C de çalkalanarak sorpsiyonları ölçülmüştür. Sırasıyla Şekil 4.1-4'de adsorban madde miktarının artması yani adsorbe edilecek yüzeyin sayısının artmasıyla adsorpsiyonun hızlandığı fakat bir miktardan sonra belli bir plato değerine ulaştığı ve sorpsiyon hızının sabit kaldığı görülmüştür. Bu plato değerine ulaştıktan sonra, adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır. Plato değeri yaklaşık 0,0250 g olarak belirlendiği için diğer adsorpsiyon çalışmalarımda da aynı miktarda adsorban madde kullanılmıştır.



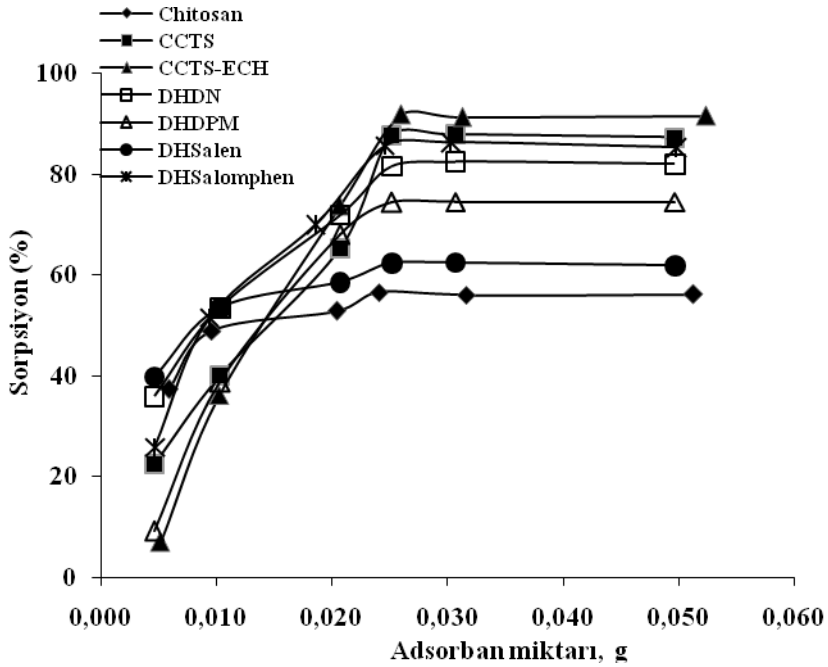
Şekil 4.1. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Cu(II) metalinin sorpsiyonu



Şekil 4.2. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Ni(II) metalinin sorpsiyonu



Şekil 4.3. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Cd(II) metalinin sorpsiyonu

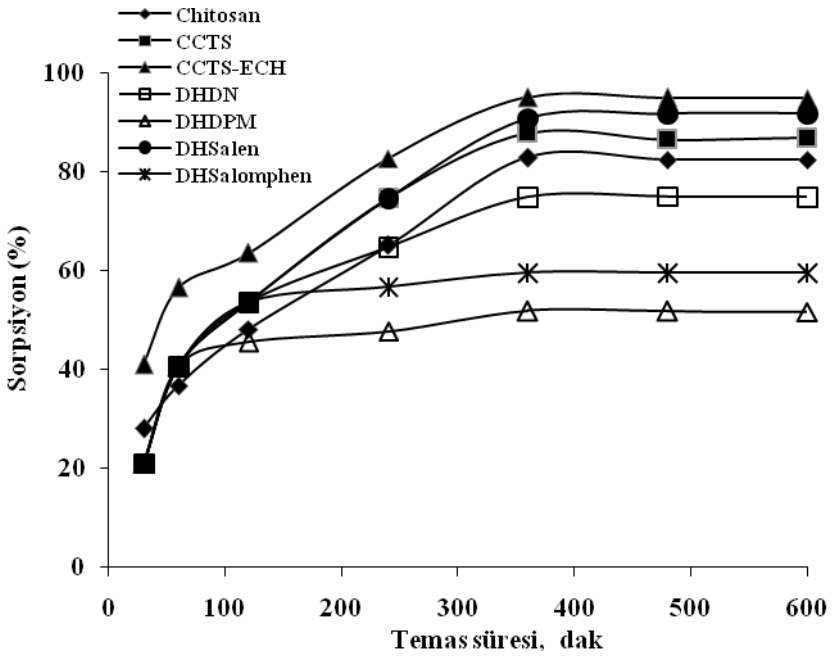


Şekil 4.4. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Cr(VI) metalinin sorpsiyonu

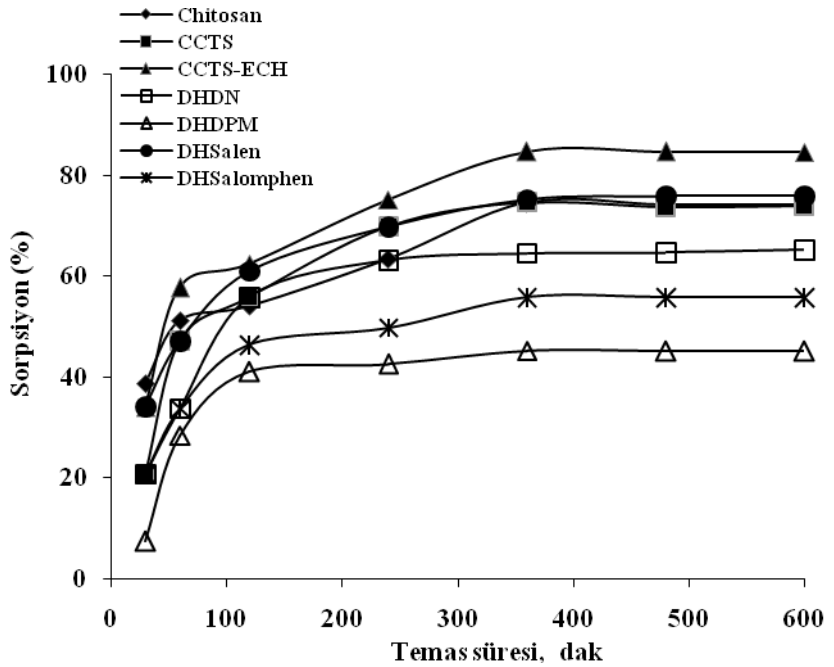
Şekil 4.1.'de Cu(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla CCTS-ECH> DHSalen> CCTS> Chitosan> DHDN> DHSalomphen> DHDPM şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.2.'de Ni(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla CCTS-ECH> DHSalen> Chitosan> CCTS> DHDN> DHSalomphen> DHDPM şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.3.'de Cd(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla CCTS-ECH> DHSalen> CCTS> Chitosan> DHDN> DHSalomphen> DHDPM şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.4.'de Cr(VI) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla CCTS-ECH> CCTS> DHSalomphen> DHDN> DHDPM> DHSalen> Chitosan şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Metal iyonlarının % sorpsiyon artışı sırayla Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) şeklinde gösterirken, Cr(VI) iyonu için % sorpsiyonunda sübstitüe kitosanlarda farklı bir artış olmuştur.

4.1.2. Adsorpsiyona temas süresinin etkisi

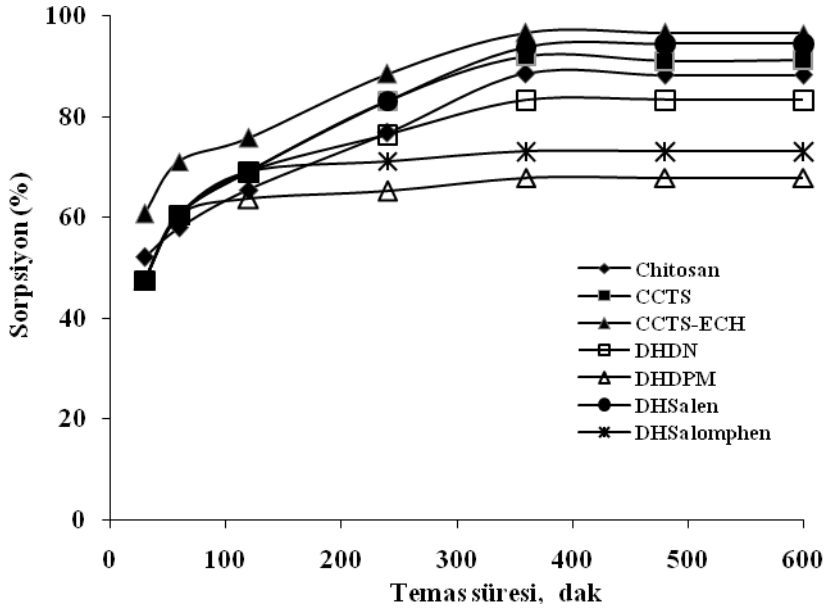
Şekil 4. 5-8'de Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişimi göstermektedir. Temas süresini belirlemek için 30, 60, 120, 240, 360, 480 ve 600 dakika farklı sürelerde: adsorban miktarı: 0,0250 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: $1{,}0x10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltinin pH'sı değiştirilmeden çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde 25 ^{o}C de çalışılmıştır. Yapılan çalışmalardan, kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir plato değerine ulaştığı ve plato değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. Kullanılan adsorban maddenin özelliği ve tutulan iyonun sorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi büyüktür. Yapılan çalışmalarda görüleceği gibi ilk anda %'de tutunma hızındaki ani artış, kitosandaki hidroksil gruplarının değişebilir olması ve değiştirme için uygun ortamın olmasıyla açıklanabilir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır. Şekil 4. 5-8 incelendiğinde dengeye ulaşma süresinin 6 saat olduğu belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kitosan ve sübstitüe kitosanlar için temas süresi 6 saat olarak kullanılmıştır.



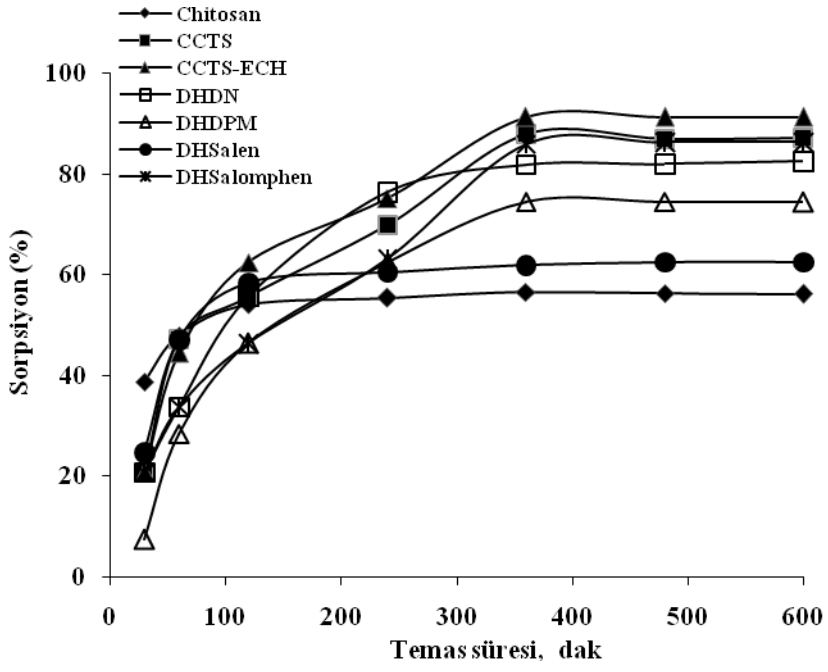
Şekil 4.5. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların Cu(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.6. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların Ni(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.7. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların Cd(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

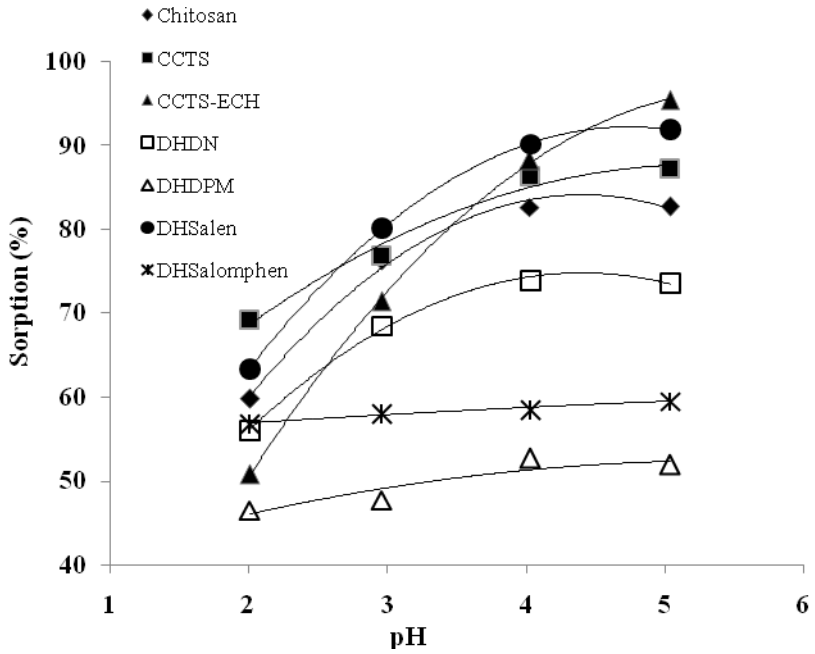


Şekil 4.8. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanların Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

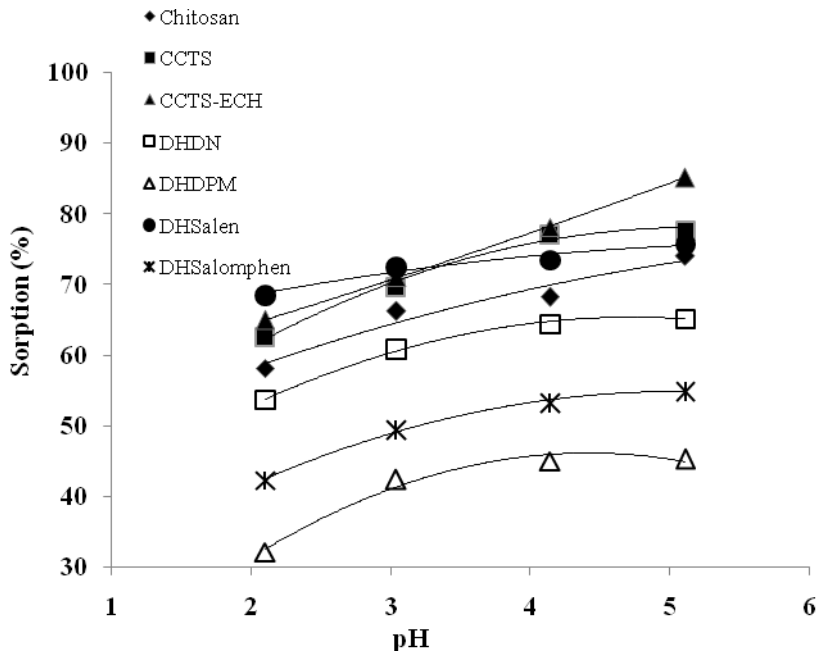
4.1.3. pH'nın etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) metal çözeltisinin başlangıç pH'sı 2,0-5,0 arasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak değiştirilmiştir (adsorban miktarı: 0,0250 g/25 mL, çözelti konsantrasyonu: $1{,}0x10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 200 rpm). Kitosan ve sübstitüe kitosanların bünyesinde bulunan fenolik –OH gruplarındaki H^+ iyonlarıyla metal iyonları yer değiştirerek iyon değiştirme mekanizmasıyla metalleri tutmaktadırlar. Biyosorpsiyon işlemlerinde iyon değiştirmenin yanında yüzey adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır. Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerdeki sorpsiyon izotermleri farklı pH'larda ölçülmüştür. Sonuçlar pH değişimine karşı % sorpsiyon değerleriyle grafiklendirilmiştir (Şekil 4.9-12).

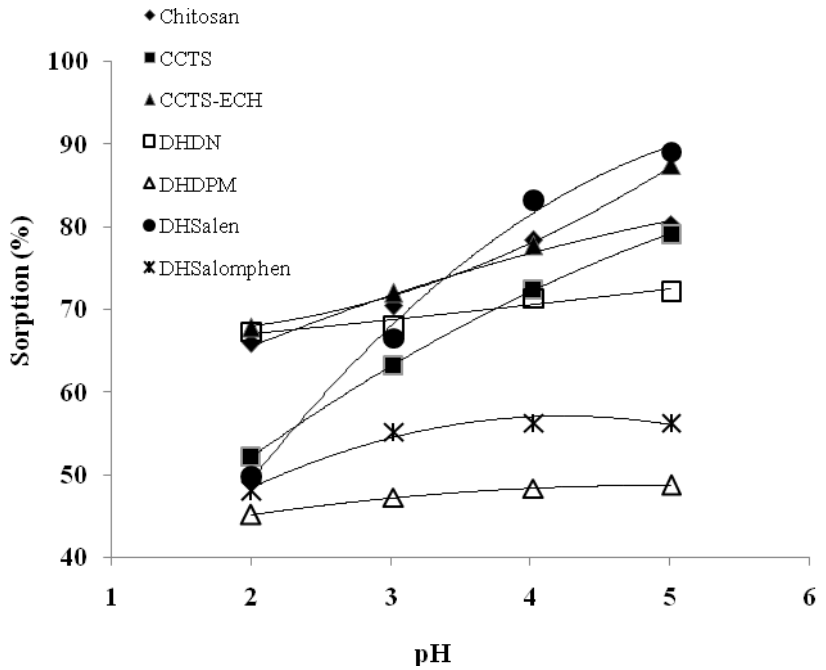
Sübstitüe kitosanların metal tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir. Kuvvetli asidik ortamda, adsorplanan metal katyonlarının kitosandan desorplandığı ve bazik ortamlarda ise metal katyonlarının hidroksitleri halinde çöktüğü görülmüştür.



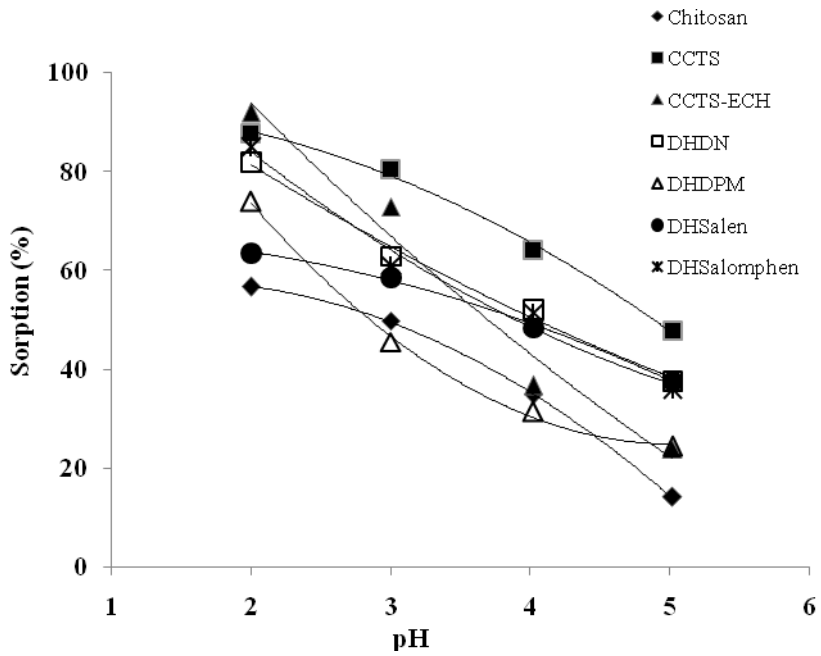
Şekil 4.9. Kitosan ve sübstitüe kitosanların Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



Şekil 4.10. Kitosan ve sübstitüe kitosanların Ni(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



Şekil 4.11. Kitosan ve sübstitüe kitosanların Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



Şekil 4.12. Kitosan ve sübstitüe kitosanların Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Şekil 4.9-12'de kitosan ve sübstitüe kitosanların pH değişimiyle Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonu adsorpsiyonudaki davranışı görülmektedir. Kitosan ve sübstitüe kitosanlar için Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metallerinin tutulmasında pH değeri 2,0-5,5 arasında değiştirildiğinde metallerin adsorpsiyonu 4,0-5,0 pH değerinde maksimum olmaktadır. Cr(VI) iyonu için pH 2,0-3,0 arasında maksimum sorpsiyonu oluşmaktadır.

Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonu için farklı pH değişiminin sorpsiyona etkisi gözlendiği pH' larda elde edilen maksimum sorpsiyonun değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) çözeltilerinin pH'sında kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar tarafından sorpsiyon yüzdeleri

		% Sorpsiyon mmol/g adsorban						
Metal	**pH**	**Chitosan**	**CCTS**	**CCTS-ECH**	**DHDN**	**DHDPM**	**DHSalen**	**DHSalomphen**
Cu(II)	2,01	59,80	69,24	50,81	56,02	46,51	63,40	56,79
	2,96	76,28	76,93	71,47	68,49	47,68	80,25	58,00
	4,03	82,66	86,36	88,27	73,97	52,68	90,22	58,52
	5,04	82,74	87,22	95,44	73,65	51,92	92,04	59,51
Ni(II)	2,10	58,18	62,58	65,05	53,75	32,18	68,56	42,32
	3,04	66,29	69,61	71,12	60,93	42,41	72,60	49,54
	4,14	68,33	77,12	78,16	64,45	45,06	73,58	53,27
	5,11	74,06	77,74	85,20	65,23	45,38	75,87	55,00
Cd(II)	2,00	66,01	52,24	67,84	67,38	45,21	49,88	48,20
	3,02	70,46	63,26	72,07	68,09	47,29	66,61	55,27
	4,02	78,43	72,47	77,81	71,39	48,39	83,33	56,31
	5,01	80,36	79,19	87,49	72,25	48,75	89,18	56,32
Cr(VI)	2,00	56,78	87,81	91,95	82,02	74,03	63,64	85,15
	3,00	49,86	80,42	72,97	62,94	45,57	58,67	61,23
	4,02	34,99	64,28	36,84	52,18	31,50	48,53	51,55
	5,02	14,22	47,90	23,99	37,68	24,51	37,74	36,15

4.1.4. Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; Kitosan ve sübstitue edilmiş kitosanlardan 0,0250'şer gram tartılarak; $1,0x10^{-3}$ M hazırlanan stok Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) çözeltisinden, $1,0x10^{-4}$; $2,0x10^{-4}$; $4,0x10^{-4}$; $6,0x10^{-4}$; $8,0x10^{-4}$ ve $1,0x10^{-3}$ M konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,0250 g tartılan kitosan ve sübstitüe kitosanlar üzerine 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde optimum sürede 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler distile su ile 100 mL' ye tamamlanıp, analizler Contra AA 300' de yapılmıştır.

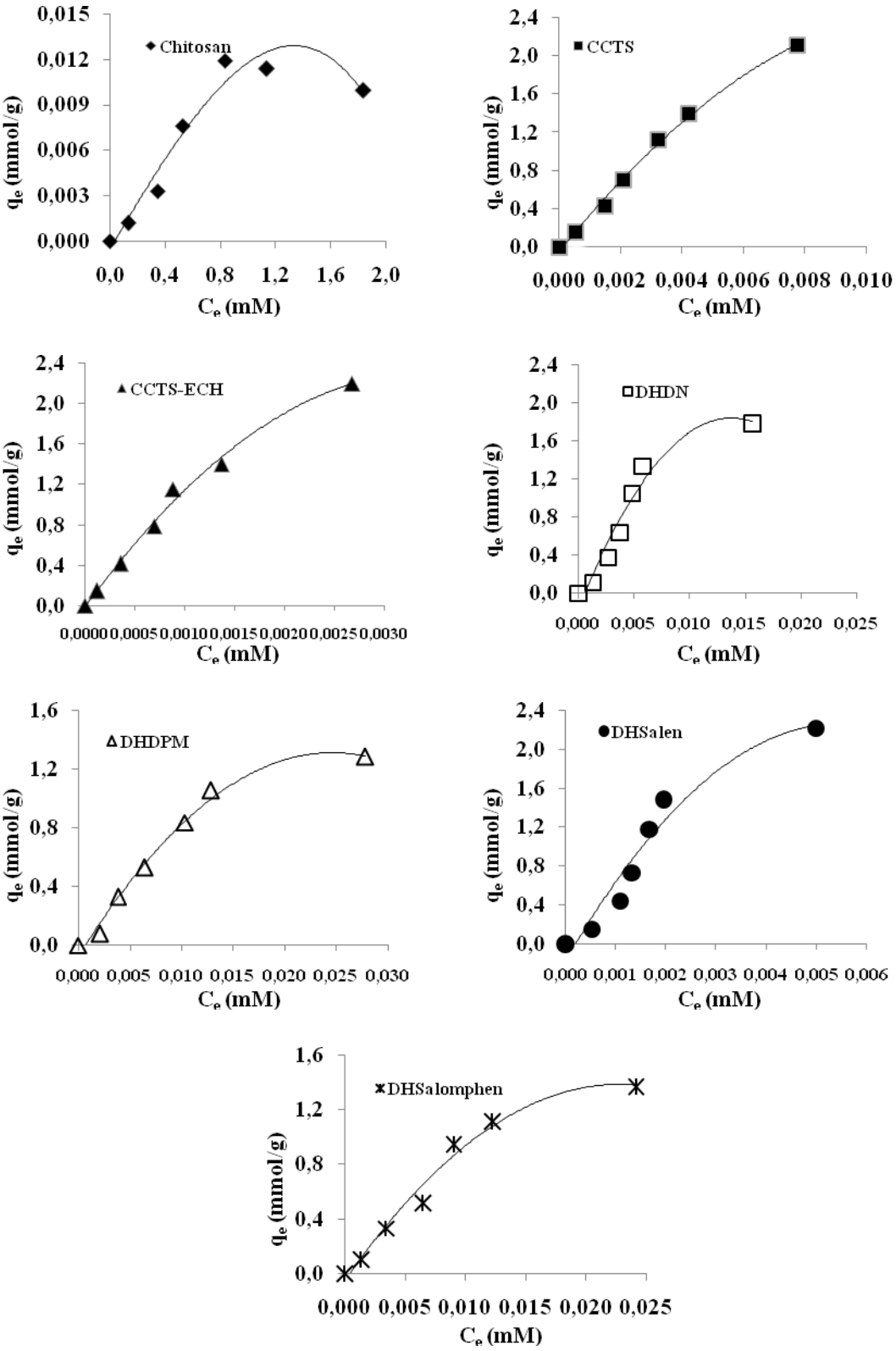
Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorplanan Cu(II) miktarına karşı çözeltide kalan Cu(II) miktarı grafiklendirerek elde edilmiştir. Adsorban fazında tutulan Cu(II) iyonu konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

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

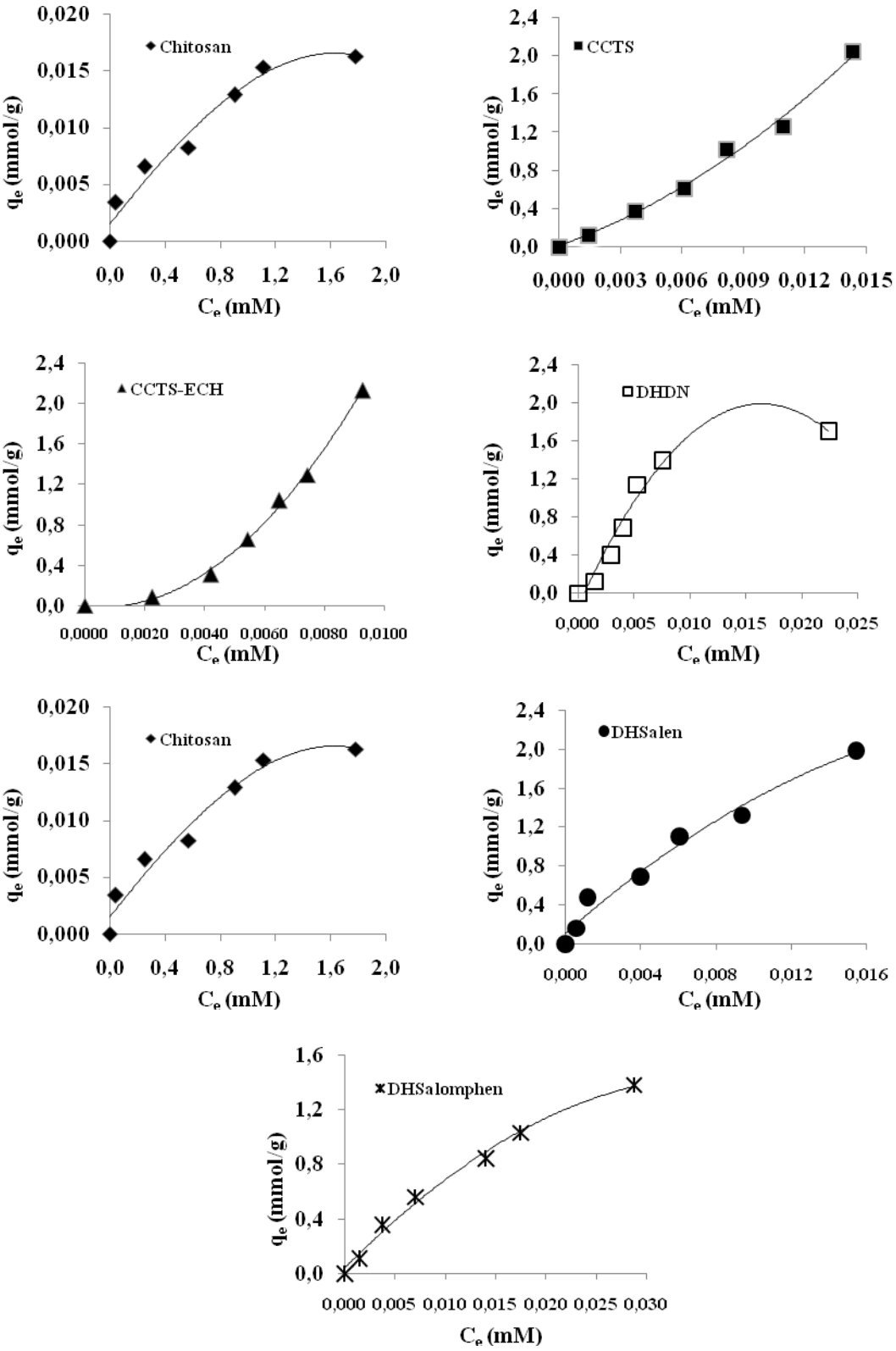
Bu denklemde C_0 (mmol/L) ve C (mmol/L) sırasıyla sulu fazdaki baslangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V (L) sulu fazın hacmi, W (g) ise kuru adsorban kütlesidir (Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007).

Deneylerde görüldüğü üzere konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma meyili izotermin Freundlich ya da Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır. Yapılan çalışmaya göre sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) metal iyonları DHSalen> DHDN> DHSalomphen > DHDPM adsorbanları ile giderilebilir. Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda DHSalen sübstitüe kitosanın Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) iyonu uzaklaştırmasında, CCTS-ECH kitosanın Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Kitosan ve sübstitüe kitosanların bir gram adsorbanın tuttuğu Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) miktarının mmol/g cinsinden değeri Tablo 4.1'de verilmiştir. Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında sırasıyla DHSalomphen> DHDN> DHDPM> DHSalen adsorbanları ile giderilebilir.

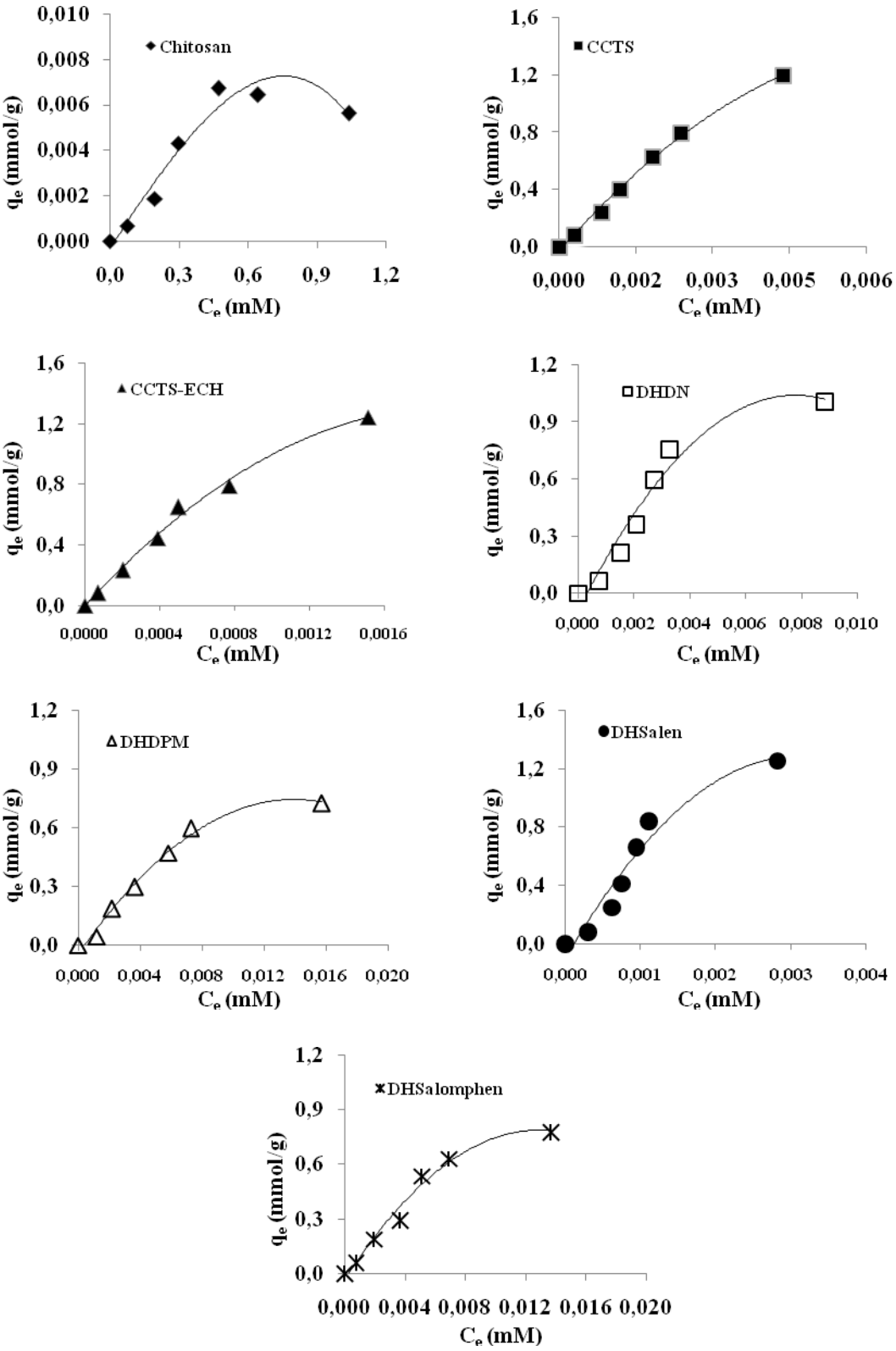
Şekil 4.13. kitosan ve sübstitüe kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyon grafiğini göstermektedir. $1,0x10^{-3}$ M derişimlerdeki Cu(II) iyonuyla yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonu için maksimum sorpsiyon sırasıyla % 92,04 DHSalen; 73,65 DHDN; 59,51 DHSalomphen; 51,92 DHDPM olmuştur.



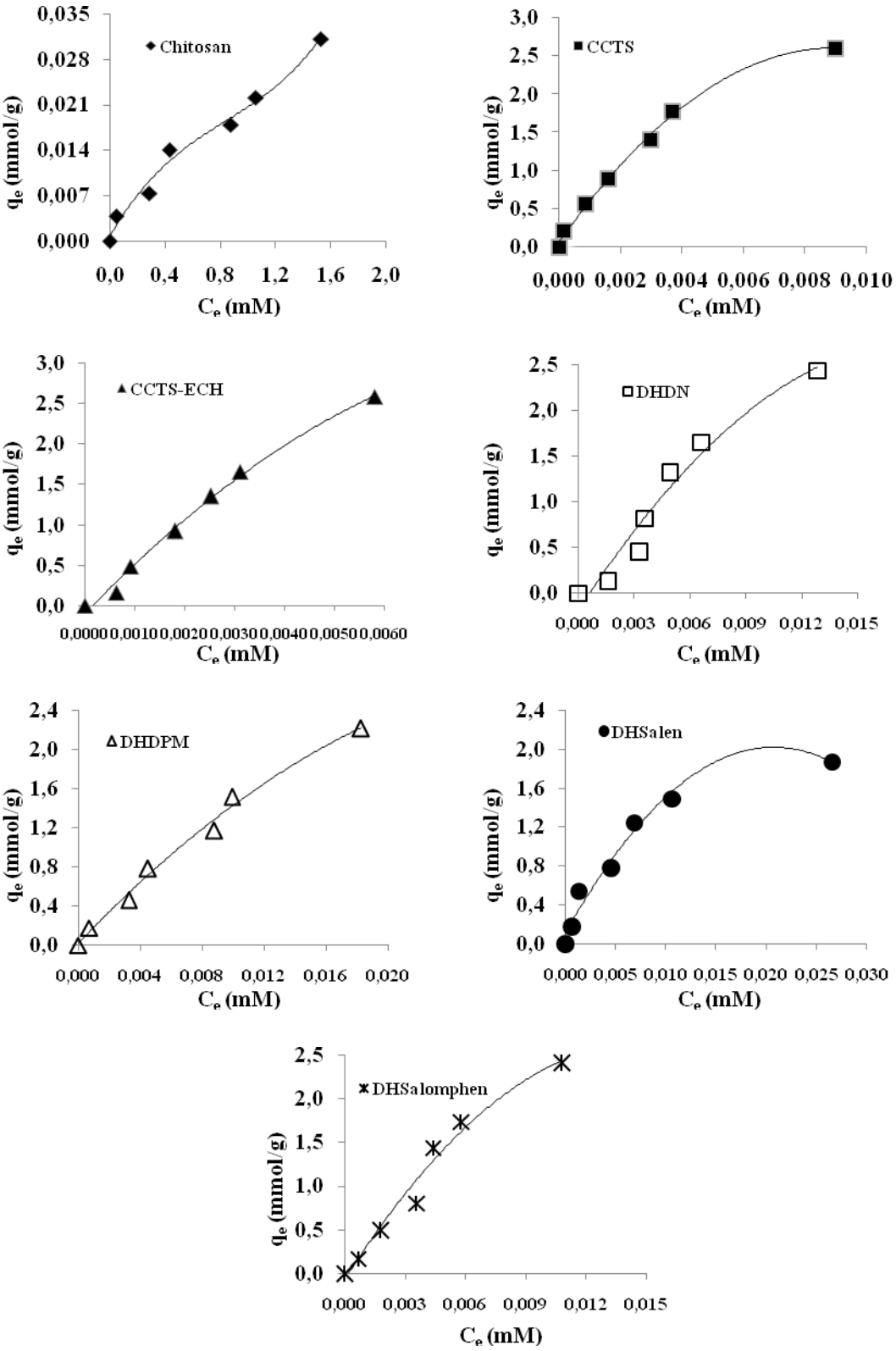
Şekil 4.13. Kitosan ve sübstitüe kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu



Şekil 4.14. Kitosan ve sübstitüe kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu



Şekil 4.15. Kitosan ve sübstitüe kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu



Şekil 4.16. Kitosan ve sübstitüe kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) adsorpsiyonu

Ni(II) iyonu için maksimum sorpsiyon sırasıyla % 75,86 DHSalen; 65,11 DHDN; 55,80 DHSalomphen; 45,11 DHDPM olmuştur. Cd(II) iyonu için maksimum sorpsiyon sırasıyla % 94,45 DHSalen; 82,59 DHDN; 72,52 DHSalomphen; 67,81 DHDPM olmuştur. Bu değerler sübstitüe kitosanların sırasıyla Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) iyonlarına karşı seçimli olduğunu göstermektedir. Cr(VI) iyonu için maksimum sorpsiyon sırasıyla % 85,81 DHSalomphen; 82,56 DHDN; 74,55 DHDPM; 62,56 DHSalen; olmuştur.

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

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, 1 saattir (Arslan, 2004). Kitosan ve sübstitüe kitosanlar ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum 6 saat olarak gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür (Karabulut ve ark., 2000; Arslan, 2004).

Tablo 4.2. Adsorbanların Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

		Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
İyon	**Adsorban**	*k*	*n*	R^2	*Qo*	*b*	R^2
Cu(II)	Chitosan	24,210	1,305	0,986	1,106	158,028	0,954
	CCTS	341,979	0,982	0,989	5,714	2857,143	0,992
	CCTS-ECH	145,881	1,420	0,958	4,219	42194,090	0,952
	DHDN	7709,035	0,597	0,999	0,874	87,413	0,997
	DHDPM	424,620	0,742	0,948	1,764	352,734	0,977
	DHSalen	97274,720	0,562	0,991	0,470	117,481	0,991
	DHSalomphen	134,896	0,929	0,987	1,855	463,822	0,998
Ni(II)	Chitosan	15559,660	0,451	0,962	0,068	0,530	0,964
	CCTS	291,072	0,841	0,994	2,242	186,846	0,855
	CCTS-ECH	161064,600	0,418	0,996	0,148	3,440	0,980
	DHDN	8336,812	0,590	0,999	0,442	31,536	0,949
	DHDPM	152,055	0,864	0,998	1,972	109,577	0,985
	DHSalen	35,318	1,451	0,949	5,025	1256,281	0,858
	DHSalomphen	14,322	1,524	0,998	1,650	206,271	0,999
Cd(II)	Chitosan	21,184	1,305	0,986	0,625	89,342	0,954
	CCTS	347,536	0,982	0,989	2,217	739,098	0,834
	CCTS-ECH	500,035	1,111	0,984	2,793	27932,960	0,889
	DHDN	11324,000	0,597	0,999	0,494	49,407	0,997
	DHDPM	66,681	1,042	0,999	0,997	199,402	0,977
	DHSalen	151705,037	0,562	0,991	0,736	368,189	0,925
	DHSalomphen	140,929	0,929	0,987	1,048	262,055	0,998
Cr(VI)	Chitosan	480,839	0,622	0,953	0,698	13,957	0,697
	CCTS	61,376	1,529	0,994	4,310	4310,345	0,986
	CCTS-ECH	1442,115	0,845	0,937	8,130	8310,081	0,982
	DHDN	62373,484	0,494	0,970	0,413	29,467	0,875
	DHDPM	50,699	1,276	0,984	2,571	642,674	0,644
	DHSalen	20,701	1,669	0,915	2,299	1149,425	0,974
	DHSalomphen	263,633	1,002	0,973	4,484	2242,152	0,999

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

4.2. Atık su numunesine uygulanabilirliği

Konya organize atık suyunun kimyasal karakterizasyonu ve sübstitüe edilmiş kitosanların % sorpsiyon miktarları Tablo 4.3'de verilmiştir. Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucuda atık sudan Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonları verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Cu(II) iyonu için % sorpsiyon miktarları CCTS-ECH> DHSalen> CCTS> Chitosan> DHDN> DHSalomphen> DHDPM sırasıyla olmuştur. Ni(II) iyonu için % sorpsiyon miktarları CCTS-ECH> Chitosan> CCTS> DHSalen> DHDN> DHSalomphen> DHDPM sırasıyla olmuştur. Cd(II) iyonu için % sorpsiyon miktarları DHSalen> CCTS-ECH> CCTS> DHDN> Chitosan> DHSalomphen> DHDPM sırasıyla olmuştur. Cr(VI) iyonu için % sorpsiyon miktarları DHSalomphen> DHDN> CCTS-ECH> DHDPM> CCTS> DHSalen> Chitosan sırasıyla olmuştur. Bu değerler DHSalen sübstitüe kitosanın sırasıyla Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) iyonlarına karşı seçimli olduğunu göstermektedir. Cr(VI) iyonu için ise sübstitüe kitosan DHSalomphen olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3. Atık su numunesindeki adsorbanların metal iyonlarının % sorpsiyon miktarları

	Metal İyonları*			
Adsorban	**Cu(II)**	**Ni(II)**	**Cd(II)**	**Cr(VI)**
Atık Su, mg/L	0,05	0,01	0,01	10,79
Chitosan	81,62	79,41	70,81	53,10
CCTS	86,64	76,18	79,32	74,92
CCTS-ECH	98,44	85,26	82,00	81,96
DHDN	77,25	73,21	78,90	83,89
DHDPM	56,22	40,62	55,23	76,90
DHSalen	94,45	75,65	84,07	65,47
DHSalomphen	60,82	46,53	62,15	84,96

*Adsorban miktarı, 0,0250 g; Temas süresi, 360 dk; Çözeltinin pH'sı Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 5,23 Cr(VI) için 2,11; Sıcaklık, 25 °C'dır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada kitosan ve sübstitüe kitosanlar ile metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kitosan'ın metal iyonları adsorpsiyonunda gösterdiği performans sübstitüe kitosanlarla karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden adsorban madde miktarı, temas süresi, pH ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Tabloda verilen en uygun pH değerlerinde metal iyonlarının adsorbanlar üzerine % sorpsiyon miktarları verilmiştir. Sorpsiyondaki farklılık, metal iyonlarının yük/kütle oranlarının ve hidratize iyon yarıçaplarının farklı olması, adsorbanın metal iyonlarını çekme ve metal iyonlarının adsorban üzerindeki şelat yapıcı gruplarla kompleksleşme yeteneğinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tekli sistemlerde çalışılan çoğu metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve bazılarınında Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1. Adsorbanlar üzerine metal iyonlarının % sorpsiyon miktarları

	Metal İyonları*			
Adsorban	**Cu(II)**	**Ni(II)**	**Cd(II)**	**Cr(VI)**
Chitosan	82,74	74,06	80,36	56,78
CCTS	87,22	77,74	79,19	87,81
CCTS-ECH	95,44	85,20	87,49	91,95
DHDN	73,65	65,23	72,25	82,02
DHDPM	51,92	45,38	48,75	74,03
DHSalen	92,04	75,87	89,18	63,64
DHSalomphen	59,51	55,00	56,32	85,15

*Adsorban miktarı, 0,0250 g; Temas süresi, 360 dk; Çözeltinin pH'sı Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 5,0 Cr(VI) için 2,0; Sıcaklık, 25 °C'dır.

Kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucuda sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonları verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Farklı metal konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, seyreltik metal çözeltileri için sorpsiyon fiziksel, metal çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla sorpsiyon hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Derişik metal çözeltileri kullanıldığında kimyasal sorpsiyon daha çok olmaktadır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sabitlerden ve regrasyon katsayılarından sorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmiştir. Adsorban olarak kullandığımız kitosan ve sübstitüe edilmiş kitosanlar ile atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma işlemlerinde diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında, sentezlenen sübstitüe edilmiş kitosanların adsorban olarak seçimli olduğu görülmüştür.

Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 25,0 mL metal çözeltileri için 0,0250 gram tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

Adsorbanlar ile metal tutmasında temas süresinin etkisi deneylerinde adsorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelmesi 6 saat gibi bir sürede gerçekleşmiştir.

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

Bu adsorbanların atık suya uygulanabilirlik deneylerinde sübstitüe kitosan DHSalen sırasıyla Cu(II)> Cd(II)> Ni(II) iyonlarına karşı seçimli olduğunu, sübstitüe kitosan DHSalomphen ise Cr(VI) iyonu için seçimli olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Atık sularda bulunan

Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) gibi ağır metaller sübstitüe edilmiş kitosanlar ile giderilebileceğinden, bu adsorbanlar aktif karbon yerine su kirliliğine sebep işletmelerde ve benzeri tesislerde kullanılabilecektir. Kitosanların elde edilme maliyetlerinin fazla ekonomik olmaması sebebiyle, laboratuar ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği az olması beklenirken; doğal adsorbant olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilir bir ürün haline gelmiştir.

KAYNAKLAR

Akmil, C., 1999, Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,* Erzurum.

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

Arslan, G., Pehlivan, E., 2008, Uptake of Cr+3 from Aqueous Solution by Lignite-Based Humic Acids, *Bioresource Technology*, 99, 7597-7605.

Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V., 2003. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Sep. Sci. Technol.*, 38(5), 1015–1032.

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

Cho, YW., Cho, Y. N., Chung, S.H., Yoo, G. and Ko, S.W., 1999, Water Soluble Chitin as a Wound Healing Accelerator, *Biomaterials*, 20, 2139-2145.

Çaklı, Ş. ve Kılınç, B., 2004, Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıklarının Endüstriyel Alanda Değerlendirilmesi, *E.Ü.Su Ürünleri Dergisi*, 21, 145-152.

Demir, A., Seventekin, N., 2009, Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları: Review, *Electronic Journal of Textile Technologies*, Vol: 3, No: 2, 92-103.

Doyrum, S., 2005, Pirinanın Pb(II) ve Cd(II) İyonlarını Adsorbsiyon Performansının İncelenmesi, *Celal Bayar Üniversitesi*, Yüksek Lisans Tezi.

Ellis, M.J. and Kunnin, R., 1977, New technology for the recovery of chromates from cooling tower blowdown. Proceedings, 37th Int. Water Conf., Pittsburgh.

Erosa, D M.S., Saucedo, M.T.I., Mendoza, N R., Rodriguez, A. M. and Guibal E, 2001, Cadmium Sorption on Chitosan Sorbents: Kinetic and Equilibrium Studies, *Hydrometallurgy*, 61, 157-167.

Fernandez-Kim, S.O., 2004, Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as affected by Different Processing Protocols, *Seoul National University*, A Thesis.

Gezici, O., 2004. Hümik asitlerin katı faz ekstraksiyon sisteminde kullanımı, *Selçuk Üniversitesi,* Yüksek Lisans Tezi.

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

Göde, F., Pehlivan, E., 2005, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 119 (1-3), 175-182.

Guibal, E., 2004 , Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents:A Review, *Seperation and Purification Technology*, 38, 43-74.

Hirano, S., Kondo, Y.and Nakazawa, Y., 1982, Uranylchitosan Complexes, Carbohydrate Research, 100, 431-434.

Hirano, S., Zhang, M., Chung, B.G. and Kim, S.K., 2000, The N-Acylation of Chitosan Fibre and the N-deacetylation of Chitin Fibre and Chitin-Cellulose Blended Fibre at a Solid State, *Carbohydrate Polymers*, 41, 175-179.

Jeon, Y.J., Shahidi, F. and Kim, S.K., 2000, Preparation of Chitin and Chitosan Oligomers and Their Application in Physiological Functional Foods, *J.Agriculture Food Chemistry*, 50, 5167-5178.

Ke, L. B. and Gengia, T., 1997, Response Surface Optimization and Kinetics of Isolating Chitin from Pink Shrimp Shell Waste, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45, 1900-1904.

Keisuke, K., 2001, Controlled Functionalized of the Polysaccharide Chitin, *Progress in Polymer Science*, 26, 1921-1971.

Koçak, N., 2007, Bazı Polisakkaritlerin Schiff bazlarının Sentezlenmesi ve Metal komplekslerinin Tayini, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

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

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

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

Manahan, S.E., 2000. Environmental Chemistry. Lewis Publishers. Boca Raton.

Monteiro, O. A. C.and Airoldi, C., 1999, Some studies of Crosslinking Chitosan-Glutaraldehyde İnteraction in a Homogeneous System, *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128.

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

Piron, E., Domard, A., 1998, Interactions between chitosan and alpha emitters: 238Pu and 241Am., *International journal of biological macromolecules*, 23(2):121-5.

Reed, E., Robertsaon, J., and Jamil, M., 1995, Regeneration of granular Activated carbon (GAC) Columns Used for Removal of Lead, Journal of Environmental Engineering, 121(9), 653-662.

Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M, Vottero, P, Alagui, A. and Meray, A., 2002, Influence of the Nature of the Metal Ions on the Complexation with

Chitosan. Application to the Treatment of Liquid Waste, *Eur.Polym. Journal*, 38, 1523-1530.

Sarıkaya, Y. , 1997; Fizikokimya Ders Kitabı, *Gazi Kitapevi*, Ankara.

Shahidi, F. and Abuzaytoun, R., 2005, Chitin, Chitosan and Co-Products:Chemistry, Production, Application and Health Effects, *Advances in Food and Nutrition Research* , 49, ISSN:1043-4526.

Shahidi, F. and Synowiecki, J., 1991, Isolation and Characterization of Nutrients and Value Added Products from Snow Crab and Shrimp Process is Discard, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 39, 1527-1532.

Shahidi, F., Arachchi, J.K.V. and Jeon, Y.J., 1999, Food Application of Chitin and Chitosan, *Treds in Food Science &Technology*, 10, 37-51.

Sittig, M., 1978, Electroplating and Related Metal Finishing: Pollutant and Toxic Materials Control, Noyes Data Corporation, U.S..

Sorlier, P., Denuziere, A.,Viton, C. and Domard, A., 2001, Relation Between tthe Degree of Acatylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan, *Biomacromolecules*, 2, 765-772.

Şahin, M., 2007, Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

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

Wang, X., Ma, J., Wang, Y. and He, B., 2002, Structural Characterization of Phosphorylated Chitosan and Their Application as Effective Additives of Calcium Phosphate Cements, *Biomaterials*, 22, 2247-2255.

Yıldız, E., 1995, Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile içme sularından nitrit ve nitrat uzaklaştırılması, *Atatürk Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Bölümü*, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

Zhou, X.D., Kot, S.C., 1995, Heavy Metal Ion Adsorption On Sedıments Of The Weıho And Hanjıang Rıvers, Chına, *Journal of Environmental Hydrology*, Volume 3, Number 2 .

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Nuray BIYIK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Sivas 01.01.1970
Telefon	**:**	
Faks	**:**	
e-mail	**:**	nuraybiyik@ hotmail.com.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	Sivas Meslek Lisesi	1988
Üniversite	**:**	Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi	1994
Yüksek Lisan	**:**	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam ediyor
Doktora	**:**		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
1995	Milli Eğitim	Öğretmen

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR