



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSANIN YENİ TİP TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmet PAŞA

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL-2017**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSANIN YENİ TİP TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

[AHMET PAŞA]

[KİMYA ANABİLİM DALI]

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
EYLÜL-2017**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSANIN YENİ TİP TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmet PAŞA
KİMYAANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd. Doç. Dr. Mahir Timur danışmanlığında hazırlanan bu tez 07/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Mahir Timur
Başkan

Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK
Üye

Doç.Dr. Cahit DEMETGÜL
Üye

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: MKÜ BAP 13220

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

07/09/2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklikyapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Ahmet PAŞA

ÖZET

KİTOSANIN YENİ TİP TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Biyopolimerler; proteinler, polisakkaridler ve sentetik polimerlerden elde edilen biyomateryallerdir. Bunlar kimya, biyoloji, fizik, tıp ve gıda bilimleri alanlarında tercih edilmekte fakat bu materyallerin sulu ortamlarda, mekanik özellikleri ve stabilite eksikliği bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çapraz bağlama ile biyomateryallerin bu özellikleri geliştirilebilir.

Bu çalışmada bir biyopolimer olan kitosanın dialdehit ve diketon ile çapraz bağlı yeni türevlerinin sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak salisilaldehit, 2-hidroksi asetofenon, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,4-dihidroksiasetofenon ile 1,2-dibromoetanin kondenzasyonu ile sentezlenen literatürde mevcut olan dialdehit ve diketon bileşikleri kullanılmıştır.

Çalışmada hedeflenen çapraz bağlı kitosan türevleri, kitosanda bulunan primer amin grupları ile dialdehit ve diketon grupları arasındaki imin oluşum tepkimeleri sonucunda sentezlenmiştir. Hazırlanan yeni çapraz bağlı kitosan türevlerinin yapı tayin işlemleri elementel analiz (C,H,N), SEM, FT-IR, ve TG-DTG teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızın diğer bir aşamasında ise, her bir türevin suda şişme davranışları takip edilmiş ve ilgili parametreler hesaplanmıştır. En son olarak her bir türevin metal tutma kapasitesi çalışılmış ve metal miktarı MP-AES ile belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde çalışmada yeni çapraz bağlı kitosan türevlerinin sentezlendiği, su tutma kapasitelerinin kitosana karşılaştırıldığında yüksek olduğu ve metal tutma kapasitelerinin kitosana oranla yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2017, 82 pages

Anahtar Kelimeler: Kitosan, çapraz bağlama, hidrojel, şişme, metal absorpsiyonu.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CHITOSAN DERIVATIVES

Biopolymers; biomaterials derived from proteins, polysaccharides and synthetic polymers. These are preferred in the fields of chemistry, biology, physics, medicine and food science, but their mechanical properties and lack of stability are disadvantages in aqueous media. By cross-linking these properties of biomaterials can be improved. In this study, synthesis and characterization of chitosan, a biopolymer, of dialdehyde and diketone cross-linked new derivatives have been realized. The dialdehyde and diketone compounds available in the literature synthesized by the condensation of salicylaldehyde, 2-hydroxyacetophenone, 2,4-dihydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxyacetophenone with 1,2-dibromoethane as cross-linkers were used.

The cross-linked chitosan derivatives targeted in the study were synthesized as a result of imine formation reactions between the primary amine groups in the chitosan and the dialdehyde and diketone groups. Structural analysis of the new cross-linked chitosan derivatives prepared were performed by elemental analysis (C, H, N), SEM, FT-IR, and TG-DTG techniques.

In the other half of our study, the swelling behavior of each derivative was studied. Lastly, the metal holding capacity of each derivative was studied and the amount of metal was determined by MP-AES.

When the results of the analyzes are evaluated, it is concluded that the new cross-linked chitosan derivatives are synthesized in the study, the water retention capacities are higher when compared to chitosan and the metal retention capacities are higher than the chitosan.

2017, 82 pages

Key Words: Chitosan, Cross-linking, hydrogel, swelling, metal absorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR'a katkılarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan MKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, MKÜ Altınözü Tarım Bilimleri Meslek Yüksekokulu'na ve maddi destek veren MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasında her türlü yardımı esirgemeyen arkadaşım Hüseyin SIKAR'a

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler ...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	V
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1. Materyal	16
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	16
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	16
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. Dialehit ve diketon sentezi	17
3.2.1.1. 1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan (L1) sentezi.....	17
3.2.1.2. 1,2-Bis(2'-asetilfenoksi)etan (L2) Sentezi	17
3.2.1.3. 1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L3) sentezi	18
3.2.1.4. 1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L4) sentezi.....	19
3.2.2. Çapraz Bağlı Kitosan Türevleri Sentezi.....	19
3.2.2.1. Kitosan-[1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan] (CS-L1) Sentezi	19
3.2.2.2. Kitosan-[1,2-Bis(2'-asetilfenoksi) etan] (CS-L2) Sentezi	20
3.2.2.3. Kitosan-[1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L3) Sentezi.....	21
3.2.2.4. Kitosan-[1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L4) Sentezi	22
3.2.3. Kitosan Türevlerinin Şişme Davranışları:.....	23
3.2.4. Metal Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	25
4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi	25
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	26
4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	27
4.4. TGA-DTG Bulgularının Değerlendirilmesi	28
4.5. SEM Analizi.....	29
4.6. Şişme Karakterizasyonu.....	31
4.6.1. Denge şişme Değerleri	31
4.6.2. Dengede su içeriği.....	35
4.6.3. Şişme Kinetiği.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
4.7. Metal Tutma Kapasitesinin Değerlendirilmesi	37
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	46
EKLER.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kitin, Kitosan ve selüloz yapıları.....	3
Şekil 1.2. Bazı kitosan türevleri	4
Şekil 1.3. jel yapısı	5
Şekil 1.4. Jelin suyu tutması.....	6
Şekil 1.5. Çapraz bağlanma türleri	6
Şekil 2.1. Glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosan	11
Şekil 2.2. a) Kitosan, b) Metil oranj.....	11
Şekil 2.3. İyonik çapraz bağlı kitosan	12
Şekil 2.4. Kitosanın amidoksim türevinin eldesi	13
Şekil 2.5. Kitosanın piridil imin türevi ve Pd kompleksinin eldesi	13
Şekil 2.6. Formaldehit ile çapraz bağlı Kitosan	14
Şekil 2.7. Kitosanın aminoasit türevinin eldesi.....	14
Şekil 2.8. Kitosanın vic-dioksim türevi	15
Şekil 3.1. 1,2-Bis-(2'-asetilfenoksi)etan (L1) sentezi.....	17
Şekil 3.2. 1,2-Bis-(2-acetylphenoxy)ethane (L2) sentezi.....	18
Şekil 3.3. 1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L3) sentezi	18
Şekil 3.4. 1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L4) sentezi.....	19
Şekil 3.5. Kitosan-[1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan](CS-L1) muhtemel yapısı	20
Şekil 3.6. Kitosan-[1,2-Bis(2'-asetilfenoksi) etan] (CS-L2) muhtemel yapısı	21
Şekil 3.7. Kitosan-[1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L3) muhtemel yapısı	22
Şekil 3.8. Kitosan-[1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L4) muhtemel yapısı	23
Şekil 4.1. Sübstitüsyon Derecesinin belirlenmesinde kullanılan Kitosan türevinin monomeri.	27
Şekil 4.2. Kitosan ve Kitosan Türevlerinin SEM Görüntüleri.	31
Şekil 4.3. CS-L1 türevinin 25°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	32
Şekil 4.4. CS-L1 türevinin 37°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	32
Şekil 4.5. CS-L2 türevinin 25°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	32
Şekil 4.6. CS-L2 türevinin 37°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	33
Şekil 4.7. CS-L3 türevinin 25°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	33
Şekil 4.8. CS-L3 türevinin 37°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	34
Şekil 4.9. CS-L4 türevinin 25°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	34
Şekil 4.10. CS-L4 türevinin 37°C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	34
Şekil 4.11. Metal Bağlı Kitosan Türevlerinin Muhtemel Yapısı.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Renk Değerlendirmesi	25
Çizelge 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	27
Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Sonuçları	28
Çizelge 4.4. Biyopolimerlerin Termal Bozunma Değerleri	29
Çizelge 4.5. Kitosan Türevlerinin 25°C 'de Ph 3,0; 7,0 ve 10,0'deki DSI Değerleri	35
Çizelge 4.6. Cs-L1'in Şişme Kinetiği İle İlgili Parametreleri	35
Çizelge 4.7. Cs-L2'nin Şişme Kinetiği İle İlgili Parametreleri	36
Çizelge 4.8. Cs-L3'ün Şişme Kinetiği İle İlgili Parametreleri	36
Çizelge 4.9. Cs-L4'ün Şişme Kinetiği İle İlgili Parametreleri	36
Çizelge 4.10. Kitosan Türevlerinin Metal Tutma Kapasiteleri (mg/g)	37
Çizelge 4.11. Kitosan Türevlerinin Metal Tutma Kapasiteleri	38

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

M :Molar
g: Gram
Dak: Dakika
mg :Miligram
°C: Santigrat Derece
mt : t(dak) anındaki hidrojinin kütlesi
m0 : başlangıçtaki kuru polimer kütlesi
ml: Mililitre
mmol : Milimol
t: Süre (dakika)
Md: Dengedeki hidrojinin kütlesi
dS/dt : Şişme hızı
ks :şişme hız sabiti
Smak: Hidrojinin denge anındaki (teorik) şişme değeri
S: t anındaki şişme değeri
ro : Başlangıç şişme hızı
DS: Substitüsyon Derecesi

KISALTMALAR

FT-IR:Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MP-AES: Mikrop plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
TGA-DTG: Termo Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
SEM: Taramalı Elektron mikroskobu
DSİ: Dengede su içeriği

1.GİRİŞ

Biyopolimerler, canlı kaynakların doğrudan kendilerinden, canlı yapıların metabolizmalarının ara ya da ana ürünlerinin sentetik olarak polimerizasyonundan veya canlı organizmaların doğrudan polimerleşmesi sonucunda elde edilebilen çok önemli polimerlerdir.

Genelde biyopolimerler iki temel grupta tanımlanabilir;

1. Mikroorganizmalar, bitkiler ve hayvanlar gibi biyolojik sistemler tarafından üretilen polimerler
2. Aminoasitler, şekerler ve doğal yağlar gibi biyolojik başlangıç malzemelerinden kimyasal olarak sentezlenen polimerler (U.S. Congress, Office of Technology Assessment)

Sentetik polimerlerin kullanımı insan sağlığına ve çevreye yönelik parçalanamama ve yenilenebilmeme gibi bazı sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu malzemeleri çok kullanışlı yapan sağlamlık ve dayanıklılık özellikleri aynı zamanda doğada kalma sürelerini uzatmakta ve yok edilebilmelerini zorlaştırmaktadır. Bu sorunlar, biyolojik hammaddelerden üretilen polimerlere ilginin artmasına neden oldu. Bu biyopolimerler çeşitli çevresel sorunların aşılmasına katkı sağlayabilir.

Esasında biyopolimerler tüm canlı organizmaların temel yapı birimleri olarak kabul edilebilir. Genetik bilginin aktarılmasını sağlayan DNA dev (makro) molekülleri, insan vücudunun temel yapı taşları proteinler ve kas dokuları, bitki hücrelerinin çeperlerini oluşturan selüloz, insanların ve hayvanların en temel besin kaynağı ve yapı birimi olan karbonhidratlar vs. yukarıda da belirtildiği gibi birer biyopolimerdir.

Biyopolimerler; kabuklu canlılar, mantarlar ve odun gibi doğal malzemelerden türevlendirilir. Geri dönüştürülebilirler, biyobozunur ve biyouyumludurlar. Doğal yapıları itibariyle antibakteriyel özellik gösterebilirler. Biyopolimerlerden üretilmiş nanolif yüzeyler; hava filtrasyonunda, koruyucu giysilerde, zirai ilaçlamada ara malzeme olarak nanokompozitlerde kullanılmaktadır(Schiffman ve Schauer, 2008).

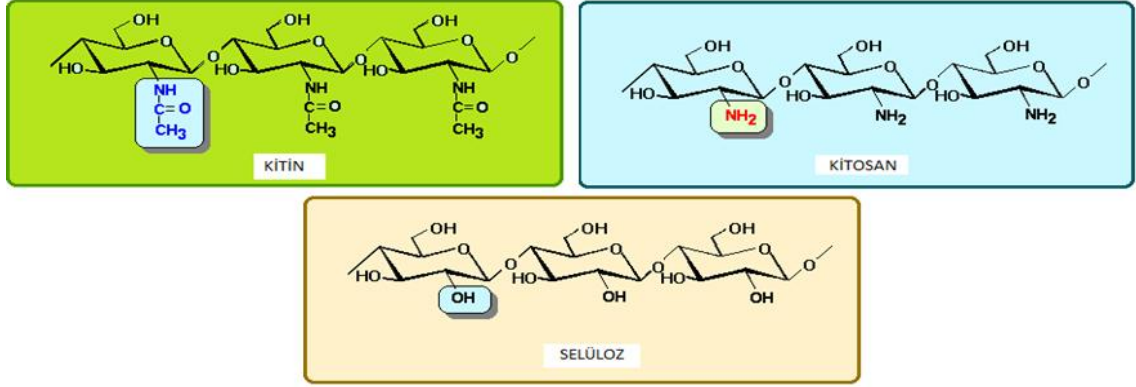
Biyopolimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir, mikrobiyel olarak sentezlenebilir ya da petrol temelli kimyasallar yoluyla sentezlenebilir. Bunun yanısıra iki ya da daha fazla biyopolimerin karıştırılması ile yeni biyopolimerler de üretilebilir (Mohanty ve ark., 2002).

Biyopolimerlerin yaygın şekilde kullanıldığı alanlar; gıda sektöründe katkı maddesi olarak, tıp ve ilaç sektöründe yapay organ uygulamalarında ve ilaç iletim sistemlerinde, tekstil sanayinde boyama ve giyim eşyalarında dayanıklılık artıcı olarak, kağıt sanayinde kalite artırıcı olarak ve kozmetik sanayinde yapı düzenleyici olarak sayılabilir. Ayrıca atık haline geldiklerinde biyolojik olarak parçalanabildikleri için doğaya plastikler kadar zarar vermedikleri düşünülmektedir ve geri dönüşümlerinin de kolay olmasından dolayı son zamanlarda gıda paketlenme sektöründe hidrokarbonlar yerine karbonhidratların kullanımı konusunda çalışmalar yapılmaktadır.(Loizou ve ark.2006)

Polisakkaritler, basit şekerlerden oluşmuş polimerlerdir. Polisakkaritlerin iki temel işlevi vardır. Bazıları nişasta gibi, hücre yaşamı için enerji deposudur bazıları ise selüloz gibi, canlı sistemlerde yapı malzemesi olarak görev yapar. Proteinlerden sonra, polisakkaritler en ayrıntılı ve çeşitli yapıya sahip biyopolimer grubu olarak kabul edilebilir. (Rinaudo ve ark.2002)

Biyopolimerlerden kitin ve kitosan aminopolisakkarittirler. Kitin [β -(1-4)-poli-N-asetil-D-glukozamin], yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların iskeletlerinin esas maddesi olup bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında da yer almaktadır. Selülozda C-2 karbonundaki hidroksil grubu yerine kitinde asetamido grubu bulunmaktadır (Şekil 1.1). Kitin, selülozdan sonra en fazla üretilen polisakkarit olmasına karşılık özellikle çözünme konusunda çok sıkıntı yaşanırken, kitinin alkali ortamda deasetilasyonu sonucu elde edilen, lif oluşturabilen kitosan hem saf hem de kompozit olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Her iki biyopolimer de biyo-uyumlu, biyo-bozunur, non-toksik ve de belli bir oranda antimikrobiyeldir. Her ikisi de yeni özellikler ve fonksiyonlar kazandırılmak adına kimyasal ve mekanik modifikasyona açıktır(Jayakumar ve ark., 2010; Pillai ve ark., 2009).



Şekil 1.1. Kitin, Kitosan ve selüloz yapıları

Kitosanın fizikokimyasal özellikleri, deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile değişmektedir. Deasetilasyon derecesi (DD); deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre oranını gösterir. (Burkhanova, 2000).

Kitinin aksine kitosan sulu asidik ortamlarda çözünür. Kitosan C-2 pozisyonunda bulunan $-NH_2$ gruplarının protonlanması sonucu çözünür ve böylelikle asidik ortamlarda polielektrolite dönüşür.

Kitosan, glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi inorganik ve organik asitlerle suda çözünebilir formlara dönüşür.

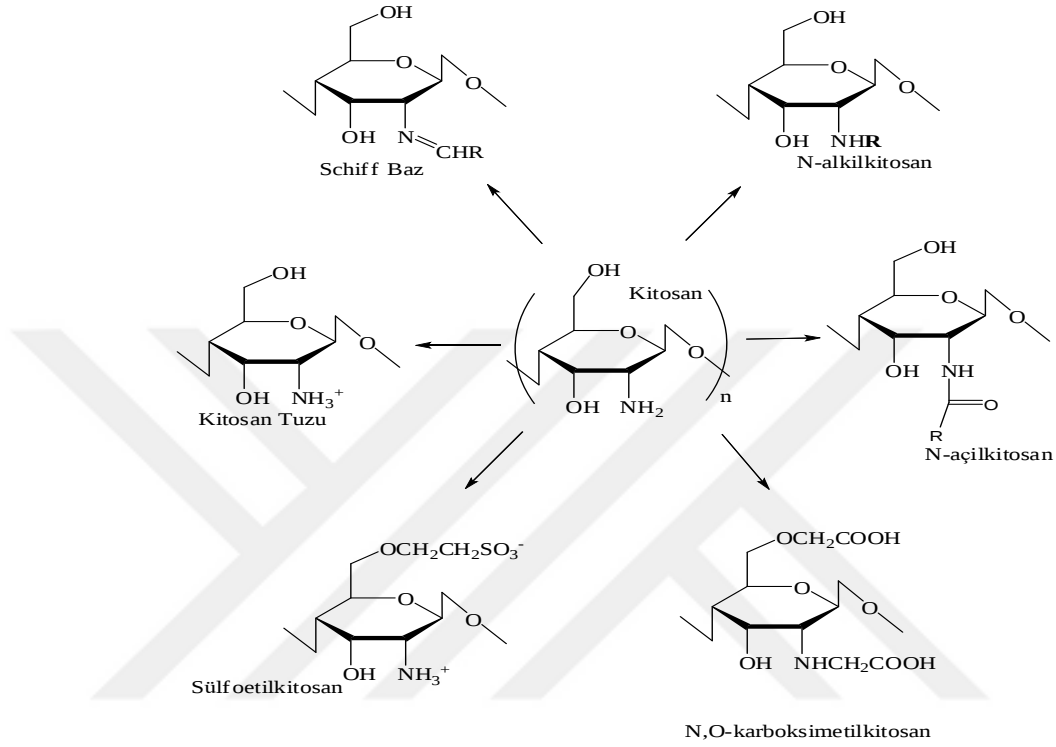
Kitosan kararlı kristal yapısından dolayı pH=7'nin üzerindeki sulu çözeltilerde çözünmez. Kitosanın çözünürlüğü genelde %1'lik veya 0,1 M asetik asit ile test edilir. Polimerin çözünmesi için gereken asit miktarı polimerin içerdiği $-NH_2$ gruplarının miktarından az olmamalıdır.

Kitosan derişimi arttıkça, ortam sıcaklığı azaldıkça veya kitosanın asetilasyon derecesi arttıkça kitosan çözeltisinin viskozitesi artar. Kitosan çözeltisinin hazırlandığı asit türüne bağlı olarak da viskozite değişmektedir (Singla ve Chawla, 2001).

Biyobozunur bir polimer olan kitosan, toksik, tahriş edici ve alerjik değildir. Bu özellikleriyle kitosanın, farmasötik ve medikal açıdan önemli kullanım alanları mevcuttur. Bunun yanı sıra veterinerlik, tarım, ziraat, tekstil, kozmetik, dişçilik, besin endüstrisi, fotoğrafçılık gibi çeşitli alanlarda çok sayıda uygulamaları vardır.

Kitosan primer amin grubunun ve primer ve sekonder hidroksil gruplarının reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. N-alkil kitosan, N-karboksi alkil (aril) kitosan, N-karboksiasil kitosan, O-karboksialkil kitosan, şeker türevleri ve

metal iyon şelatları kitosan türevlerinden bazılarıdır(Şekil 1.2). Kitosanın enzimatik ya da kimyasal hidrolizi ve radyasyon depolimerizasyon yöntemi ile oligomerleri hazırlanabilmektedir(Hai ve ark., 2003).



Şekil 1.2.Bazı kitosan türevleri

Artan sanayileşme ile birçok sanayi dalının havada suda ve toprakta yaratmış oldukları ağır metal kirliliği endişe verici düzeyde artmıştır.

Su kaynaklarının ağır metal kirlenmesi, bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar için tehlikeli olup, insanlar için kanserojen olabilir (Boddu ve ark., 2008; Francisco ve ark., 2008)

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanmaz ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir, bu da halk sağlığının bozulmasına ve çeşitli hastalık ve rahatsızlıklara neden olur(Kannamba ve ark., 2010; Wu ve ark., 2009; Krishnapriya ve Kandaswamy, 2009; Gupta ve ark., 2011).

Doğal formdaki ve kimyasal olarak modifiye edilmiş biyopolimerler metal iyonlarıyla olan etkileşimleri nedeniyle son 30 yıldır ağır metal iyonlarının endüstriyel

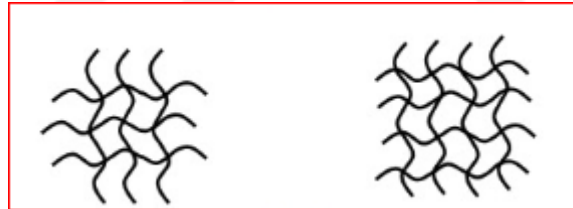
atıklardan ayrılması amacıyla kapsamlı olarak çalışılmıştır. Sentetik reçinelerin yüksek maliyeti ve artan kirlilik yeni ve düşük maliyetli adsorbentlere olan ihtiyacı arttırmıştır. Kitosan'ın doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması metal tutma yeteneği ve seçiciliği, onu atıksu arıtımı için en uygun malzemelerden biri haline getirmiştir(Babel ve Kurniawan, 2003; Pradhan ve ark., 2005).

Aldehit veya ketonlarla sentezlenen Schiff bazı kitosan türevleri genellikle kitosanın metal tutma kapasitesini arttırmaktadır(Muzzarelli, 1977).

Farmasötik alanda kitosan kullanılarak jel, film, sünger, tablet ve mikropartiküler sistemler (mikroküre, mikroboncuk vb.) hazırlanmaktadır.

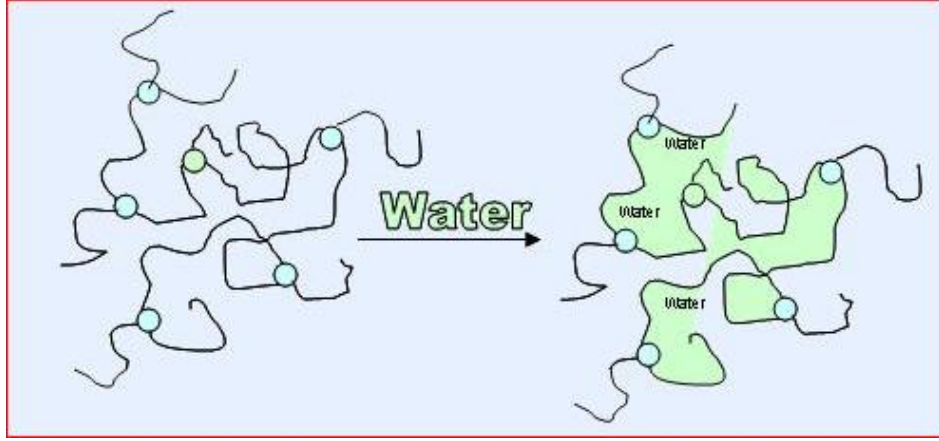
Kitosan filmler genellikle kitosan çözeltisinden hareketle çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmaktadır. Filmler, kitosan çözeltisinin belli bir süre çapraz bağlayıcı çözeltisine batırılması ile çapraz bağlanmaktadır. Kitosan filmlerde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça, filmlerin su tutma kapasitesinin ve filmlerden etkin madde salınımının azaldığı görülmüştür(Duman ve Şenel, 2004).

Jel, çapraz bağlı uzun molekül zincirlerinin meydana getirdiği üç boyutlu ağ şeklinde bir polimerik yapıdır(Şekil1.3).



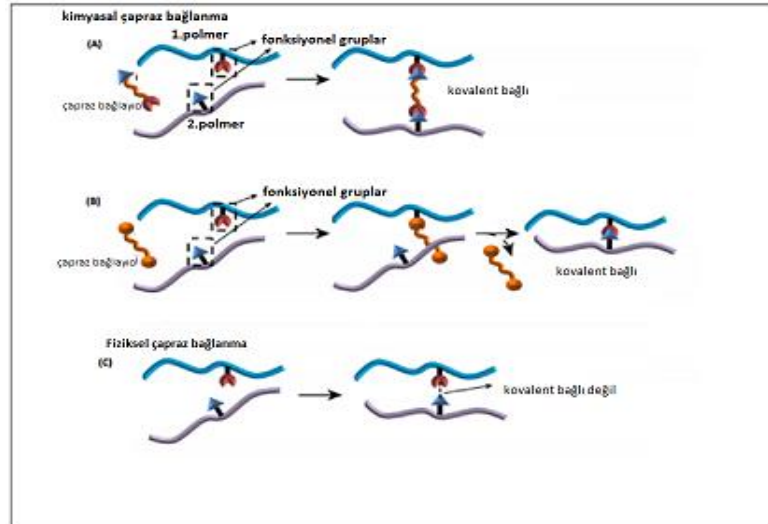
Şekil 1.3. jel yapısı

Polimer jeller iki bileşenden ibarettir; polimer ağları ve çözücü sıvı. Polimer ağı sıvıyı tutar ve dışarıya kaçmasını önler. Bir başka deyişle jelin polimer ağı, önemli bir miktar çözücüğü hapseden bir kap rolü oynar(Şekil 1.4)(Gross ve Bitton, 2013).



Şekil 1.4. Jelin suyu tutması

Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü tutarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı polimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar(Laftah, 2011). Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojeladını alır. Çapraz bağlı polimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ vb. gibi hidrofilik grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Bir hidrojin çapraz bağlı yapısı şekil 1.5'te verilmistir(Basan, 2013; Ahmed, 2015; Hamidi ve ark., 2008; Ganji ve ark., 2010).



Şekil 1.5. Çapraz bağlanma türleri

Jelin denge durumunda içerdği çözücü miktarı, sıcaklığa, polimer-çözücü etkileşmesine ve örgü içinde şişmeye karşı koyan elastik kuvvetlere bağlıdır(Kara, 2003).

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, hidroksil grubu da içeren iki ya da daha çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır(Gombotz ve Hoffmann, 1986; Karadag ve ark., 2009).

Hidrofilik grupların fazlalığı ile sismenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Sismis bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Chua ve Yeong, 2014).

- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan sudur.
- Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı; su saflaştırma, ağır metal, boyar madde uzaklaştırılması, gübre ve ilaçların çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyonu, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorbanolarak kullanılırlar (Rivas ve Geckeler 1992; Rosso ve ark., 2003; Magnin ve ark., 2004).

Hidrojeller polimer ağına asılı olan grupların yapısına bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak sınıflandırılabilir.

Anyonik hidrojeller genellikle karboksilik ya da sülfonik asit gruplarına sahiptir.

Katyonik pH duyarlı hidrojeller genellikle amin grupları içerir. Katyonik hidrojellerde ortamın pH değeri pK_b 'den düşük olduğunda; amin grubunun hidrofilikliğini, elektrostatik itme ve şişme oranını arttıran $-NH_2$ 'den $-NH_3^+$ 'e dönüştür(Aguilar, 2007; Bajpai ve ark., 2011).

Anyonik ve katyonik hidrojin asidik ve bazik çözelti içerisindeki davranış biçimi iyonik monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pK_a değerlerine, iyonlaşma derecesine, ağ yapıdaki iyonlaşan grupların derişimine, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin yapısına, pH'ya, iyonik şiddete ve şişme ortamına bağlıdır.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler başlıca; spektroskopik, yapısal özellikler ve şişme özelliklerinden ibarettir. Çapraz bağlı polimerler uygun çözücü ortamına konulduğunda, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine esit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Peppas and Mikos, 1986; Saraydın ve ark., 2004; Kim ve ark., 2004).

Şişme davranışı gösteren çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda şişme özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütlesindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko ve ark., 1999; Dolbow ve ark., 2004).

% Şişme (% S); aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\%S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumunda hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Elde edilen veriler yardımıyla, denge yüzde şişme, başlangıç şişme hızı, şişme hız sabiti ve teorik denge yüzde şişme gibi değerler hesaplanarak ağ yapılı polimerlerin şişme kinetiği belirlenebilir (Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (DSI);

$$DSI = \frac{m_d - m_0}{m_d} \quad (2)$$

esitliği ile hesaplanır. Esitlikte m_d ; dengedeki (sismis) polimerin kütlesini, m_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir (Saraydın ve ark., 2004).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde deneysel verileri test etmek için birkaç kinetik model kullanılır. Fazla şişen polimerlerde şişme kinetigi eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{ds}{dt} = ks(S_{mak} - S)^2 \quad (3)$$

esitliği uygulanır. Esitlikte dS/dt; şişme hızını, S_{mak}; jelin denge anındaki (t'den) şişme değerini, S; t anındaki şişme değerini ve k_s; şişme hız sabitini göstermektedir. Eşitliğin t=0 için S=0 ve t=t için S=S_{mak} sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{s} = A + Bt \quad (4)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte; B(=1/S_{mak}) en büyük şişme değerinin tersi, A ise hidrojin başlangıç şişme hızının dS/dt veya (1/r₀)'ın karşılığıdır. $A = \frac{1}{k_s(S_{mak})^2}$. K_s şişme hızı sabitleridir. (Karadag ve Saraydın, 2002; Poineseu ve ark.,1984).

Kitosana fonksiyonel grupların eklenmesi, kitosanın metallerle kompleks verme kapasitesini arttırabilir bu da kitosanın adsorpsiyon özelliğini arttırır.

Bu anlamda, kitosanın aldehitlerle modifiye edilmesi ile sentezlenen Schiff bazı-kitosan türevleri analitik ve çevresel uygulamalarda potansiyel metal tutucu olarak kullanılabilir(Hall ve Yalpani, 1980; Rodrigues ve ark., 1998; Wan ve ark., 2010; Monier ve ark.,2010).

Asidik pH'da (3.5-5.5) kitosanın serbest amin grupları protonlandığından metal iyonu ile kitosan türevi arasındaki kompleks oluşumu azalır (Yang ve ark., 2006). Amino grupları pH 6.5-7.0 civarında, serbest amin olarak bulunurlar ayrıca bu pH değerinde kitosan türevinde bulunabilecek fenolik OH grupları deprotonlanacağından kitosan türevinin metal tutma kapasitesi artar(Yang ve ark., 2006; Trimukhe ve Varma, 2008).

Kompleksleşme reaksiyonlarında metal hidroksitlerinin çökmesini engellemek amacıyla pH 8,5 tamponu kullanılır(Krishnapriya ve Kandaswamy, 2010).

Kitosan türevlerinin mg/g olarak metal tutma kapasiteleri aşağıdaki formülle hesaplanır.

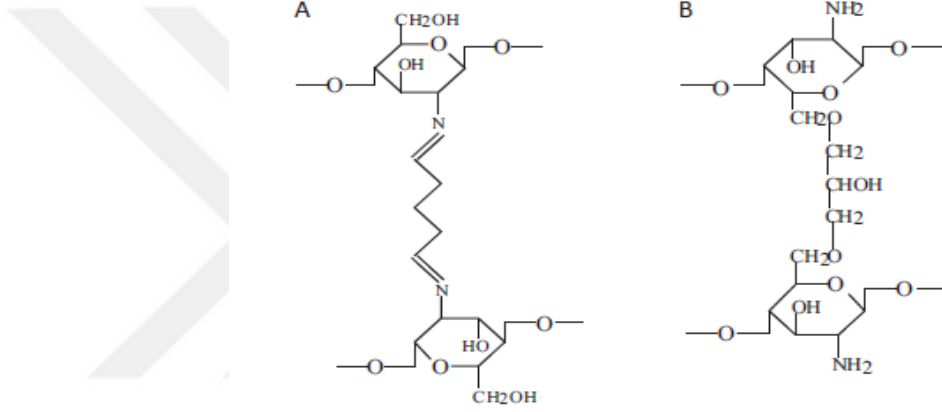
$$C = W_a/W_p \quad (5)$$

Burada C, mg/g olarak metal tutma kapasitesini, W_a (mg) olarak tutulan metal miktarını, W_p ise türevin gram olarak kütlesini vermektedir.



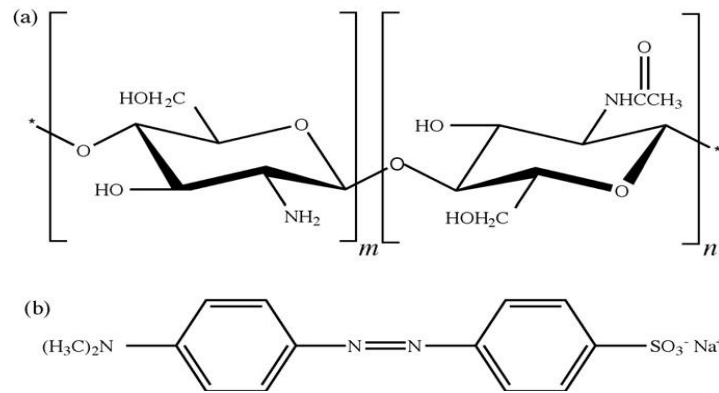
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Rodrigo ve ark. 2011 glutaraldehit ve epiklorohidrin ile çapraz bağlı farklı fonksiyonel gruplara sahip kitosan türevlerini sentezlemiş ve bu türevlerin yanı sıra kitosanın bakır, krom ve civa kompleksleri sentezlenmiştir. Metal kompleksleri X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) incelenmiş ve bu yapılardan glutaraldehit ile çapraz bağlı türevin metal bağlama oranının diğer türevlerden fazla olduğunu ve bunun nedeninin kitosanın amino grubu ile aldehit arasında oluşan imin ($C=N$) yapısından kaynaklandığını belirtmiştir(Şekil 2.1).



Şekil 2.1.Glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosan

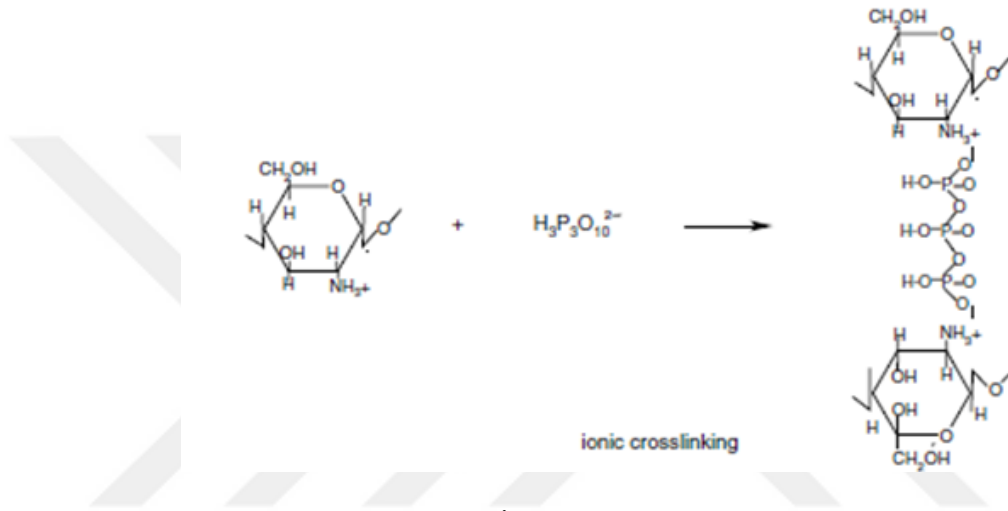
Morais ve ark. (2007) glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan türevinin anyonik boyar madde olan metil oranj sorpsiyonu çalışılmıştır(Şekil 2.2).



Şekil 2.2. a) Kitosan, b) Metil oranj

Yapılan çalışmada çapraz bağlı kitosan türevinin, negatif yüklü boyalar için mükemmel bir tutucu olduğu belirtilmiştir.

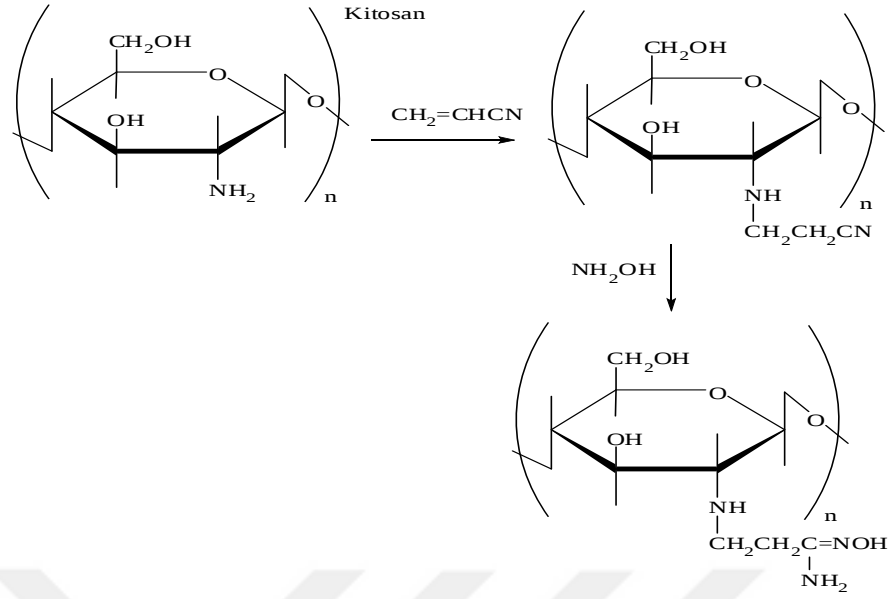
Lee ve ark. (2001) kitosan-tripolifosfat (TPP) çapraz bağlı mikroküreleri sentezlemiş ve bakır(II) iyonu tutma yeteneğini incelemiştir. Sentezlenen kitosan-tripolifosfat (TPP) çapraz bağlı mikrokürelerin metal tutma kapasitelerinin, çapraz bağlanma ve şişme özelliklerinden büyük ölçüde etkilendiğini ve en iyi metal tutma kapasitesinin pH 5'te gerçekleştiğini belirtmiştir(Şekil 2.3).



Şekil 2.3. İyonik çapraz bağlı kitosan

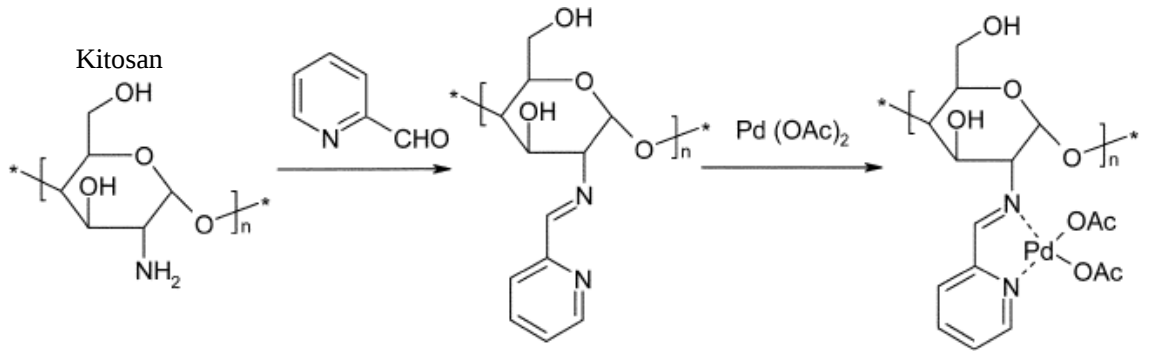
İyonik çapraz bağlama, polimerin kristalinitesini düşürmekle kalmamış aynı zamanda, metal iyonlarının alımları için kitosan üzerindeki serbest amin oranını düşürmüştü ve dolayısıyla Cu(II) adsorpsiyonunun azalmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Kondo ve ark. (1999), deasetilasyon derecesi %100 olan kitosanın siyanoetil-kitosan türevini sentezleyip elde ettikleri bu bileşiği hidroksilamin ile muamele ederek amidoksim-kitosanı sentezlemişlerdir(Şekil 2.4). Sentezledikleri bu bileşiğin metal adsorpsiyon özelliğini inceleyip, sonuçları *N*-(sülfopropil)-kitosan ile kıyasladıklarında; Cu(II) adsorpsiyonu için 1,6 kat daha iyi sonuç elde ettiklerini rapor etmişlerdir.



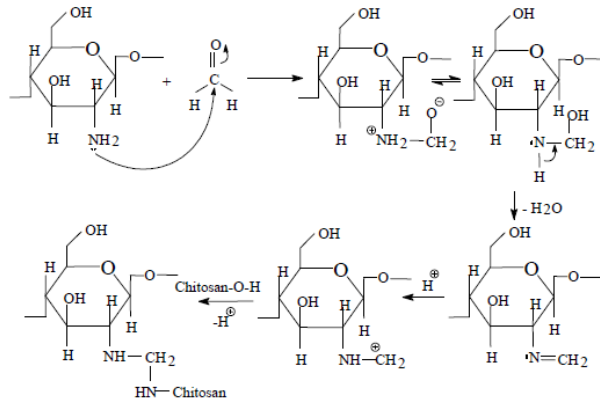
Şekil 2.4. Kitosanın amidoksım türevinin eldesi

Hardy ve ark. (2004), kitosan ile 2-piridinkarkoksialdehit'in reaksiyonunda Schiff baz-kitosan bileşiğini elde etmişlerdir(Şekil 2.5). Yeni tip kitosan türevi olduğunu belirttikleri bileşiğin Pd kompleksini sentezlemiş ve Heck ve Suzuki tepkimelerinde katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizör çalışması sonucunda kompleksin oldukça etkin bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.5. Kitosanın piridil imin türevi ve Pd kompleksinin eldesi

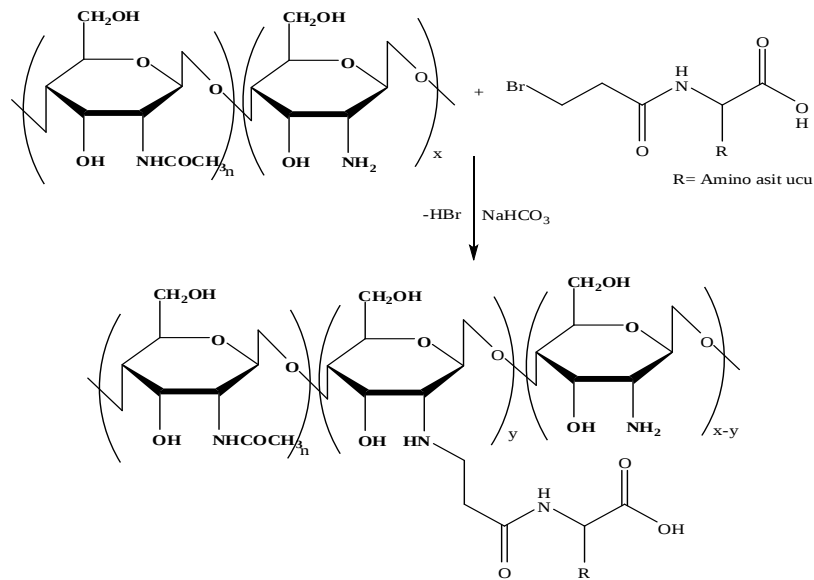
Singh ve ark. (2005), kitosanın formaldehit ile çapraz bağlı hidrojelini sentezlemişlerdir(Şekil 2.6). Hidrojin su absorplama kapasitesi çalışılmış ve çapraz bağlı polimerik hidrojin yüksek bir şişme oranına sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Formaldehit ile çapraz bağlı Kitosan

Huang ve ark. (2007), kitosan destekli metallotetrafenilforfirin'lerin sentezini gerçekleştirip, metal (Fe^{3+} , Co^{2+} ve Mn^{3+}) içeriğini UV-Vis spektroskopisi yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri kompleksleri sikloheksan oksidasyonu tepkimelerinde heterojen katalizör olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak en iyi dönüşümün Co^{2+} kompleksi ve en iyi seçiciliğin Fe^{3+} kompleksi tarafından gerçekleştiği bildirilmiştir.

Gomes ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada; kitosan ile aminoasitleri muamele etmiş ve N-(γ -propanoyl-amino asit)-kitosan türevlerini elde etmişlerdir(Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kitosanın aminoasit türevinin eldesi

Şekil 2.8. Kitosanın vic-dioksim türevi

15

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- kitosan (Aldrich) deasetilasyon derecesi: %75
- 2,4-dihidroksi benzaldehit (ROTH)
- 2,4-dihidroksi asetofenon (Merck)
- Salisil aldehit (Merck)
- 2-hidroksi asetofenon(Merck)
- 1,2-dibromo etan (Sigma Aldrich)
- Asetik asit (Sigma Aldrich)
- K₂CO₃ (Merck)
- Aseton (Sigma Aldrich)
- Etanol (Merck)
- Trietilamin (Sigma-Aldrich)
- THF (tetrahidrofuran) (Merck)
- NaOH (Merck)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Vakumlu Etüv: Nüve EV018 marka cihaz.
- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR).
- Elementel Analiz Cihazı: THERMO SCIENTIFIC Flash 2000
- MP-AES: Agilent 4100 marka cihaz.
- TGA-DTG Cihazı: Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT).
- Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): JEOL 5500 / OXFORD Inca-X

3.2. Yöntem

3.2.1. Dialdehit ve diketon sentez

i

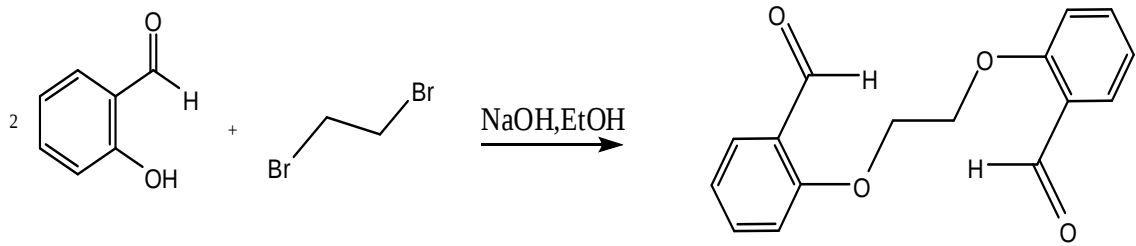
3.2.1.1. 1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan (L1) sentezi

Literatürde (Amstrong, 1975), belirtildiği gibi 250 ml'lik balona salisilaldehitin (24,4g, 0,2 mol) 20 ml etil alkoldeki çözeltisine sodyum hidroksitin (8,0 g, 0,2 mol) 400 ml sudaki çözeltisi eklenir ve karışım ısıtılır. Karışıma (18,4 g, 0,1 mol) 1,2-dibromo etan eklenir. Daha sonra homojen bir karışım elde etmek için (300 ml) etil alkol eklenir. Karışım azot atmosferinde 12 saat kaynatılır. Süre sonunda °C'ye soğutulur ve krem kıvamında çökelek oluşur. Çökelek eter - kloroform karışımından yeniden kristallendirildi. Bileşik, erime noktası, elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi.

Erime noktası 12 °C (lit.128-130), verim: % 44, IR(ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1681 (C=O aldehit), 1400-1550 (C-H alifatik), 1241 (C-O-aromatik), 746 orto substituent .

Elementel Analiz (Hesaplanan): C: 71,10; H: 5,22; O: 23,68

Elementel Analiz (Ölçülen) :C: 71,79; H: 5,28; O: 22,93



Şekil 3.1. 1,2-Bis-(2'-asetilfenoksi)etan (L1) sentezi

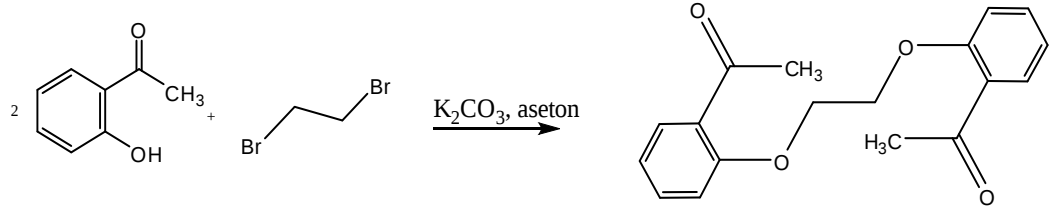
3.2.1.2. 1,2-Bis-(2'-asetilfenoksi)etan (L2) Sentezi

2-hidroksiasetofenon (20 mmol, 2,72 g, 2,4 ml) ve 1,2-dibrometan (10 mmol, 1,88g, 0,86 ml) ve susuz K_2CO_3 (3,0 g) kuru asetonda 12 saat kaynatıldı. Süre sonunda çözücü fazlası uzaklaştırılarak kristallenmesi için beklendi. Daha saf ürün elde etmek için ham ürün silikajel kullanılarak kolon kromatografisi uygulandı. Bileşik, erime noktası, elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi(Mondal ve ark., 2012).

Erime noktası 126 °C (lit.126), verim: % 38, IR(ATR), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1662 (C=O keton), 1400-1550 (C-H alifatik), 1227 (C-O aromatik), 764 orto substiyent.

Elementel Analiz (Hesaplanan): C: 72,47; H: 6,08; O: 21,45

Elementel Analiz (Ölçülen) : :, 72,71; H: 5,98; O: 21,31



Şekil 3.2. 1,2-Bis-(2-acetylphenoxy)ethane (L2) sentezi

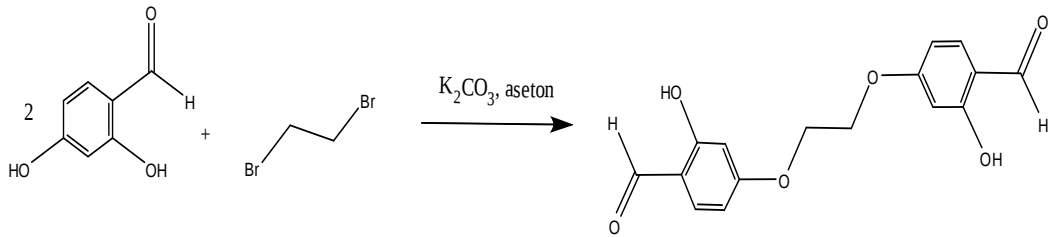
3.2.1.3. 1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L3) sentezi

2,4-dihidroksibenzaldehit (20 mmol, 2,76 g) ve 1,2-dibrometan (10 mmol, 1,88 g, 0,86 ml) ve susuz K₂CO₃ (3,0 g.) kuru asetonda 12 saat kaynatıldı. Çözücü fazlası uzaklaştırılarak etanolden yeniden kristallendirildi. Bileşik erime noktası elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi.

Erime noktası 170 °C (lit.165-169 °C), verim: % 18, IR(ATR), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH) 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1647 (C=O aldehit), 1400-1550 (C-H alifatik), 1250 (eterik C-O-aromatik).

Elementel Analiz (Hesaplanan): C: 63,57; H: 4,67; O: 31,76

Elementel Analiz (Ölçülen) : C: 63,48; H: 4,64; O: 31,88



Şekil 3.3. 1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L3) sentezi

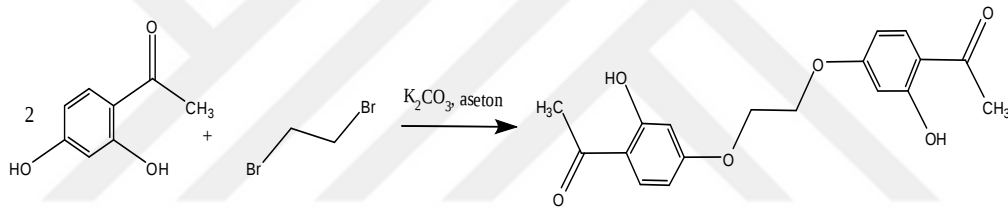
3.2.1.4. 1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L4) sentezi

2,4-dihidroksiasetofenon (20 mmol, 3,04 g) ve 1,2-dibrometan (10 mmol, 1,88 g, 0,86 ml) ve susuz K_2CO_3 (3,0 g) kuru asetonda 12 saat kaynatıldı. Çözücü fazlası uzaklaştırılarak katı ürün dietil eter ile ekstrakte edildi çözücü uzaklaştırıldı ve ürün etanolden yeniden kristallendirildi. Bileşik erime noktası elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi.

Erime noktası 188 °C, verim: % 26, IR(ATR), ν_{max}/cm^{-1} : 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1633 (C=O keton), 1400-1550 (C-H alifatik), 1244 (eterik C-O-aromatik).

Elementel Analiz (Hesaplanan): C: 65,45; H: 5,49; O: 29,06

Elementel Analiz (Ölçülen) : C: 65,72; H: 5,56; O: 28,72



Şekil 3.4. 1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan (L4) sentezi

3.2.2. Çapraz Bağlı Kitosan Türevleri Sentezi

3.2.2.1. Kitosan-[1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan] (CS-L1) Sentezi

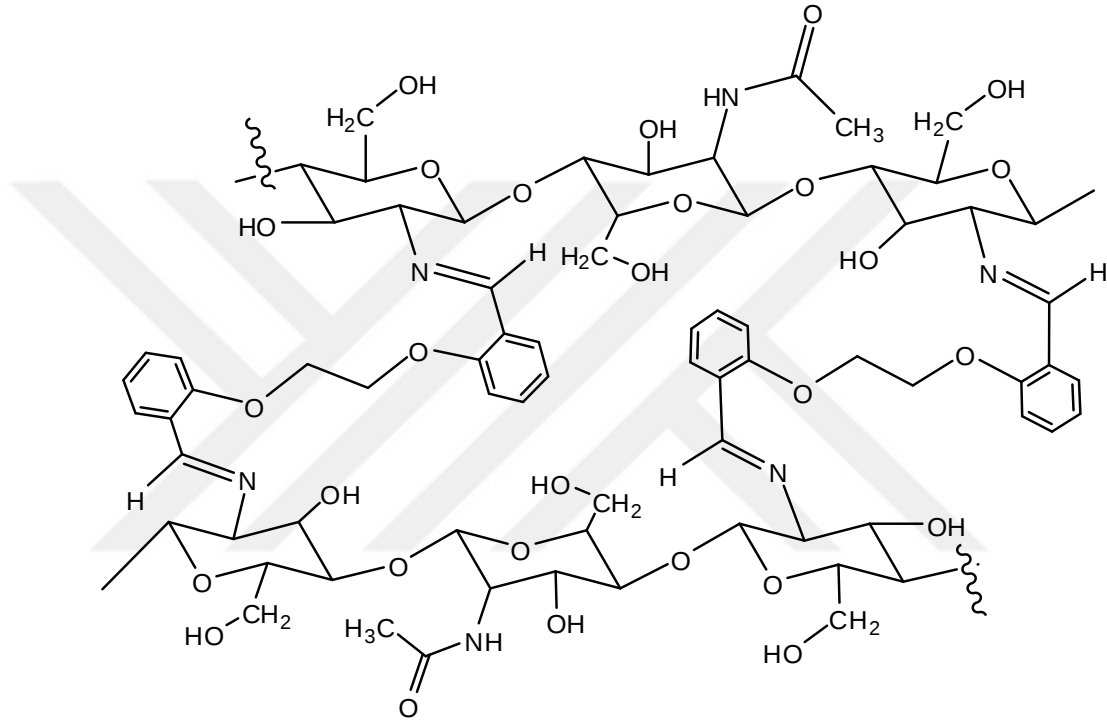
1,0 g Kitosan %1'lik 100 ml asetik asit çözeltisinde 60 °C'de homojen bir karışım elde etmek için 1 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen kitosan çözeltisine L1'in (1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan) (5,83 mmol, 1,57 g) 50 ml etanoldeki çözeltisi eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karıştırarak oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Süre sonunda karışıma 1M $NaHCO_3$ eklenerek kitosan türevi jel formunda çöktürüldü. Jel süzüldü ve 70 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Kitosan ile reaksiyona girmemiş L1, etanol çözücüsü kullanılarak Soxhlet ekstraksiyonu ile ortamdan

uzaklaştırılarak jel saflaştırıldı. Kitosan türevi elementel analiz, FT-IR, TGA, ve SEM ile karakterize edildi.

IR(ATR), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH), 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1675(C=N), 1400-1550 (C-H alifatik), 1239 (eterC-O-aromatik).

Elementel Analiz (kitosan): C: 40,95; H: 6,96;N: 7,41; C/N: 5,53

Elementel Analiz (CS-L1) :C: 45,64; H: 4,74;N: 3,12; C/N: 14,63



Şekil 3.5. Kitosan-[1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan](CS-L1) muhtemel yapısı

3.2.2.2. Kitosan-[1,2-Bis(2'-asetilfenoksi) etan] (CS-L2) Sentezi

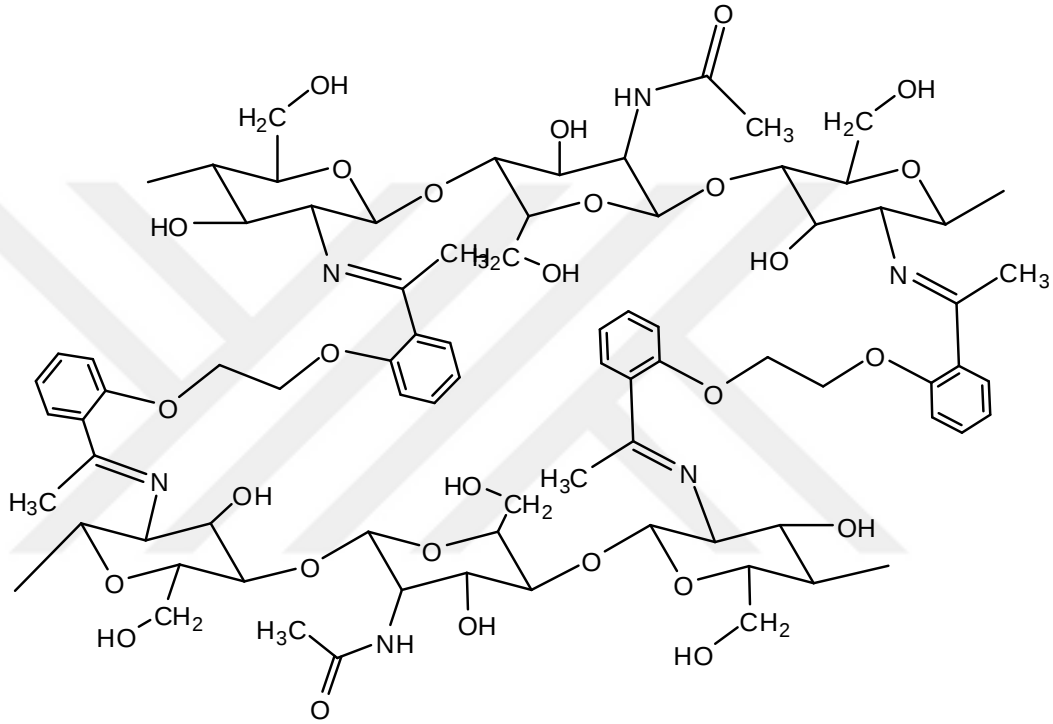
1,0 g Kitosan %1'lik 100 ml asetik asit çözeltisinde 60 °C'de homojen bir karışım elde etmek için 1 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen kitosan çözeltisine L2'nin (1,2-Bis(2'-asetilfenoksi) etan) (5,83 mmol, 1,73 g) 50 ml etanoldeki çözeltisi eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karıştırarak oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Süre sonunda karışıma 1M NaHCO₃ eklenerek kitosan türevi jel formunda çöktürüldü. Jel süzüldü ve 70 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Kitosan ilereaksiyona girmemiş L2, etanol çözücüsü kullanılarak soxhlet ekstraksiyonu ile ortamdan

uzaklaştırılarak jel saflaştırıldı. Kitosan türevi elementel analiz, FT-IR, TGA, ve SEM ile karakterize edildi.

IR(ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH), 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1658(C=N), 1400-1550 (C-H alifatik), 1240 (eter C-O-aromatik).

Elementel Analiz (kitosan): C, 40,95; H, 6,96; N, 7,41; C/N: 5,53

Elementel Analiz (CS-L1) :C, 43,43; H, 5,89; N, 5,57; C/N: 7,80



Şekil 3.6. Kitosan-[1,2-Bis(2'-asetilfenoksi) etan] (CS-L2) muhtemel yapısı

3.2.2.3. Kitosan-[1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L3) Sentezi

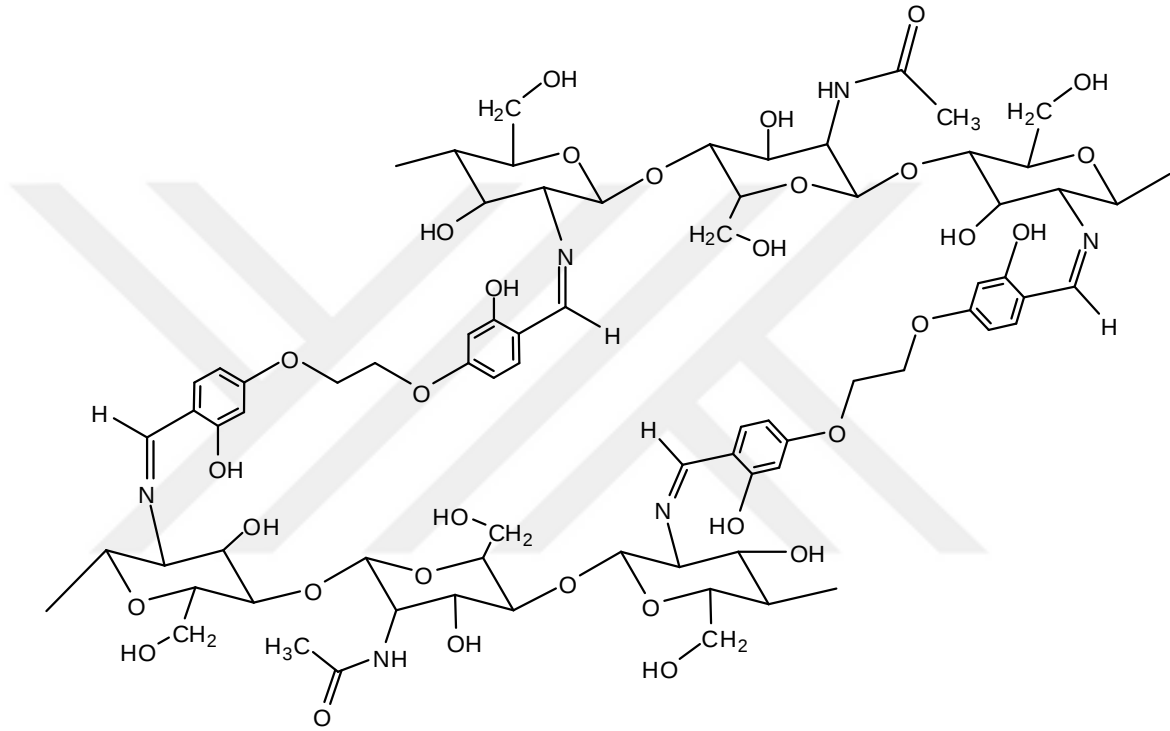
1,0 g Kitosan %1'lik 100 ml asetik asit çözeltisinde 60 °C'de homojen bir karışım elde etmek için 1 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen kitosan çözeltisine L3'ün (1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan) (5,83 mmol, 1,76 g) 50 ml etanoldeki çözeltisi eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karıştırarak oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Süre sonunda karışıma 1M NaHCO₃ eklenerek kitosan türevi jel formunda çöktürüldü. Jel süzüldü ve 70 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Kitosan ile reaksiyona girmemiş L3, etanol çözücüsü kullanılarak soxhlet ekstraksiyonu ile

ortamdan uzaklaştırılarak jel saflaştırıldı. Kitosan türevi elementel analiz, FT-IR, TGA, ve SEM ile karakterize edildi.

IR(ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH), 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1656(C=N), 1400-1550 (C-H alifatik), 1239 (eter C-O-aromatik).

Elementel Analiz (kitosan): C: 40,95; H: 6,96; N: 7,41; C/N: 5,53

Elementel Analiz (CS-L1) :C: 32,43; H: 4,61; N: 1,91; C/N: 16,98



Şekil 3.7. Kitosan-[1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L3) muhtemel yapısı

3.2.2.4. Kitosan-[1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L4) Sentezi

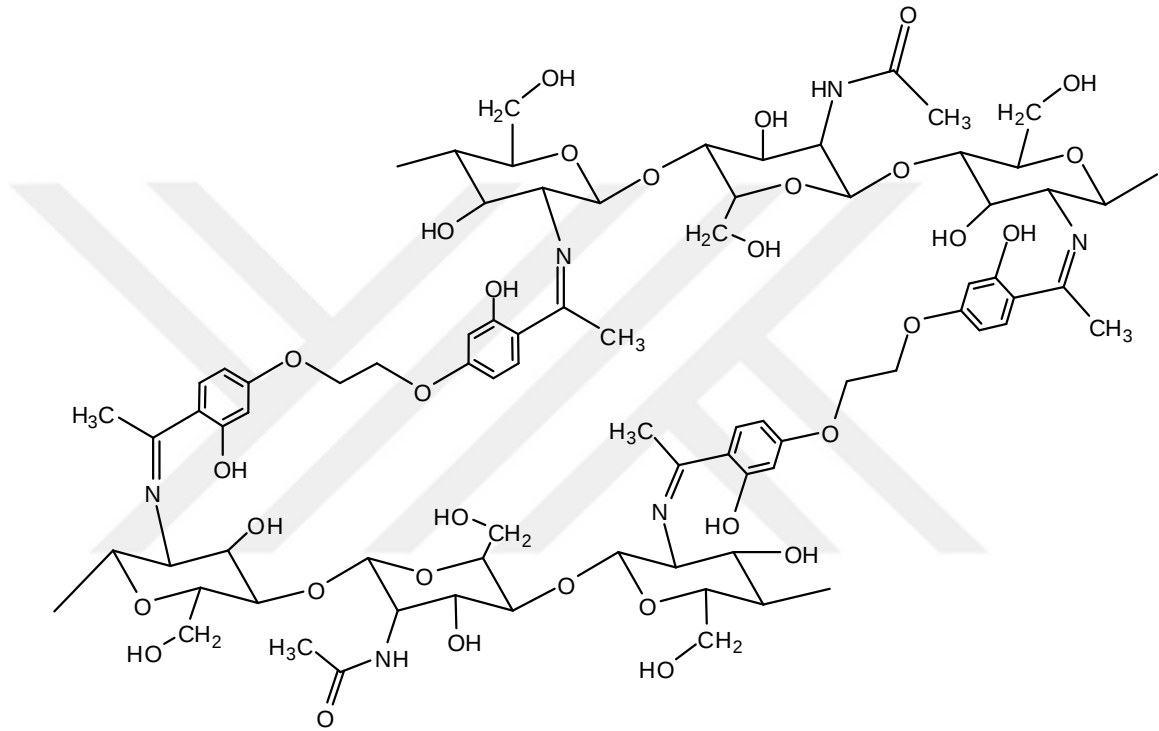
1,0 g Kitosan %1'lik 100 ml asetik asit çözeltisinde 60 °C'de homojen bir karışım elde etmek için 1 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen kitosan çözeltisine L4'ün (1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan) (5,83 mmol, 1,92 g) 50 ml etanoldeki çözeltisi eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karıştırarak oda sıcaklığına soğuması için beklendi. Süre sonunda karışıma 1M NaHCO₃ eklenerek kitosan türevi jel formunda çöktürüldü. Jel süzüldü ve 70 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Kitosan ilereaksiyona girmemiş L4, etanol çözücüsü kullanılarak soxhlet ekstraksiyonu ile

ortamdan uzaklaştırılarak jel saflaştırıldı. Kitosan türevi elementel analiz, FT-IR, TGA, ve SEM ile karakterize edildi.

IR(ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH), 2800–3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1650(C=N), 1400-1550 (C-H alifatik), 1247 (eter C-O-aromatik).

Elementel Analiz (kitosan) : C: 40,95; H: 6,96; N: 7,41; C/N: 5,53

Elementel Analiz (CS-L1) :C: 34,74; H: 5,52; N: 4,29; C/N: 8,10



Şekil 3.8. Kitosan-[1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan] (CS-L4) muhtemel yapısı

3.2.3. Kitosan Türevlerinin Şişme Davranışları:

Çapraz bağlı kitosan türevleri su ortamında 25 ve 37 °C’de pH 3,0; 7,0 ve 10,0’da şişme denemeleri yapılmıştır. pH çözeltilerinin hazırlanmasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılmıştır. Türevden 0,0001 g duyarlılıkla örnekler tartılarak $\pm 0,1$ °C hassasiyetteki su banyosunda, içerisinde pH değeri 3,0; 7,0 ve 10,0 olan su ortamına bırakılmıştır. Hidrojelin bırakıldığı an t=0 olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyinde ki fazla su kurularak tartılmıştır. 180 dakikadan sonra şişme yavaşladığından deney sonlandırılmıştır.

3.2.4. Metal Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

i

Metal adsorpsiyon çalışması pH 8,5'te gerçekleştirilmiştir. 50 mg CS-L, pH 8,5'te tamponlanmış 50 ml 100 ppm'lik Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Fe(II) çözeltisine eklenerek orbital çalkalayıcıda üç saat süreyle oda sıcaklığında 200 rpm'de çalkalanmıştır.

Kitosanın metal tutma kapasitesini belirlemek için, metal çözeltilerinin kitosan ile etkinleştirilmeden önceki ve sonraki iyon derişimleri MP-AES ile ölçülmüştür.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada iki diketon ve iki dialdehit sentezi gerçekleştirilmiş ve bunlar kitosanın amini ile kimyasal bağlanma sonucu schiff bazı oluşturmak üzere reaksiyona girmiş ve çapraz bağlı yeni kitosan türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları; elementel analiz (C, H, N), FT-IR, SEM, TGA-DTG analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır

Jel özelliğine sahip kitosan türevlerinin su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için şişme deneyleri farklı sıcaklık ve pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen çapraz bağlı kitosan türevlerinin metal tutma kapasiteleri [Cu(II), Co(II), Ni(II) Cd(II) ve Fe(II)] çalışılmış ve metal oranı MP-AES ile ölçülmüştür.

4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin renkleri tabloda belirtilmiştir. Başlangıçta kitosanın beyaz-krem renkli olması ve kitosanın dialdehit (L1, L3) ve diketonlarla (L2, L4) reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin başlangıç kitosan renginden farklı olması istenen çapraz bağlı bileşiklerin sentezlendiğine dair önemli bir veridir.

Dialdehit formundaki L1 ve L3 ile sentezlenen CS-L1 ve CS-L3 bileşiklerinin diketon formundaki L2 ve L4 ile sentezlenen CS-L2 ve CS-L4 bileşiklerine göre daha koyu renk tonlarına sahip olmaları dialdehit bileşiklerinin daha çok reaksiyona girerek kitosanın daha çok çapraz bağlandığını göstermektedir. Bilindiği gibi ketonlar sterik etkiden dolayı aldehitlere göre amin'lerle daha zor ve daha yavaş reaksiyon verirler. Deneylerin tümü aynı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş ve dolayısıyla dialdehit bileşikleri ile daha çok çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin renk değerlendirmesi

CS-L1	CS-L2	CS-L3	CS-L4
			

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Elementel analiz, bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli analiz tekniklerinden biridir. Analiz sonuçları yapılara ait önemli bilgiler verdiği gibi C/N oranında bileşiklerin sentezlendiğine dair önemli bir veri olacağı düşünülmektedir.

Sentezlenen çapraz bağlı CS-L biyopolimerlerinin C, H ve N elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiş olup ayrıca C/N oranı değerleri de hesaplanıp çizelgeye eklenmiştir.

Gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda elde edilen bileşiklerde kitosandan gelen azot oranı sabit kalırken reaksiyona giren dikarbonil bileşiklerinden gelen C ve H'lerden dolayı yeni bileşiklerin % C ve % H oranı artmakta ve % N oranı azalmaktadır. Bu değişiklik C/N oranlarının hesaplanmasıyla daha kolay göze çarpmaktadır.

Sentezlenen çapraz bağlı kitosan türevlerinin C/N oranları incelendiğinde CS-L1 ve CS-L3'ün C/N oranlarının CS-L2 ve CS-L4'e oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da dialdehit yapısındaki L1 ve L3'ün kitosanla daha fazla reaksiyona girdiği ve çapraz bağlanmanın diketon yapısındaki L2 ve L4'e göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Çalışmanın hedefi olan bileşiklerin elementel analiz sonuçları çapraz bağlı kitosan türevlerinin sentezlendiğine dair önemli bir veri oluşturmuştur

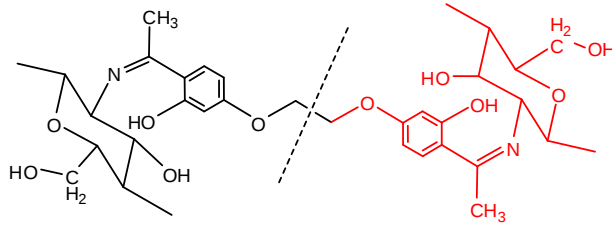
Çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini ve gerçekleşme oranını Sübtitüsyon derecesi ile belirleyebiliriz.

Substitüsyon derecesi (DS), kondenzasyon polimerlerinde bir polimerin temel birimi başına reaksiyona girmiş ortalama grup ya da monomerik birim sayısıdır.

Kitosandaki her bir NH₂ grubuna bağlanan karbonil sayısı bağlanma derecesi olarak (DS) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır(Sheldrick, 1997).

$$DS = \frac{a(C/N)_m - (C/N)_o}{n} \quad (6)$$

(C/N)_m modifiye kitosanın C/N oranı, (C/N)_o başlangıç kitosan C/N oranı, 'a' ve 'n' ise sırasıyla kitosanın modifiye olduktan sonra içerdiği azot ve karbon sayısıdır. Kitosan türevlerinin sübtitüsyon derecesi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi en fazla bağlanma dialdehitlerde olup sıralama CS-L3>CS-L1>CS-L4>CS-L2 şeklindedir.



Şekil 4.1. Sübstütüsyon Derecesinin belirlenmesinde kullanılan Kitosan türevinin monomeri.

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

	SENTEZLENEN (%)						
Bileşik	C	H	N	C/N	DS	a	n
Kitosan	40,95	6,96	7,41	5,53	-		
L1	71,79	5,28	-	-	-		
L2	72,71	5,98	-	-	-		
L3	63,48	4,64	-	-	-		
L4	65,72	5,56	-	-	-		
CS-L1	45,64	4,74	3,12	14,63	0,65	1	14
CS-L2	43,43	5,89	5,57	7,80	0,15	1	15
CS-L3	32,43	4,61	1,91	16,98	0,82	1	14
CS-L4	34,74	5,52	4,29	8,10	0,17	1	15

4.3. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada kullanılan ve sentezlenen bileşiklere ait karakteristik FT-IR pikleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Çizelgede bileşiklerin (C-O-C, C=N, C-H, -OH) gruplarına ait titreşim bantlarının spektral değerleri verilmiştir. L1 ve L2'nin başlangıç maddeleri olan salisilaldehit ve 2-Hidroksi asetofenondaki -OH grupları bağlanma sonucunda kaybolurken yerine eterik C-O-C bağları oluşmaktadır. FTIR spektrumları incelendiğinde L3 ve L4'te eterik bağlanma para konumunda gerçekleştiğinden 3100-3500 bölgesinde geniş OH piki gözlenirken L1 ve L2'de eterik bağlanma sonucu OH grubu kalmadığından bu bölgede herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun dışında 1240 bandında yeni alifatik-aromatik C-O-C pikinin oluşması L1, L2, L3 ve L4'ün sentezlendiğini göstermektedir (Inukai ve ark., 1998; Sun ve Wang, 2006). 1140 (anti simetrik C-O-C gerilmesi), 910 ve 1063 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları sakkarit yapısı için karakteristik piklerdir (Yin ve ark., 1999; Traravel ve Domard, 1993).

Dialdehit ve diketonların kitosana reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin

FTIR spektrumları incelendiğinde kitosanın karakteristik pikleri yanında yeni oluşan C=N imin, ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan bileşiklerin C-O-C eterik bağınının mevcut olduğu gözlenmiştir. Yeni kitosan türevlerinin FTIR spektrumları kitosan ile çapraz bağlayıcıların karakteristik piklerinin bir bileşimi olarak elde edilmiştir. Bu da reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.3.Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları

Bileşik	O-H (cm ⁻¹)	C=N (cm ⁻¹)	Aromatik C-H (cm ⁻¹)	C-O-C (cm ⁻¹)	Fenol OH (cm ⁻¹)	Primer OH (cm ⁻¹)
L1	-	1681	1597	1241	-	-
L2	-	1662	1590	1227	-	-
L3	3100-3500	1647	1598	1250	1385	-
L4	-	1633	1600	1244	1370	-
CS-L1	3100-3500	1675	1599	1239	-	1026,1062
CS-L2	3100-3500	1658	1600	1240	-	1026,1062
CS-L3	3100-3500	1647	1598	1233	1385	1026,1062
CS-L4	3100-3500	1650	geniş	1247	1371	1026,1062

4.4. TGA-DTG Bulgularının Değerlendirilmesi

Kitosan türevlerinin termal kararlılık ve bozunma davranışları TG-DTG ile azot atmosferinde çalışıldı. Literatürde de belirtildiği gibi kitosan azot ortamında tek basamaklı bozunma reaksiyonu gösterir. (Hong ve ark., 2007).

Kitosan türevlerinin TG-DTG eğrileri incelendiğinde iki kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bunlardan birincisi, fiziksel olarak biyopolimere adsorbe olan suyun eliminasyonu ve ikincisi polisakarit halkalarının dehidrasyonuna, depolimerizasyona ve polimerin parçalanmasına bağlı olabilir.

Kitosanda nemden kaynaklı 90 °C’de % 9,92’lik ve bozunmadan dolayı 319°C’de % 59,07’lik kütle kaybı gözlenirken; CS-L1 türevinde toplam kütle kaybının %59 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu kaybın %14,80’lik kısmı 96,65⁰C’ de nemden kaynaklı ve %44,41’lik kısmı 289,20⁰C’ de ise bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir. (Şekil 4.3)

CS-L2 türevinde toplam kütle kaybının %63 civarında olduğu, bu kayıpların %9,80'lik kısmı 130,93⁰C' de nemden kaynaklı ve %53,05'lik kısmı 301,39⁰C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

CS-L3 türevinde toplam kütle kaybı %55 civarında olup, bu kayıpların %10,70'lik kısmı 123,22⁰C'de nemden kaynaklı, %35,66 ve %9,05'lik kısımlarının 264,71 ve 464,71⁰C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

CS-L4 türevinde toplam kütle kaybı %56 civarında olup, bu kayıpların %5,34'lük kısmı 98,06⁰C'de nemden kaynaklı, %38,49 ve %12,66'lık kısımlarının 284,58 ve 479,13⁰C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Biyopolimerlerin termal bozunma değerleri

Bileşikler	1. bozunma ⁰ C (% ağırlık kaybı)	2.bozunma ⁰ C (% ağırlık kaybı)	2.bozunma sıcaklığı ⁰ C	% karbon kalıntısı (600 ⁰ C'de)
kitosan	50-150(~10)	150-600(~59)	319	30,99
CS-L1	75-156(~15)	236-600(~44)	289	40,79
CS-L2	50-250(~10)	259-600(~53)	301	37,15
CS-L3	50-225(~11)	225-400(~36) 400-600(~9)	264 468	44,59
CS-L4	50-225(~5)	225-400(~38) 400-600(~13)	284 479	43,51

Kitosan ile kitosan türevlerini karşılaştırdığımızda yeni biyopolimerlerin ikinci bozunma sıcaklıkları kitosanın ikinci bozunma sıcaklığından daha düşüktür. Bu da yeni biyopolimerlerin kitosana göre daha az kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum kitosanın dialdehit ve diketonlarla reaksiyonu sonucu serbest amin gruplarının azalmasıyla bağlantılı olabilir. Çapraz bağlanma arttıkça Tg değeri azalmaktadır(Demetgül, 2008).

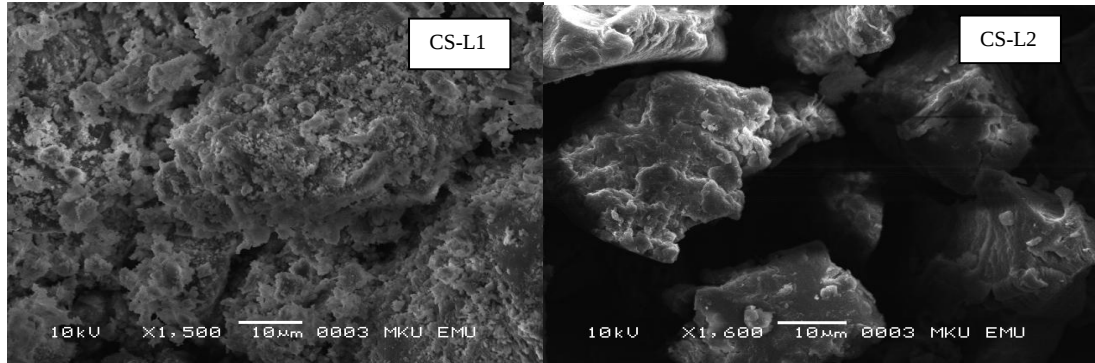
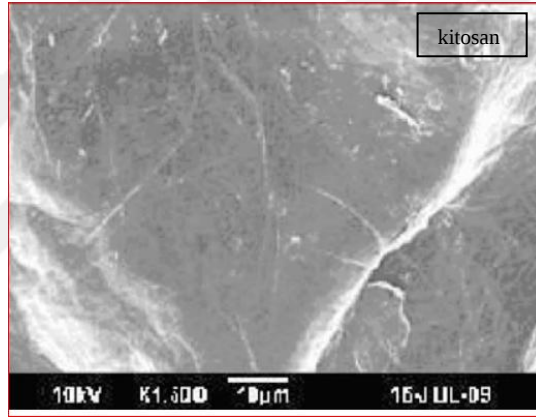
4.5. SEM Analizi

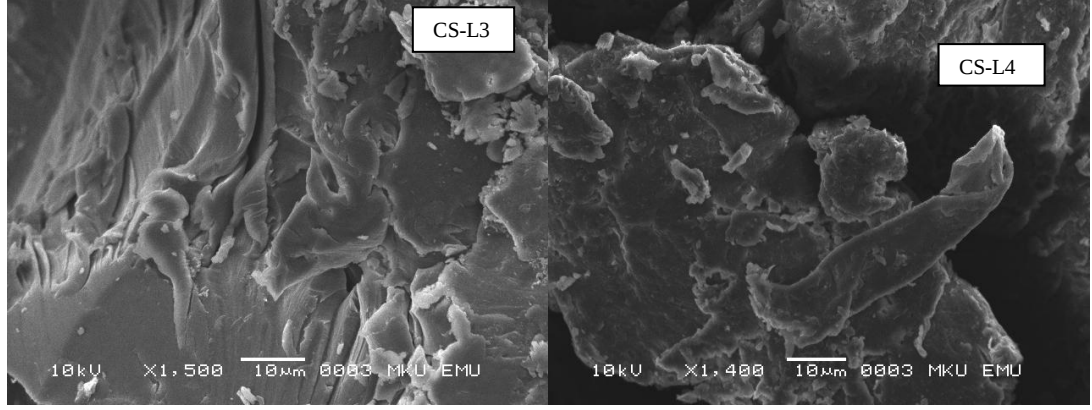
Sentezi gerçekleştirilen biyopolimerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir. Polimerik örneklerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında fikir edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemidir(Koul ve ark., 2011).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Jeol Jsm 6335F) yardımı ile kitosan türevlerinin morfolojik yapısı incelendi. İncelemede, standart modda çapraz bağlı biyopolimerin 1500 kat büyütme görüntüsü alındı.

Kitosan ile CS-L1, CS-L2, CS-L3 ve CS-L4 arasındaki yapısal morfolojideki farklılık, SEM görüntülerindeki farkla da desteklenmektedir.

Kitosan ve kitosan türevlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.2'de görülmektedir. Kitosan türevleri, kitosanın pürüzsüz yüzeyine kıyasla daha geniş bir üç boyutlu pürüzlü yapı sergilemektedirler. Bu da kitosan ile dialdehit ve diketonların reaksiyonunun gerçekleştiğine ve istenen çapraz bağlı yapıların sentezlendiğine yorumlanabilir.





Şekil 4.2. Kitosan ve Kitosan Türevlerinin SEM Görüntüleri.

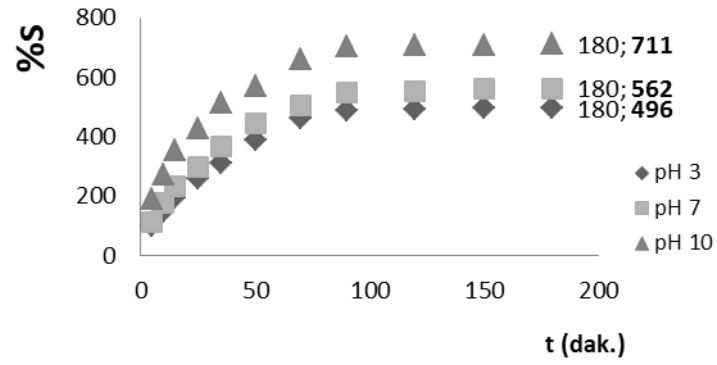
4.6. Şişme Karakterizasyonu

Kitosanın seyreltik asitlerde çözünmesinin, primer aminlerin protonlanması sonucu olduğu literatürde belirtilmiştir. Reaksiyon sonucunda primer amin sayısının azalması ile kitosan türevlerinde çözünürlüğünün azalması beklenmektedir. Kitosan türevlerinin çözünürlüğün düşmüş olması kitosan zincirindeki primer amin sayısının düştüğünü göstermektedir. Sentezlenen kitosan türevlerindeki gözlenen çözünürlük düşüşünün primer amin gruplarının dialdehitler ve diketonlarla imin bağı oluşturarak çapraz bağlandığının önemli bir göstergesidir.

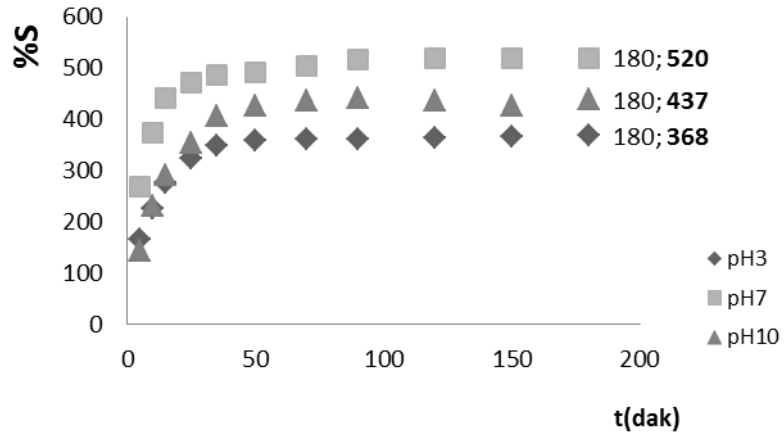
4.6.1. Denge Şişme Değerleri

Şişme denemeleri sonunda hidrojeller için belli bir yüzde şişme (%S) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla zamana karşı % şişme oranları (%S – t) grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Hidrojeller için farklı sıcaklık ve pH'larda çizilen şişme izotermi aşağıda verilmiştir.

Şişme oranlarına bakıldığında CS-L1'in en yüksek şişme değerine sahip olduğu görülmektedir. SEM görüntülerine görüldüğü gibi CS-L1 gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu da onun fazla su tutmasının nedenlerinden biridir. Su tutma en fazla bazik ortamda gerçekleşmiştir. Isı arttıkça hidrojeline çözünürlüğü arttığından su tutma oranı düşük sıcaklığa oranla daha az olmuştur.

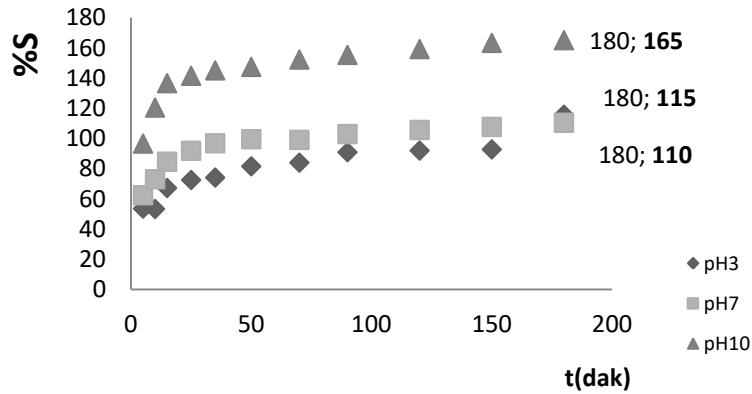


Şekil 4.3. CS-L1 türevinin 25 °C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

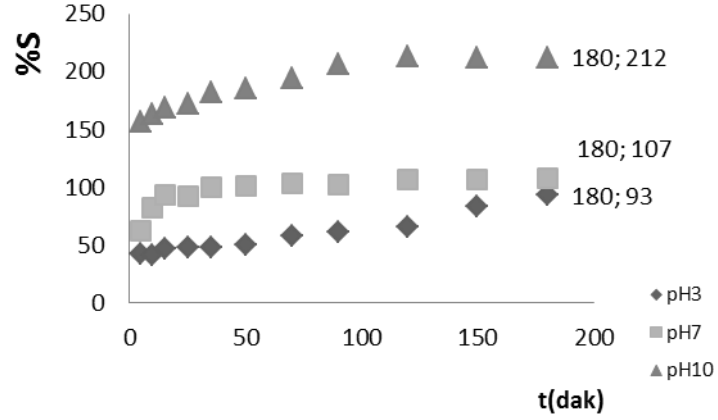


Şekil 4.4. CS-L1 türevinin 37 °C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

Sem görüntülerinden ve elementel analiz sonuçlarından ve CS-L2'de çapraz bağlanmanın daha az olduğu söylenebilir. Şişme davranışına bakıldığında bunu destekler yönde sonuçlar elde edilmiştir.

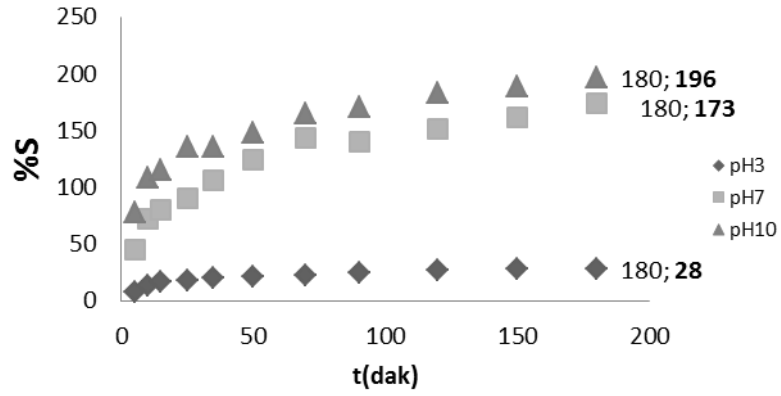


Şekil 4.5. CS-L2 türevinin 25 °C'de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

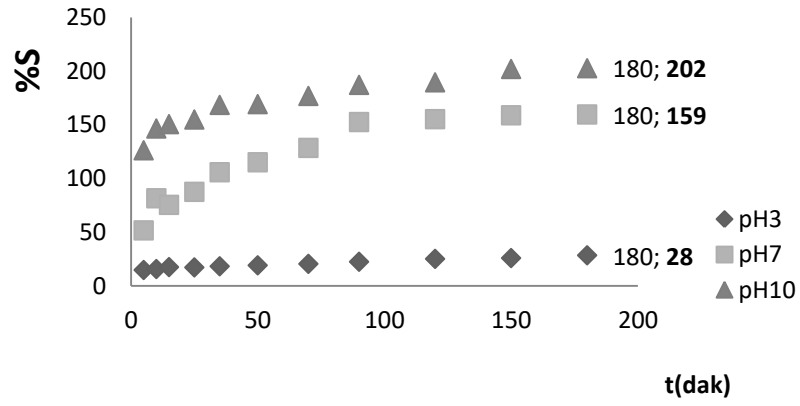


Şekil 4.6. CS-L2 türevinin 37 °C’de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

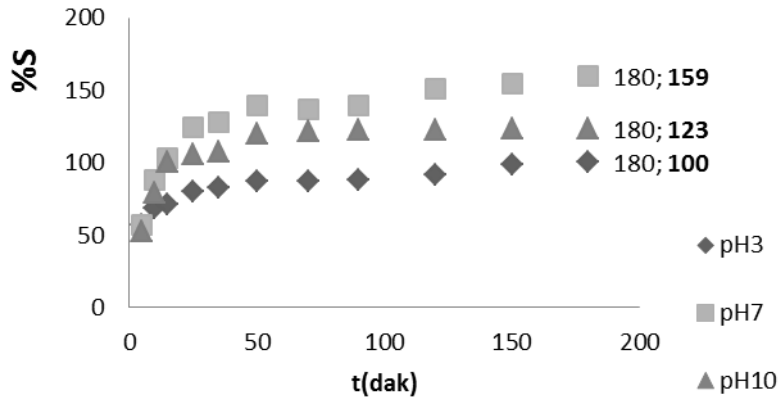
CS-L3’te çapraz bağlayıcının aldehit olması ve sterik etkinin daha az olmasından dolayı (p konumundan bağlanma) çapraz bağlanma daha fazla gerçekleşir. Çapraz bağlanma arttıkça hidrojelın şişmesi daha az ve yavaş gerçekleşir. Elde edilen şişme eğrilerinde de bu sonucu çıkarabiliriz. Elementel analiz ve SEM görüntülerinde de bu destekler durumdadır.



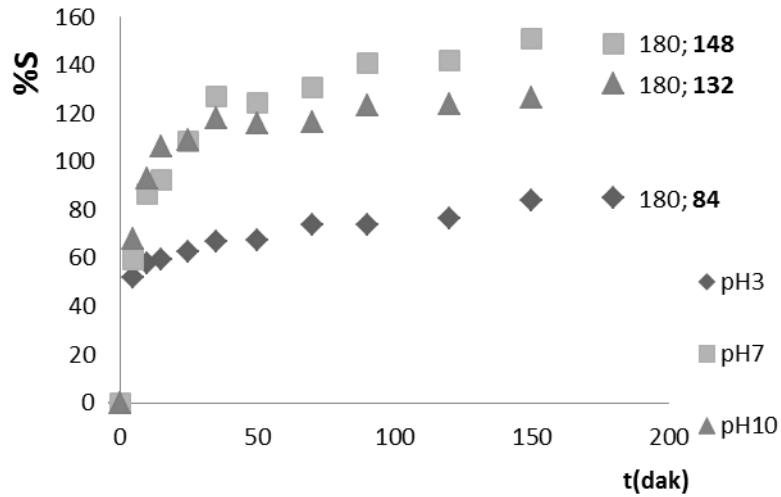
Şekil 4.7. CS-L3 türevinin 25 °C’de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.8. CS-L3 türevinin 37 °C’de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.9. CS-L4 türevinin 25 °C’de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.10. CS-L4 türevinin 37 °C’de ve farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

4.6.2. Dengede Su İçeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşılır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, DSİ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Hidrojeller için DSİ değerlerinin 0,60’tan büyük olması potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Sentezlediğimiz türevlerden CS-L1 ve CS-L2’nin bütün pH aralıklarında DSİ değerleri 0,60’tan büyük bulunmuştur.

Çizelge 4.5. kitosan türevlerinin 25 °C ‘de pH 3,0; 7,0 ve 10,0’daki DSİ değerleri

	pH 3	pH 7	pH 10
CS-L1	0,81	0,72	0,77
CS-L2	0,26	0,28	0,24
CS-L3	0,65	0,68	0,69
CS-L4	0,51	0,60	0,62

Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r_0 ve teorik denge şişme değeri S_{mak} aşağıda verilen t - (t/S) grafiklerinden elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. CS-L1’in Şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

	25 °C			37°C		
CS-L1	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
r_0	27,17	31,45	54,05	94,34	169,49	64,51
S_{mak}	555,55	625,00	769,23	370,37	526,31	454,55
$k_s \times 10^{-4}$	0,88	0,81	0,91	6,87	6,12	3,12

Çizelge 4.7. CS-L2'nin Şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

	25 °C			37 °C		
CS-L2	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
r_0	7,14	23,42	33,22	3,64	28,90	40,65
S_{mak}	114,94	111,11	166,67	92,59	108,68	217,39
$k_s \times 10^{-4}$	5,49	18,90	12,00	4,24	24,50	8,60

Çizelge 4.8. CS-L3'ün Şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

	25 °C			37 °C		
CS-L3	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
r_0	1,70	8,38	15,06	1,81	9,04	28,09
S_{mak}	30,49	185,00	204,08	28,90	178,57	208,33
$k_s \times 10^{-4}$	18,30	2,44	3,61	21,70	2,83	6,47

Çizelge 4.9. CS-L4'ün Şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

	25 °C			37 °C		
CS-L4	pH 3	pH 7	pH 10	pH 3	pH 7	pH 10
r_0	13,77	16,31	25,00	11,69	15,15	23,31
S_{mak}	101,01	163,93	128,20	84,75	156,25	133,33
$k_s \times 10^{-4}$	13,50	6,07	15,20	16,30	6,21	13,10

Kitosan türevleri için verilen çizelgeler incelendiğinde S_{mak} değerleri ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir uyum halinde olduğu görülmektedir.

CS-L1 için pH 3'te sırasıyla 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 496 ve %368 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 555 ve % 370 olarak, pH 7'de 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 562 ve % 520 şişme gösterirken, kinetik analizde % 625 ve % 526 olarak, pH 10'da 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 711 ve % 437 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 769 ve % 454 olarak, bulunmuştur.

CS-L2 için pH 3'te sırasıyla 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 115 ve % 93 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 115 ve % 92 olarak, pH 7'de 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 110 ve % 107 şişme gösterirken, kinetik

analizde % 111 ve % 109 olarak, pH 10'da 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 165 ve % 212 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 166 ve % 217 olarak, bulunmuştur.

CS-L3 için pH 3'te sırasıyla 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 28 ve % 28 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 30 ve % 29 olarak, pH 7'de 25 ve 37°C'de dinamik şişme testlerinde % 173 ve % 159 şişme gösterirken, kinetik analizde % 185 ve % 178 olarak, pH 10'da 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 196 ve % 202 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 204 ve % 208 olarak, bulunmuştur.

CS-L4 için pH 3'te sırasıyla 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 100 ve % 84 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 101 ve % 85 olarak, pH 7'de 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 159 ve % 148 şişme gösterirken, kinetik analizde % 163 ve % 156 olarak, pH 10'da 25 ve 37 °C'de dinamik şişme testlerinde % 123 ve % 132 şişme gösterirken, kinetik analizde bu değerler % 128 ve % 133 olarak, bulunmuştur.

Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

4.7. Metal Tutma Kapasitesinin Değerlendirilmesi

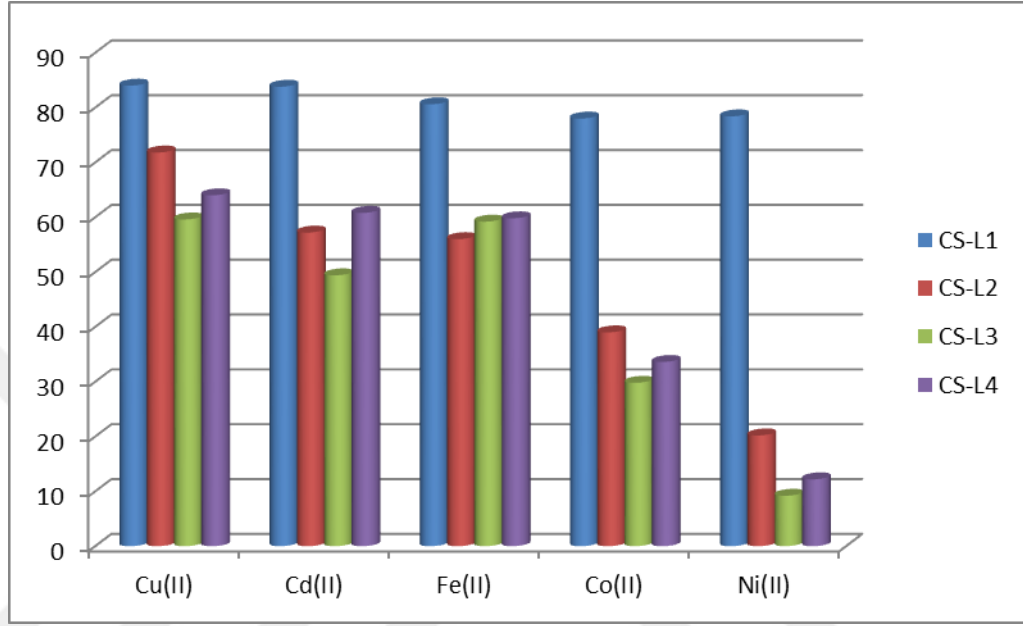
Kitosan türevlerinin mg/g olarak metal tutma kapasiteleri formül (5) ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.10' da verildiği gibidir.

Çizelge 4.10. Kitosan türevlerinin metal tutma kapasiteleri (mg/g)

	Cu(II)	Cd(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)
CS-L1	84,0	83,8	80,6	78,4	78,0
CS-L2	71,8	57,2	56,0	39,0	20,2
CS-L3	59,6	49,4	59,2	29,80	9,2
CS-L4	64,0	60,8	59,8	33,6	12,2

Bu çalışmada kitosan türevlerinin Cu(II), Cd(II), Fe(II), Co(II) ve Ni(II) için metal tutma kapasitelerini türevlendirilmemiş kitosana göre daha yüksek değerler elde edilmiştir(Cestari ve ark., 2006; Sun ve ark.,2003).

Çizelge 4.11. Kitosan türevlerinin metal tutma kapasiteleri



Her bir türevin metal tutma sıralaması aşağıda verildiği gibidir.

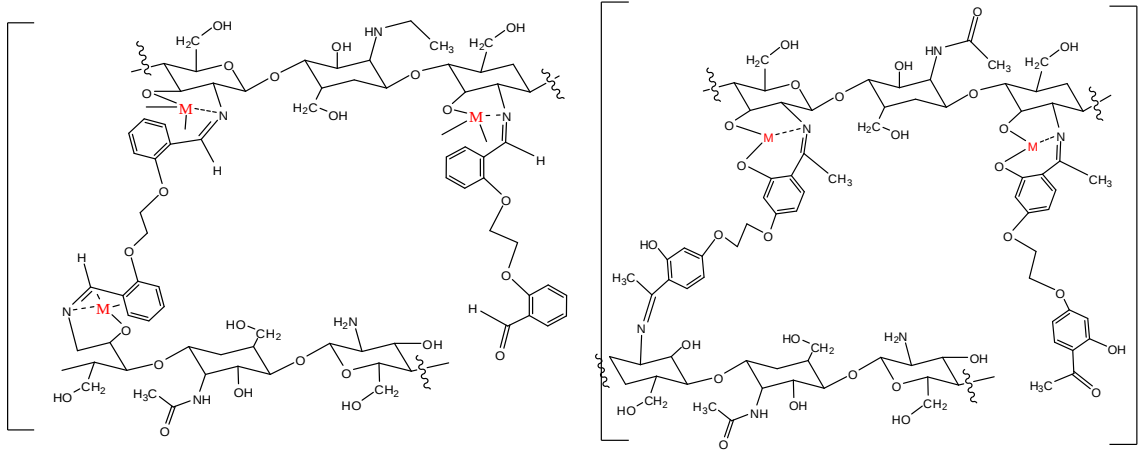
CS-L1: Cu(II)> Cd(II)≥ Fe(II)> Co(II)> Ni(II)

CS-L2: Cu(II)> Cd(II)≥ Fe(II)> Co(II)> Ni(II)

CS-L3: Cu(II)> Fe(II) > Cd(II)> Co(II)> Ni(II)

CS-L4: Cu(II)> Cd(II)≥ Fe(II)> Co(II)> Ni(II)

Çizelge 4.12.'de sentezlenen bileşiklerin MP-AES sonuçları verilmiştir. En fazla metal tutma oranı iki dişli ligand olmasına karşın poröz bir yapıya sahip CS-L1'de iken ikinci sırada orto konumunda serbest OH içeren ve para konumundan CS-L3'e göre daha az çapraz bağlanan üç dişli ligand olan CS-L4, üçüncü olarak çapraz bağlanmanın en fazla olmasına rağmen orto konumunda OH grubu bulunan yine üç dişli ligand olan CS-L3'te olduğu görülmüştür.



Şeki 14.11. Metal Bağlı Kitosan Türevlerinin Muhtemel Yapısı

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, dialdehit [1,2-Bis(2'-formilfenoksi) etan ve 1,2-Bis(4'-formil-3'-hidroksi fenoksi) etan] ve diketon [1,2-Bis-(2-acetylphenoxy)etan ve 1,2-Bis(4'-asetil-3'-hidroksi fenoksi) etan] bileşikleri kullanılarak dört farklı çapraz bağlı kitosan türevi sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları elementel analiz (C, H, N), FT-IR, TGA-DTG, MP-AES gibi analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kitosan türevlerinin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile elde edilen görüntüler kullanılmıştır.

Kitosan ile reaksiyona giren dialdehit ve diketon bileşiklerinin geometrilerinden ve bağlanma önceliklerinden dolayı, farklı geometrilerde ve oranlarda çapraz bağlanmanın gerçekleştiği ve bunun sonucunda farklı su tutma, şişme ve metal tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Çapraz bağlı kitosan türevlerinin pH 3,0; 7,0 ve 10,0'da dinamik şişme testleri uygulanarak şişme davranışı hakkında önemli veriler elde edilmiştir.

Dinamik şişme testleri sonucunda elde edilen verilerin kinetik açıdan incelenmesi ile hesaplanan, teorik denge yüzde şişme değerleri oldukça önemlidir. Deneysel olarak belirlenen denge yüzde şişme değerleri, teorik denge yüzde şişme değerleri ile uyum göstermektedir.

Sentezlenen kitosan türevlerinin su tutma kapasitelerine bakıldığında bu türevleri hidrojel olarak sınıflandırabiliriz. Hidrojellerdeki Serbest NH₂ gruplarının oranına ve çapraz bağlanma şekline bağlı olarak hidrojelin asidik bazik, nötr ve farklı sıcaklık ortamlarındaki çözünürlüğü değişkenlik göstermektedir.

Asidik ortamda ve sıcaklık arttıkça hidrojelin sudaki çözünürlüğü arttığından düşük sıcaklık ve bazik ortamda daha yüksek şişme değerleri elde edilmiştir. Poroz yapı arttıkça su tutma kapasitesinin daha fazla olduğu, porozitenin azalması durumunda su tutma kapasitesinin daha az olduğu gözlenmiştir. Yine çapraz bağlanmanın fazla olduğu türevlerde su tutma kapasitesinin en az olduğu, aynı tür çapraz bağlayıcılarla daha az çapraz bağlanan türevlerde su tutma kapasitesinin daha fazla olduğu görülmüştür.

Metal tutma kapasiteleri incelendiğinde yine poroz yapıya sahip olan türevlerin metal tutma kapasiteleri en fazla iken, porozite azaldıkça metal tutma kapasitesinin

azaldığı görülmektedir. Yine çapraz bağlanmanın fazla olduğu türevlerde metal tutma kapasitesinin en az olduğu, aynı tür çapraz bağlayıcılarla daha az çapraz bağlanan türevlerde metal tutma kapasitesinin daha fazla olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, kitosan dialdehit ve diketonlarla türevlendirilerek su tutma yeteneğine sahip çapraz bağlı kitosan türevlerinin sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen türevlerin istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.

Metal tutma özelliklerinden dolayı çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, endüstriyel atık sularda bulunan ağır metal iyonlarının yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- Aguilar, M.R. Elvira C., Gallardo A., Vázquez B., and Román J.S., 2007. **Smart polymers and their applications as biomaterials**. Ed. Reis R, & Chiellini E, Madrid, SPAIN.
- Ahmed, M.E. 2015. Hydrogels: Preparation, characterization and applications: **A review, Journal of Advanced Research G**:105-121.
- Armstrong L.G., Lindoy I.F., 1975, Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocyclic Ligands. I. Nickel(II) Complexes of a New Series Of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde. **Inorg. Chem.** 14,6,1322-1326.
- Babel S; Kurniawan TA. 2003, **J. Hazard. Mater.**,B97, 219–243.
- Bajpai A.K., Bajpai J., Saini R., Gupta R., 2011. Responsive polymers in biology and technology. **Polymer Reviews**, 51: 53-97.
- Basan, S. 2013. **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Boddu V. M., Abburi K., Randolph A.J., Smith E.D., **2008**, Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent. **Separation Science and Technology**, 43, 1365–1381.
- Burkhanova N.D., Yugai S.M., Pulatova K.P., Voropaeva G.V. and Rashidova S.S. 2000. Structural Investigations of Chitin and Its Deacetylation Products. **Chemistry of Natural Compounds**, 36, 352–355.
- Cestari , A. R.; Vieira, E. F. S.; Mattos, C. R. S. J. Chem. 2006, **Thermodyn.** 38, 1092–1099.
- Chawla M. 2001. Chitosan: some Pharmaceutical and Biological Aspects-an Update, **J. Pharm. Pharmacol.**, 53, 1047-1067.
- Demetgül C. and Serin S. 2008. Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime of Chitosan Derivative and Its Transition Metal Complexes. **Carbohydrate Polymers**, 72(3), 506-512.
- Dolbow, J., Eliot, F. And Ji, H., 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Duman S.S. ve Şenel S. 2004. Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları. **Veteriner Cerrahi Dergisi**, 10(3-4), 62-72.
- Eliyahu-Gross S., and Bitton R., 2013, Environmentally responsive hydrogels with dynamically tunable properties as extracellular matrix mimetic. **Reviews in Chemical Engineering**, 29(3):159–168,
- Evmenenko, G., V. Alexev, T. Budtova, A. Buyanov And S.Frenkel, 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. **Polymer**, 40: 2975-2979.
- Francisco C.F., Barros F.C.F., Sousa F.W., Cavalcante R.M., Carvalho T.V., Dias F.S., Queiroz D.C., Vasconcellos L.C.G., Nascimento R.F., **2008**, Removal of copper, nickel and zinc ions from aqueous solution by chitosan-8-hydroquinoline beads, **Clean**, , 36, 292–298
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19 (5): 375-398.
- Gombotz, R.W., Hoffman, A.S. 1986. Immobilization of biomolecules and cells on and within synthetic polymeric hydrogels. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Fundamentals**, CRC Press, Florida.

- Gomes P., Gomes C.A.R., Batista M.K.S., Pinto L.F. and Silva P.A.P., 2008. Synthesis, Structural Characterization and Properties of Water-Soluble N-(3-Propanoyl-Amino Acid)-Chitosans. **Carbohydrate Polymers**, 71, 54-65.
- Gupta VK; Agarwal S; Saleh TA. 2011, **Water Research**, 45, 2207–2212..Singla A.K. and Chua C, K., Yeong W. Y., 2014 **Bioprinting: Principles and Applications**, World Scientific Publishing Co Inc, 148-149.
- Hai L., Diep T.B., Nagasawa N., Yoshii F. and Kume T., 2003. Radiation Depolimerization of Chitosan To Prepare Oligomers, **Nucl. Instr. and Meth. B**, 208, 466-470.
- Hall L. D., Yalpani M., 1980, **Carbohydr. Res.** 83, C5–C7.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hardy J.J.E., Hubert S., Macquarrie D.J. and Wilson A.J. 2004. Chitosan-Based Heterogeneous Catalysts For Suzuki and Heck Reactions. **Green Chemistry**, 6, 53-56.
- Harrison, P.G., 1997. Silicate cages: precursors to new materials, **J Organomet. Chem.**, 542:141.
- Huang G., Guo C.C. and Tang S.S. 2007. Catalysis of Cyclohexane Oxidation With Air Using Various Chitosan-Supported Metallotetraphenylporphyrin Complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 261, 125–130.
- Inukai, Y.; Chinen, T.; Matsuda, T.; Kaida, Y.; Yasuda S., Anal. 1998, **Chim. Acta** 371, 187–190.
- Jayakumar R., Prabakaran M., Nair S. V., Tamura H., 2010, Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications, **Biotechnology advances** 28 (1), 142-150
- Kannamba B., Reddy K.L., Apparao B.V., 2010, Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan, **Journal of Hazardous Materials**, 175, 939–948.
- Kara, S., 2003. **Polimer jellerin oluşum ve faz geçiş süreçlerinin foton geçirme tekniği ile incelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.**
- Karadag, E.; Saraydm, D. Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared by Using Multi-Functional Cross-Linkers. **Turk. J. Chem.** 2002, 26, 863-875.
- Karadağ, E., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. 2009. Water sorption and dye uptake studies of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 1217-1229.
- Kim S. J., Kim H., Park, S. J., And Kim, S. I., 2004. Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields. **Sensors and Actuators A Physical**, 115: 146-150.
- Kondo K., Matsumoto M. and Okamoto K. 1999. Enhanced Adsorption of Copper(II) Ion on Novel Amidoxime Chitosan Resin. **J. of Chemical Eng. of Japan**, 32(2), 217-222.
- Koul, V., Mohammed, R., Kuckling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V. 2011. Interpenetrating polymer network (IPN) nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique: **Synthesis and characterization. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 83: 204-213.
- Krishnapriya KR, Kandaswamy M. 2009, **Carbohydrate Research**, 334, 1632–1638.

- Loizou E., Weisser J. T., Dundigalla A., Porcar L., Schmidt G., Wilker J. J., 2006, Structural Effects of Crosslinking a Biopolymer Hydrogel Derived from Marine Mussel Adhesive Protein **Macromol. Biosci.**, 6, 711–718
- Laftah, W.A., Hashim, S., Ibrahim, A.N., 2011. Polymer hydrogels: A review. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, 50:1475-1486.
- Magnin, D., Lefebvre, J., Chornet, E. And Dumitriu, S., 2004. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. **Carbohydrate Polymers**, 55: 437-453.
- Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., 2002 Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World **Journal of Polymers and the Environment**, 10, 1, 19–26.
- Mondal R., Mandal T. K., and Mallik A. K., 2012, Simple synthesis of a new family of 22- to 28-membered macrocycles containing two chalcone moieties **ARKIVOC**, 95-110
- Monier, M.; Ayad, D. M.; Wei, Y.; Sarhan, A. A. . 2010, **React. Funct. Polym**, 70,257–266.
- Morais,W.A. Fernandes, A.L.P. Dantas T.N.C., Pereira M.R., Fonseca J.L.C., 2007, Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 310 ,20–31
- Muzzarelli R.A.A. 1977. Chitin.**Oxford: Pergamon Press**, pp 83-252.
- Peng-Zhi Hong, Si-Dong Li, Chun-Yan Ou, Cheng-Peng Li, Lei Yang, Chao-Hua Zhang 2007, Thermogravimetric Analysis of Chitosan, **Journal of Applied Polymer Science**, 105, 547–551.
- Peppas, N.A., Mikos, A.G. 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Fundamentals**, CRC Pres, Florida.
- Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P., 2009, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, **Progress in polymer science** 34 (7), 641-678
- Poineseu, J. C.; Beldi C.; Vlad, C. Styrene-Divinyl Benzene Copolymers: Influence of the Diluent on Network Porosity. **J. Appl. Polym. Sci.** 1984, 29, 23.
- Pradhan S., S.S. Shukla and K.L. Dorris, 2005 Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. **J.Hazardous Mater. B**, 125: 201-204
- Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K., 2002, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, John Wiley & Sons, Inc..
- Rivas B.L., Geckeler K.E., 1992, Synthesis and metal complexation of poly(ethylenimine) and derivatives. **Adv Polym Sci**;102:173–83..
- Rodrigo S. Vieira, Mona Lisa M. Oliveira, Eric Guibal, Enrique Rodríguez-Castellón, Marisa M. Beppu' 2011 Copper, mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 374, 1–3, 108–114
- Rodrigues C. A., Laranjeira M. C. M., De-Fávere V. T., Stadler E., 1998,**Polymer** 39, 5121–5126.
- Rosso F., Barbarissi A., Barbarissi M., Petillo O., Margarucci S., Calarco A. And Peluso G., 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, C 23: 371-376.

- Saraydın, D., Karadag, E., Isıkver, Y., Sah_Ner, N. And Güven, O., 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. **Journal of Macromolecular Science**, Part; A_Pure and Applied Chemistry, A41(4): 421-433.
- Schiffman J. D., Schauer C. L., 2008 A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications, **Polymer Reviews** 48, 2
- Sheldrick, G. M. 1997.**SHELX 97 Programs for the refinement of Crystal Structures**, University of Göttingen: Germany,
- Singh M.S. and Singh P.K. 2003. Highly Versatile Synthesis of Some Organotin(IV) Complexes of 2-Hydroxyacetophenone Semicarbazone and Thiosemicarbazone, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry**, 33 (2) 271-280.
- Sun, S.; Wang, A. 2006, **J. Hazard. Mater.** B131, 103–111.
- Sung-Tao Leea, Fwu-Long Mia, Yu-Ju Shena, Shin-Shing Shyub, 2001, Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin, **Polymer** 42 (2001) 1879–1892
- Sun, T.; Xu, P.; Liu, Q.; Xue, J.; Xie, W. 2003, **Eur. Polym. J.** 39, 189–192.
- Traravel, M. N., & Domard, A. (1993). Relation between the physicochemical characteristics of collagen and its interactions with chitosan. **Biomaterials** 14(12), 930-938.
- Trimukhe, K. D.; Varma, A. J. 2008, **Carbohydr. Polym.** 71, 698–702.
- U.S. Congress, Office of Technology Assessment, 1993, **Biopolymers: Making Materials Nature's Way-Background Paper**, OTA-BP-E-102 Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of PEG. **Separation Science and Technology**, 46: 489-499.
- Wan, M.-W.; Kan, C.-C.; Rogel, B. D.; Dalida, M. L. P. 2010,**Carbohydr. Polym.** 80,891–899.
- Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., 2009, **J. Environ. Manage.**, , 91, 798–806.
- Yang, Z.; Shu, J.; Zhang, L.; Wang, Y., 2006, **J. Appl. Polym. Sci.** 100, 3018–3023.
- Yin, Y. J., Yao, K. D., Cheng, G. X., & Ma, J. B. (1999). Properties of polyelectrolyte complex films of chitosan and gelatin. **Polymer International**, 48, 429-433.

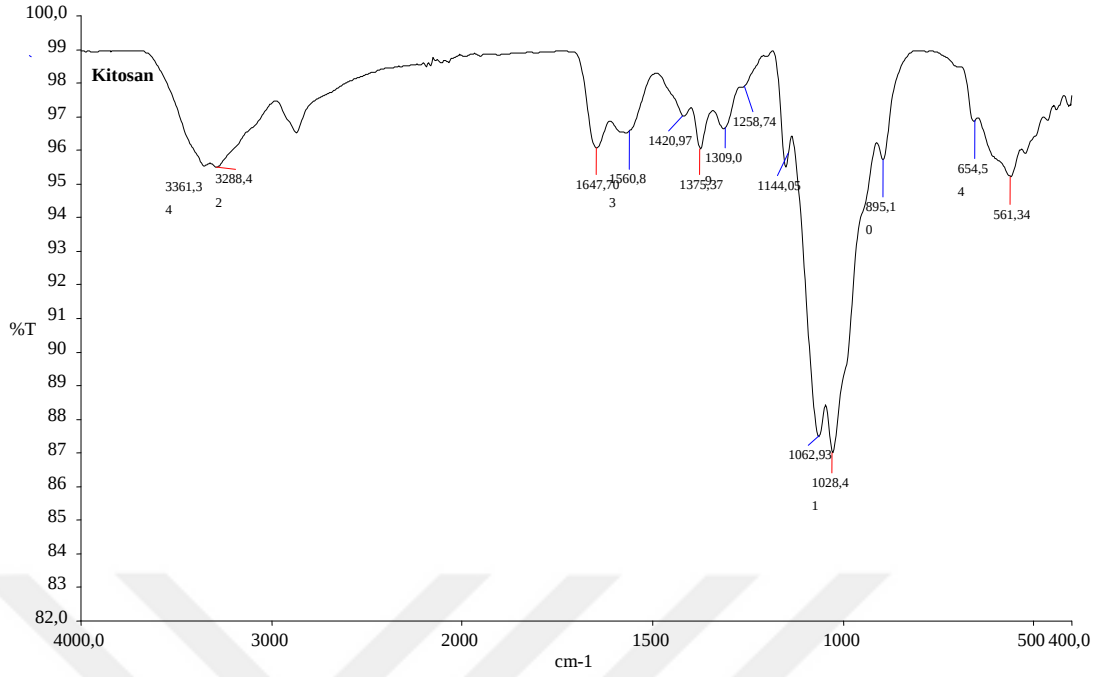
ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1981 yılında Kırıkkhan'da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2003 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Üniversiteden 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılı güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2013 yılından bu yana çeşitli firmalarda iş güvenliği uzmanı olarak çalışmaktadır.

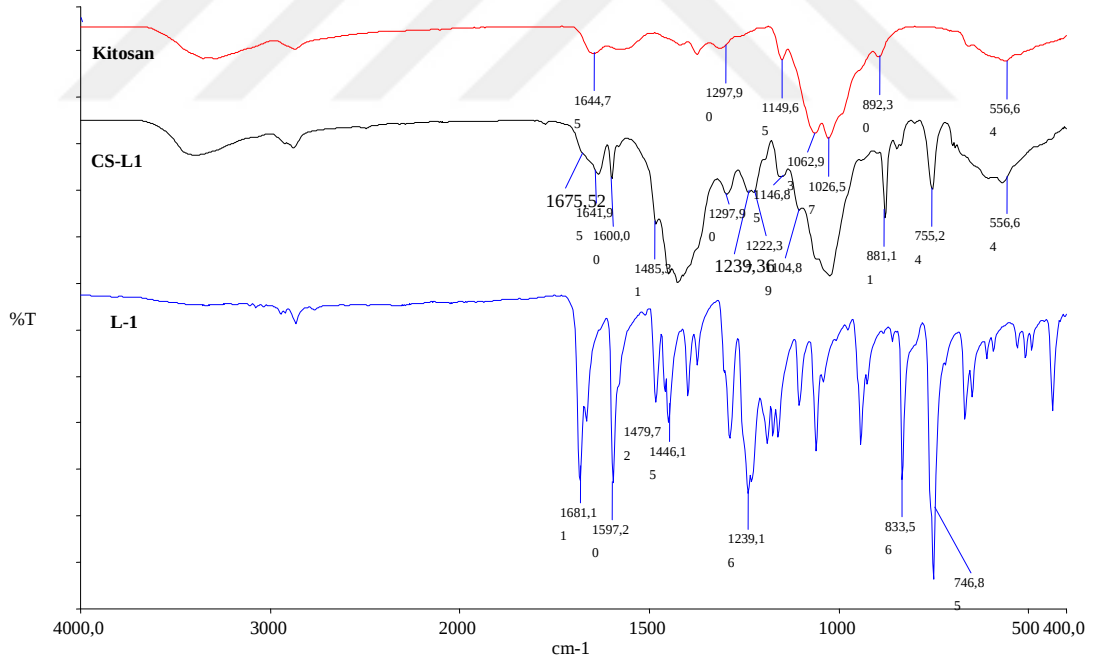




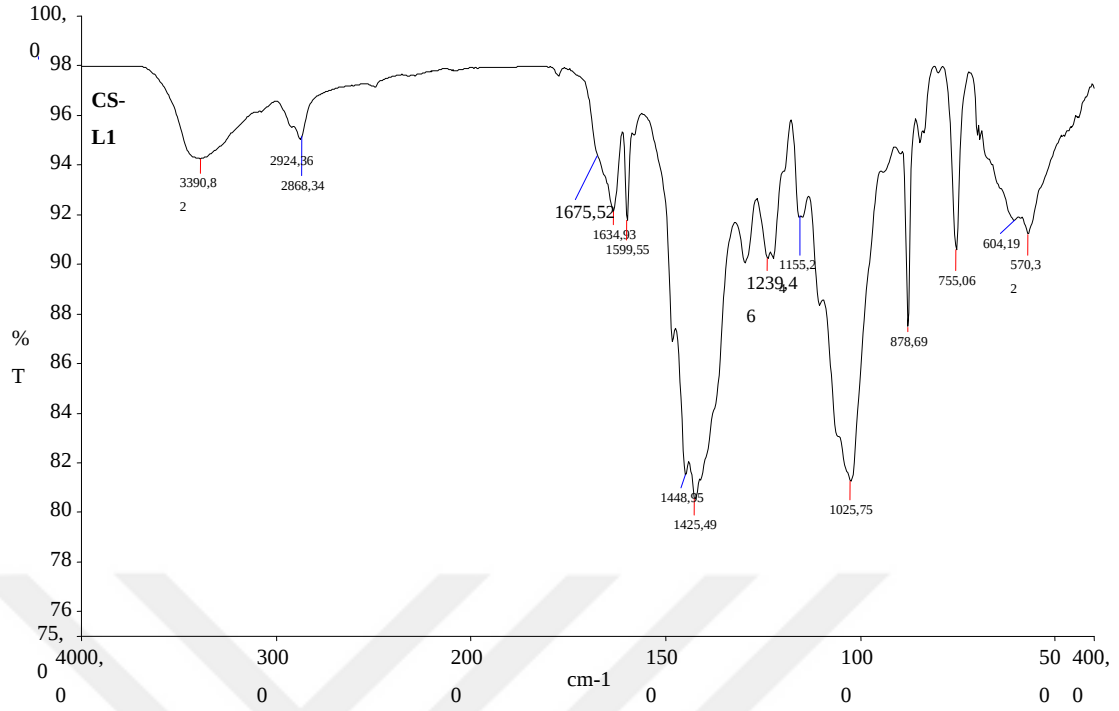
EKLER



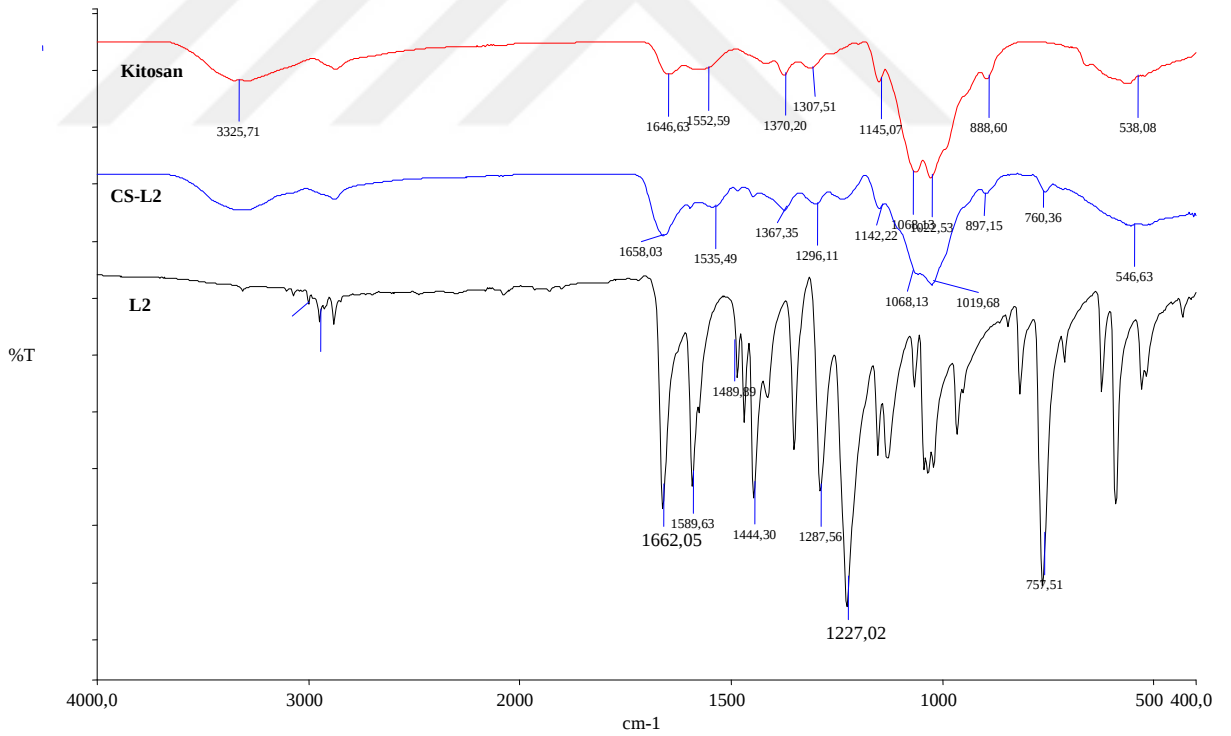
Ek 1. Kitosan FT-IR Spektrumu



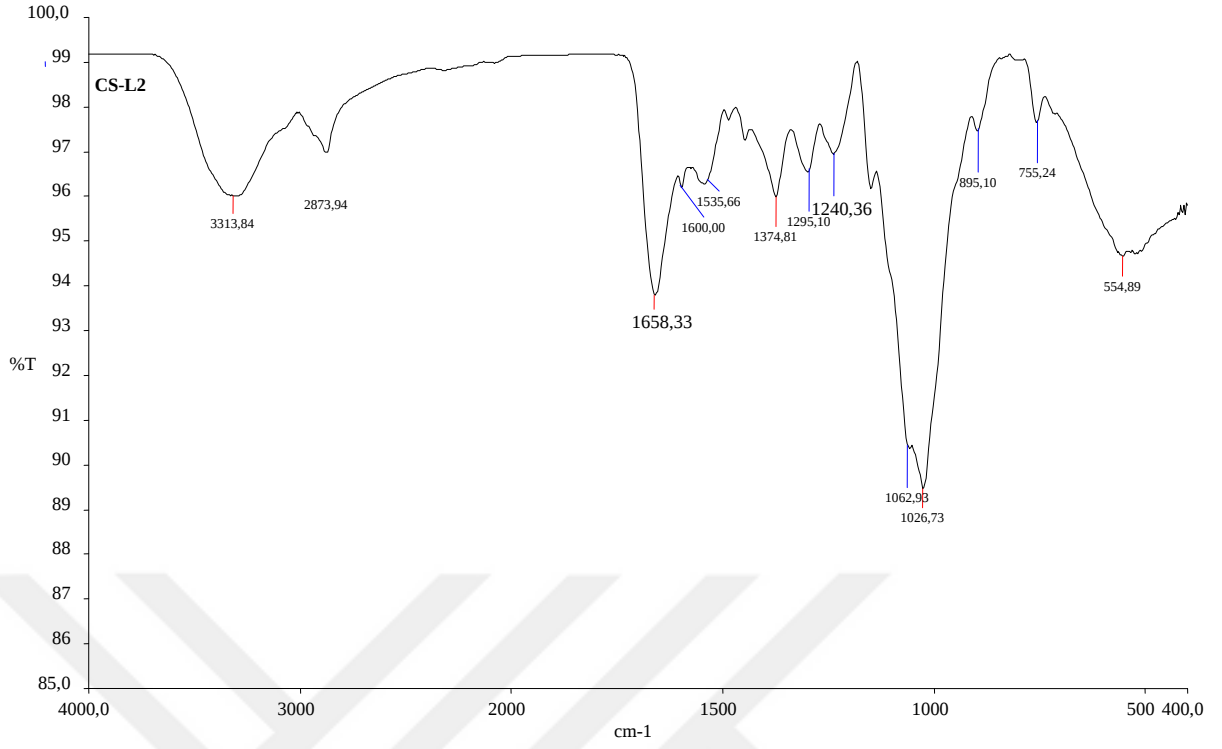
2. Kitosan, CS-L1 ve L1'in FT-IR Spektrumu karşılaştırması



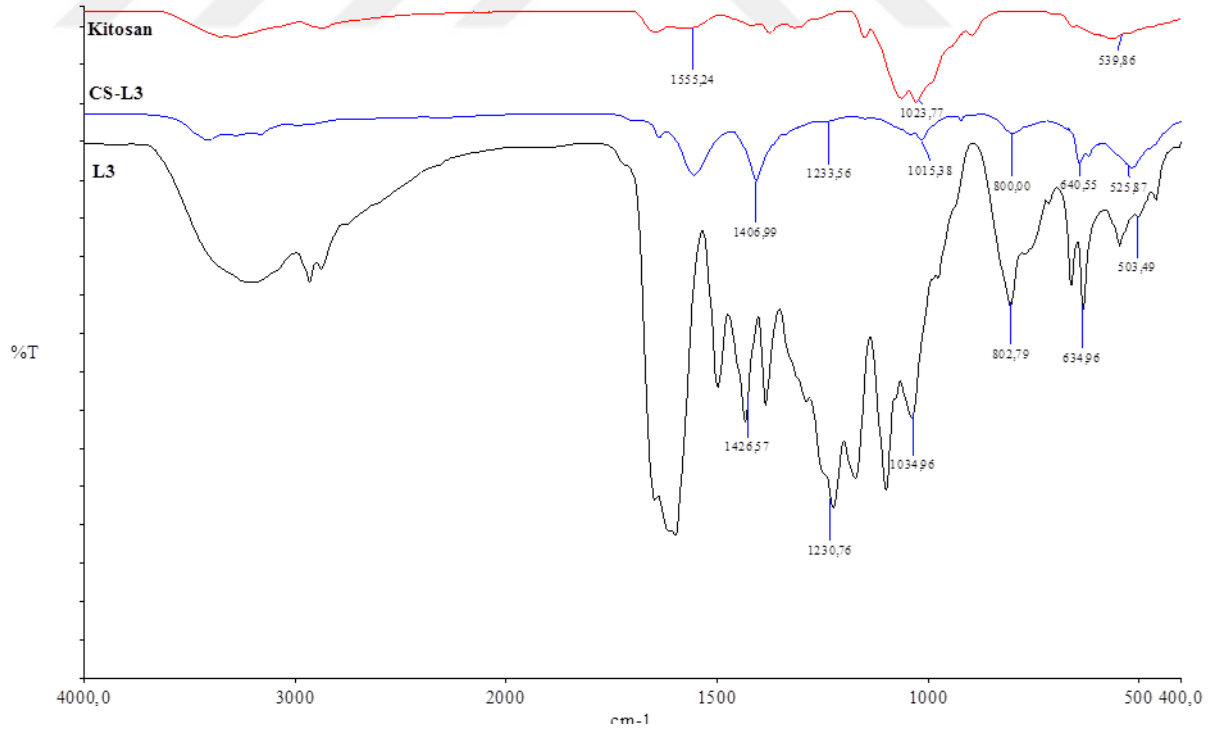
Ek 3. CS-L1 FT-IR Spektrumu



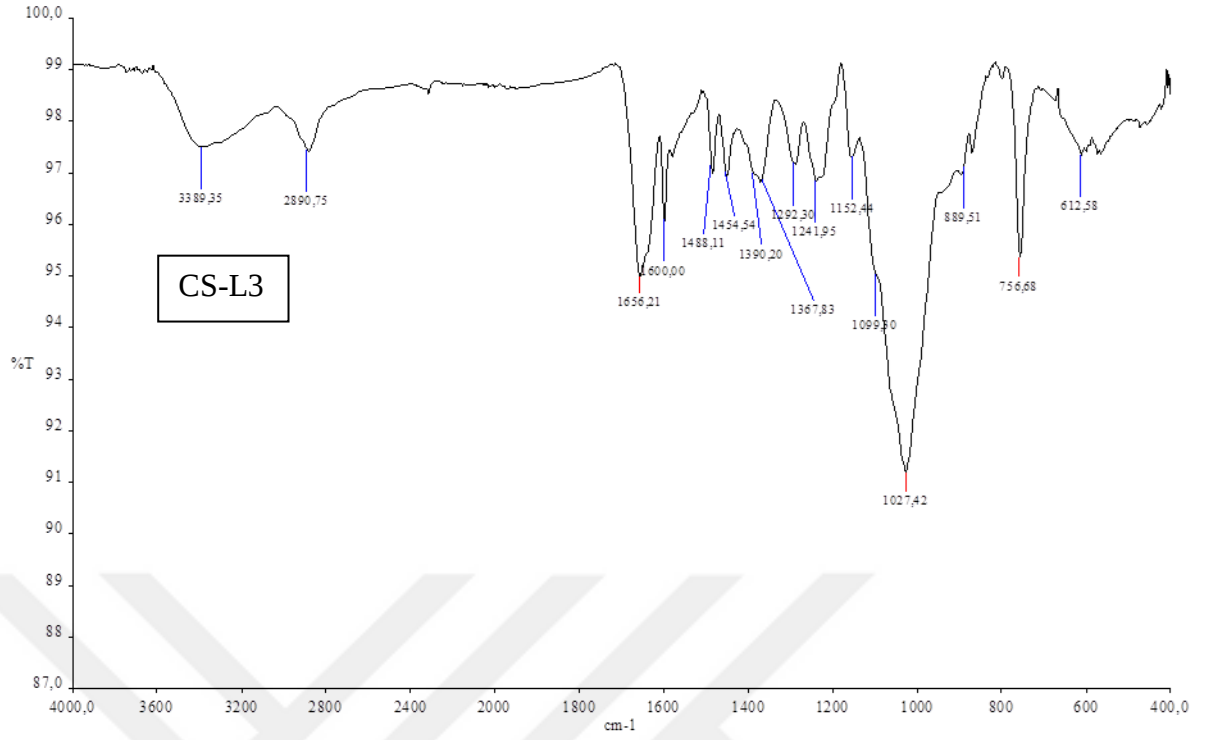
Ek 4. Kitosan, CS-L2 ve L2'in FT-IR Spektrumu karşılaştırması



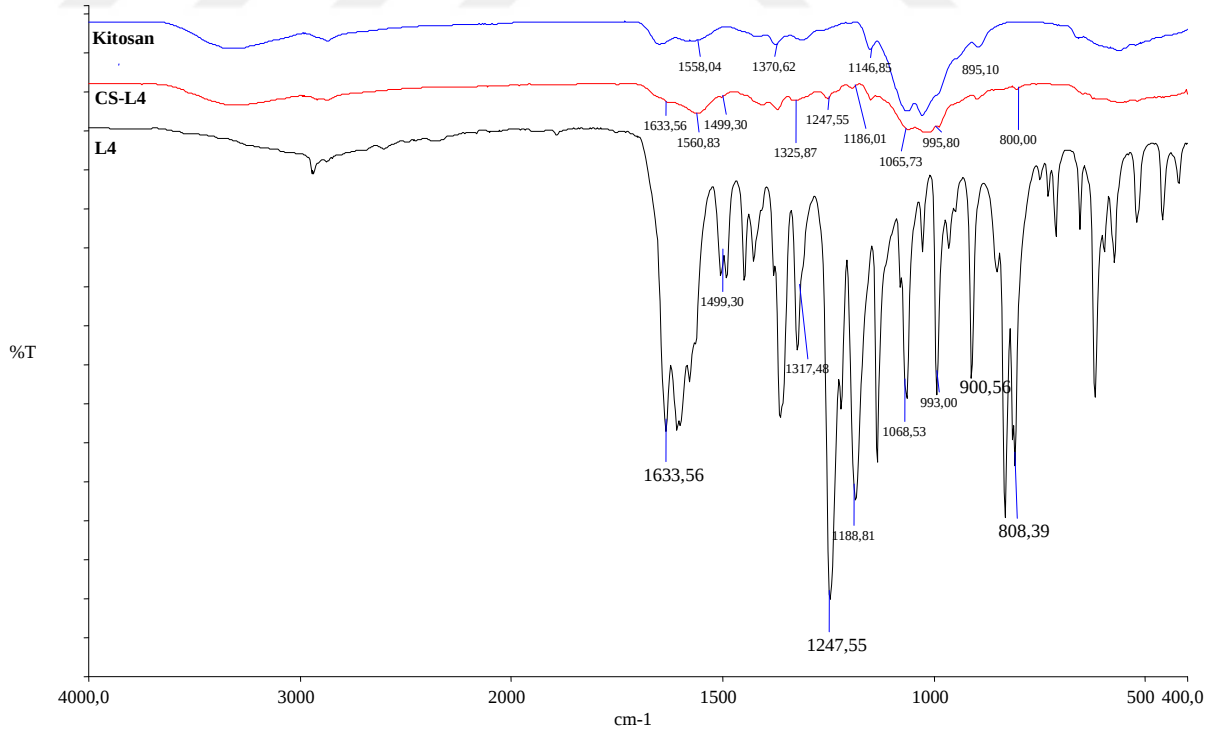
Ek 5. CS-L2 FT-IR Spektrumu



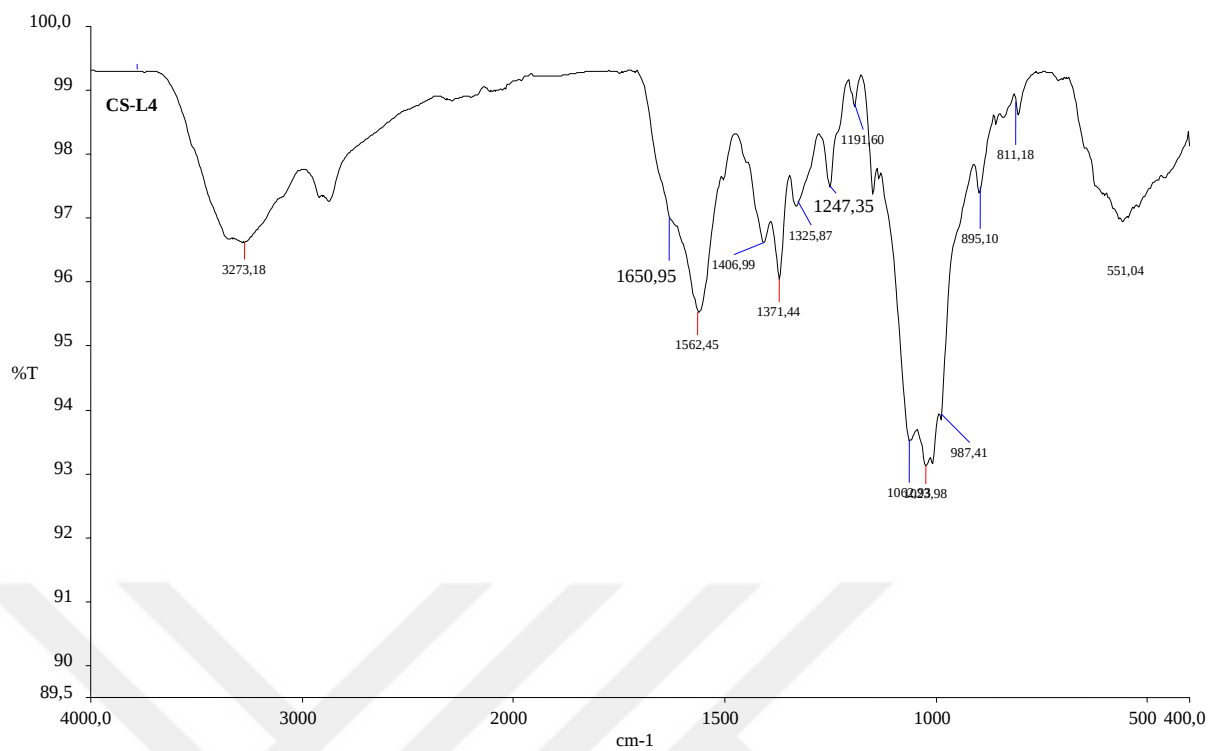
Ek 6. Kitosan, CS-L3 ve L3'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



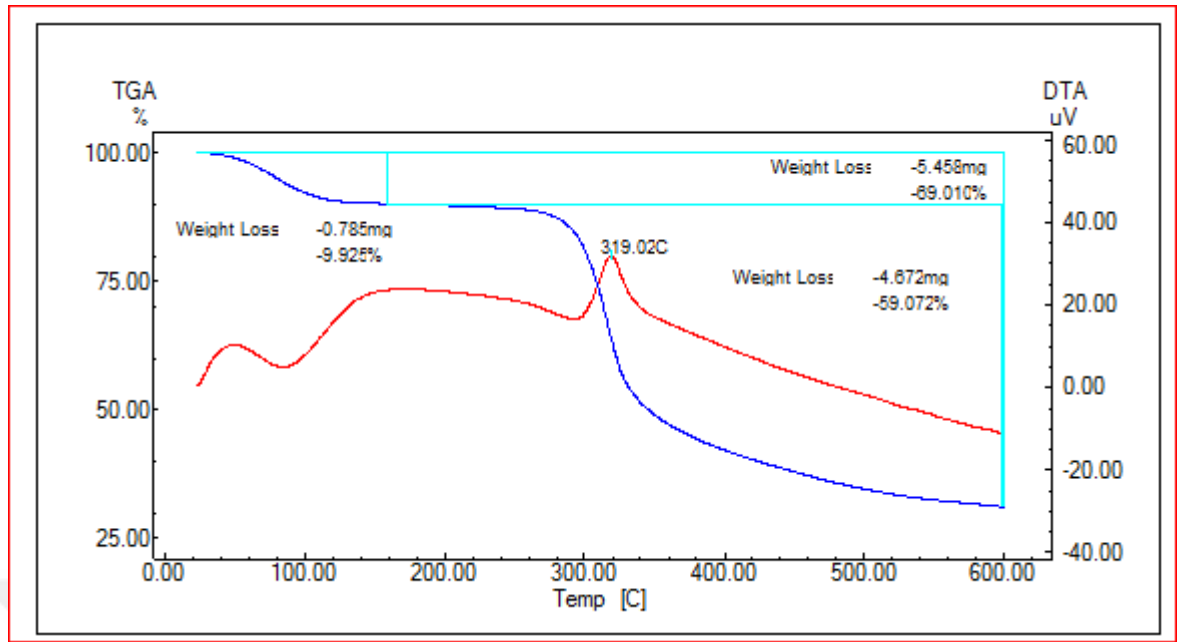
Ek 7. CS-L3 FT-IR Spektrumu



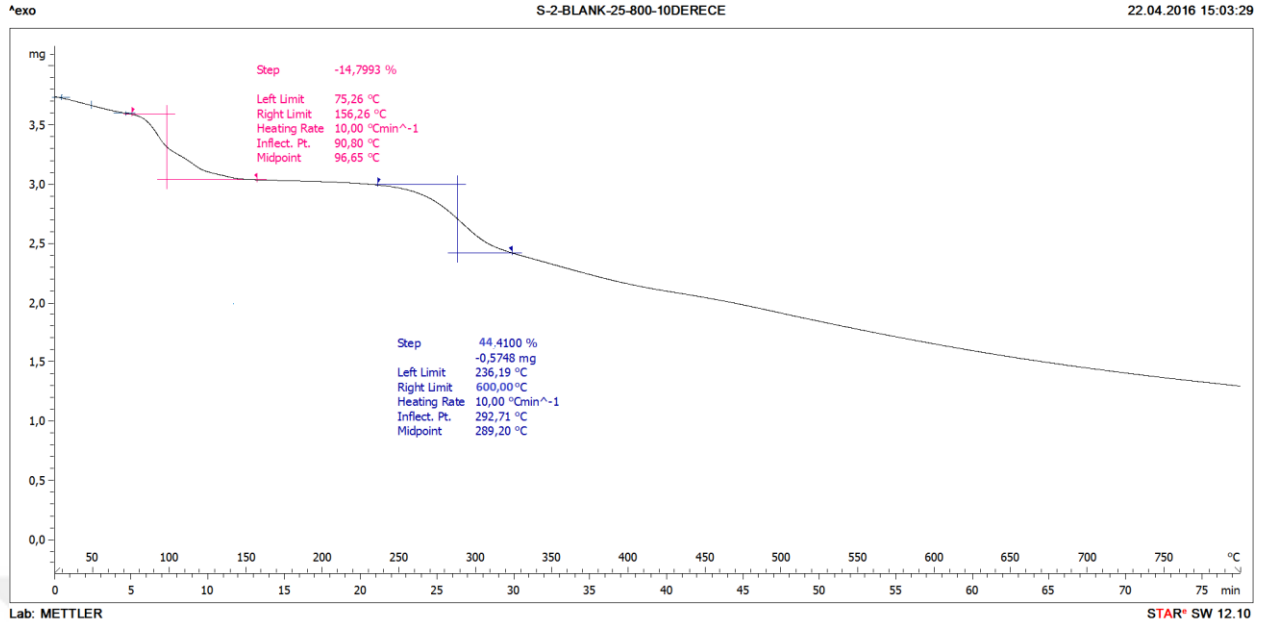
Ek 8. Kitosan, CS-L4 ve L4'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



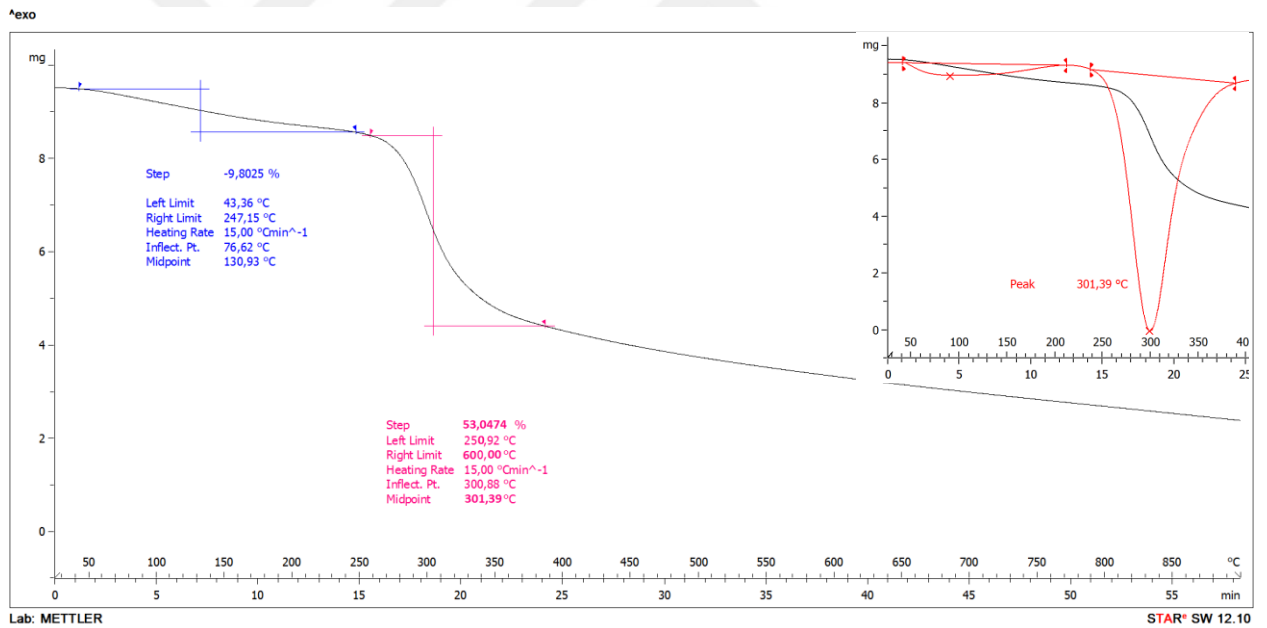
Ek 9. CS-L4 FT-IR Spektrumu



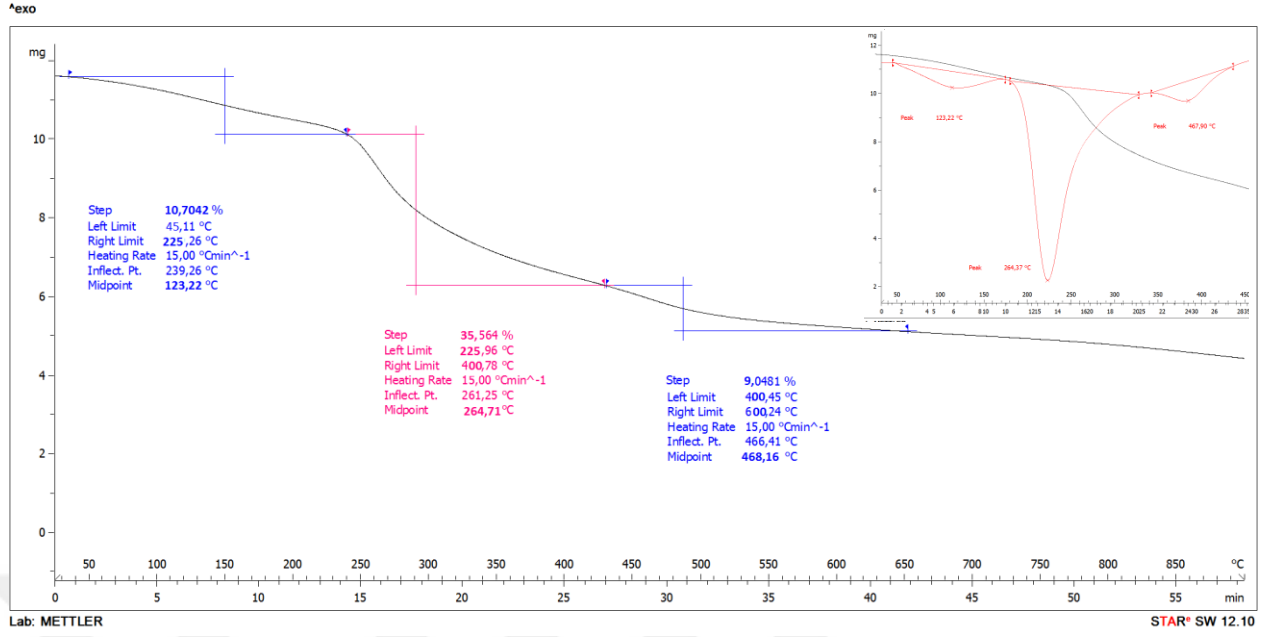
Ek 10. Kitosan TGA-DTG Termogramı



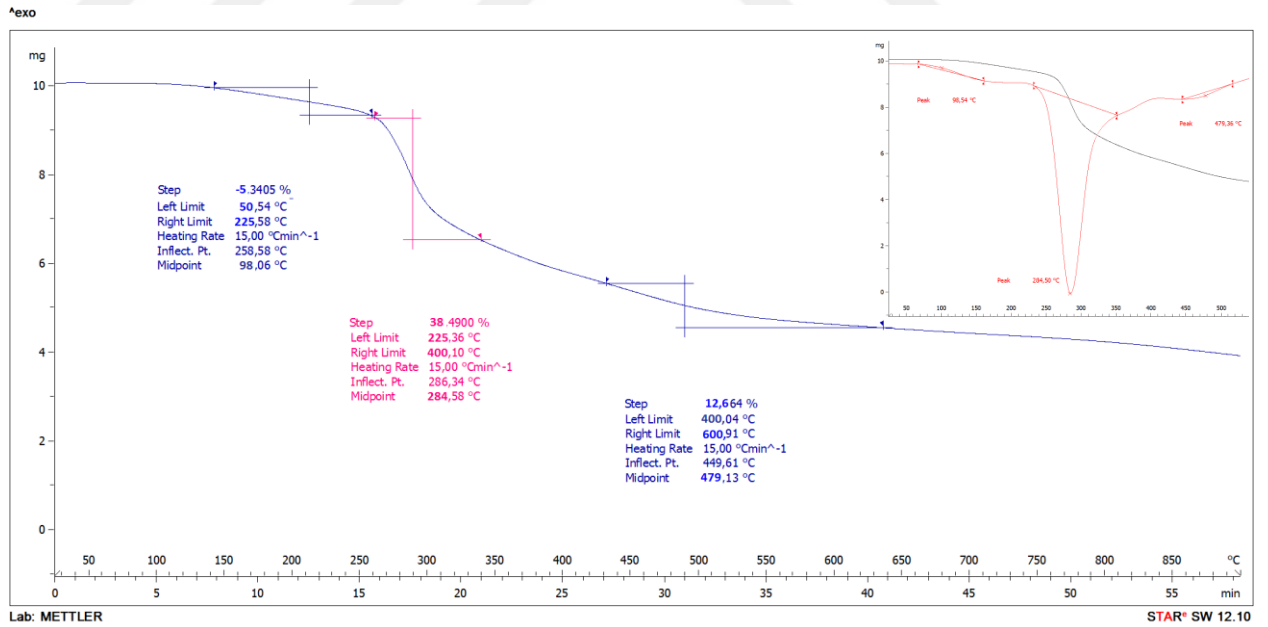
Ek 11. CS-L1'in TGA-DTG Termogramı



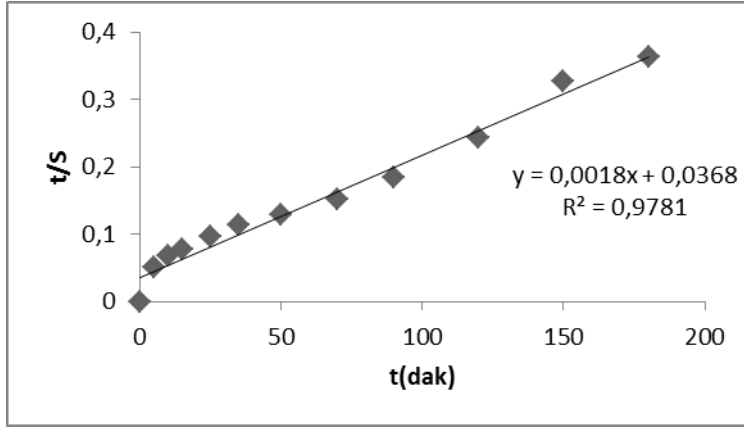
Ek 12. CS-L2'nin TGA-DTG Termogramı



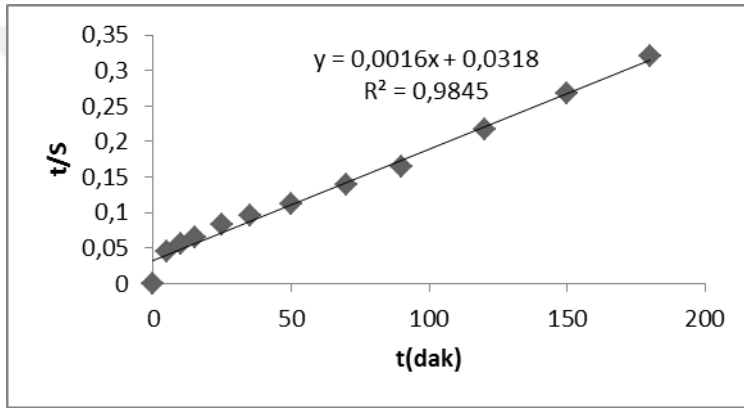
Ek 13. CS-L3'ün TGA-DTG Termogramı



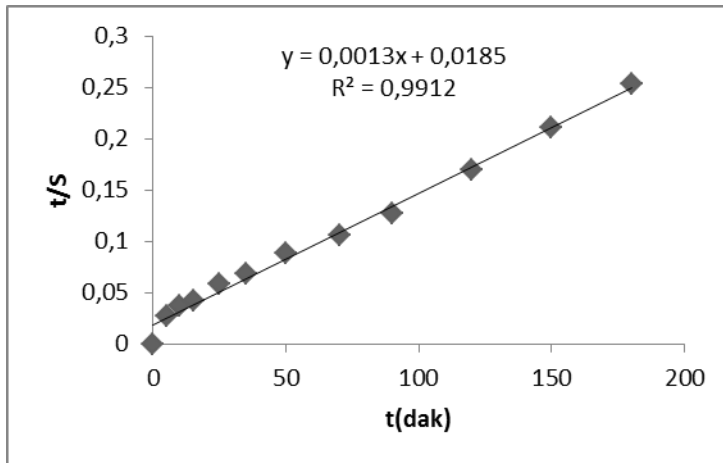
Ek 14. CS-L4'ün TGA-DTG Termogramı



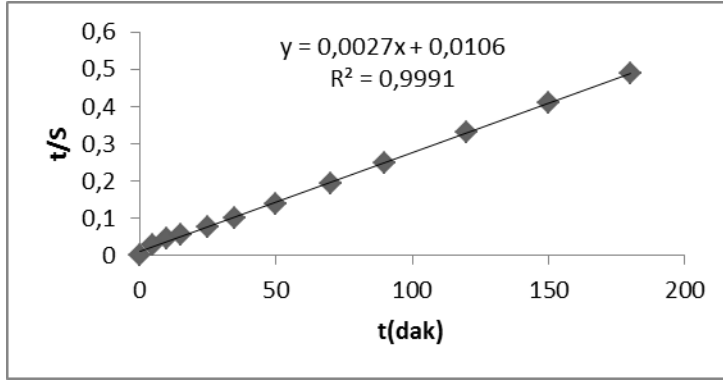
Ek 16. 25C’de pH 3’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



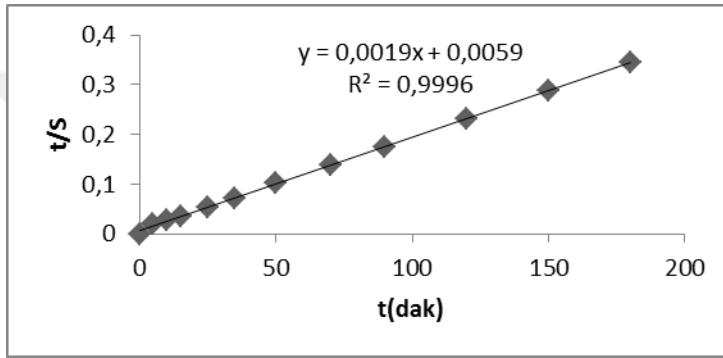
Ek 17. 25C’de pH 7’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



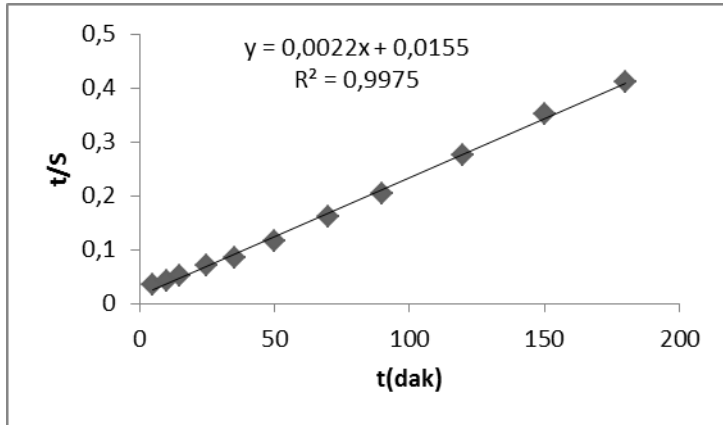
Ek 18. 25°C’de pH 10’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



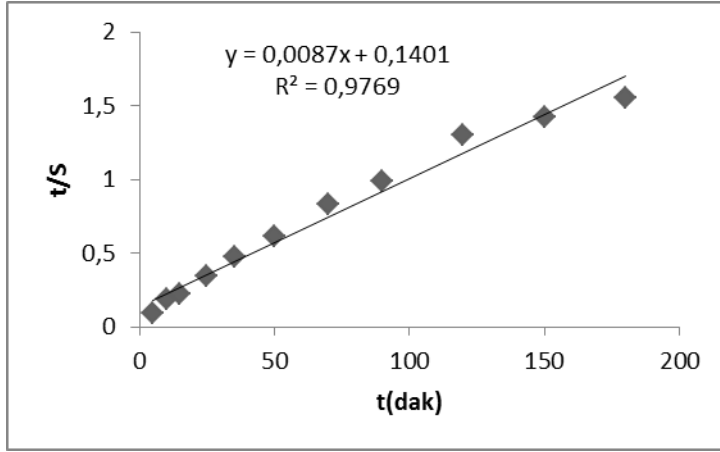
Ek 19. 37°C’de pH 3’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



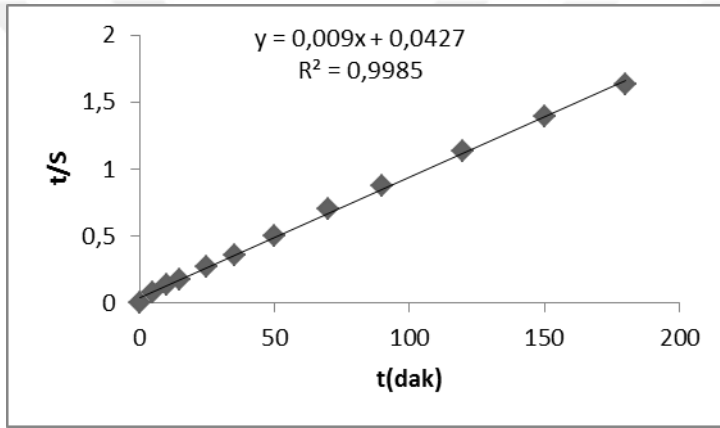
Ek 20. 37°C’de pH 7’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



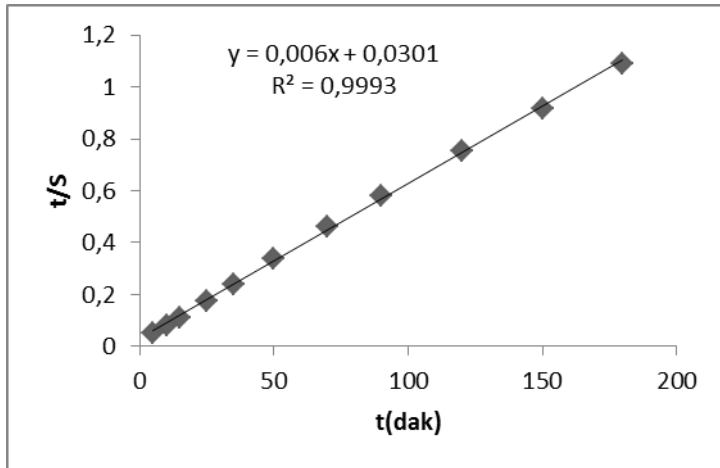
Ek 21. 37°C’de pH 10’te CS-L1’in şişme kinetiği eğrisi



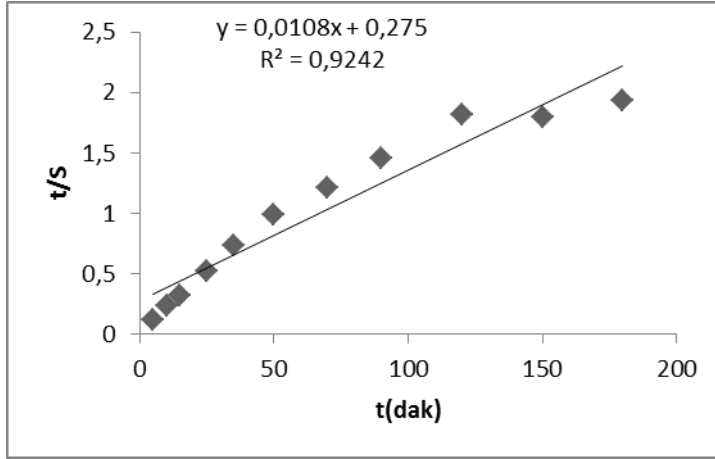
Ek 22. 25 °C’de pH 3’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



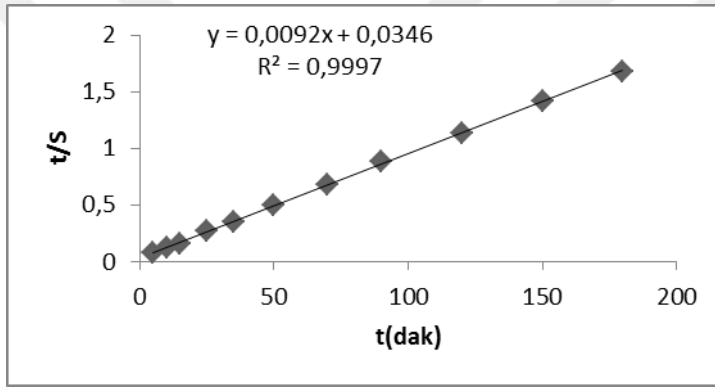
Ek 23. 25 °C’de pH 7’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



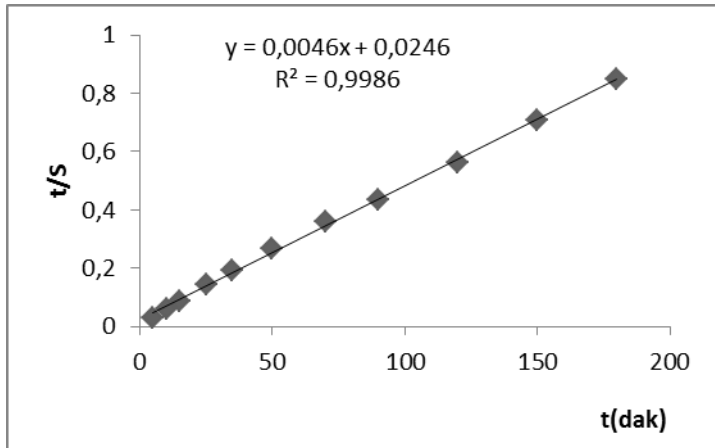
Ek 24. 25 °C’de pH 10’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



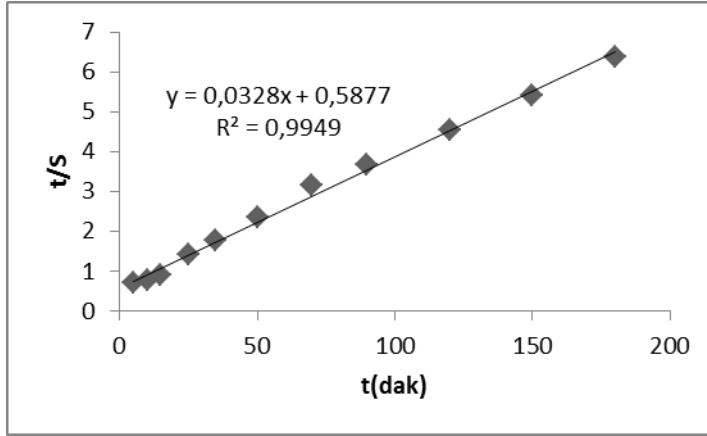
Ek 25. 37°C’de pH 3’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



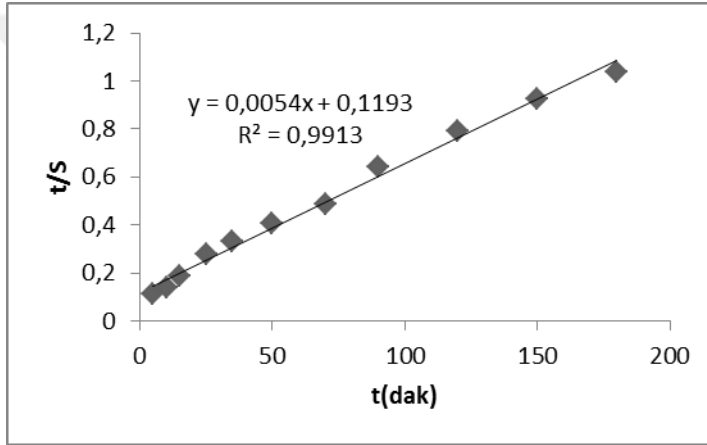
Ek 26. 37°C’de pH 7’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



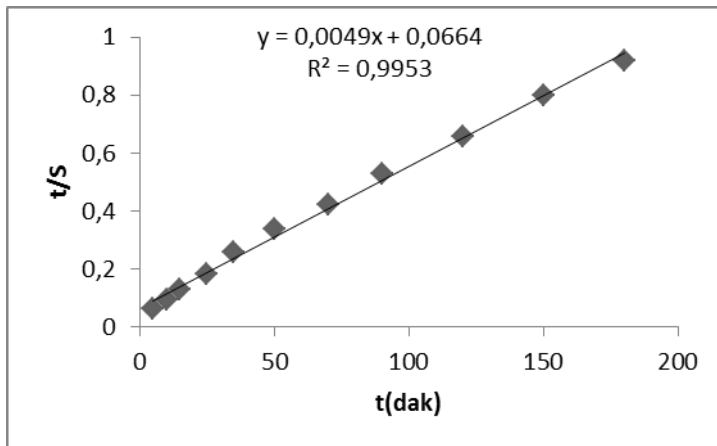
Ek 27. 37°C’de pH 10’te CS-L2’in şişme kinetiği eğrisi



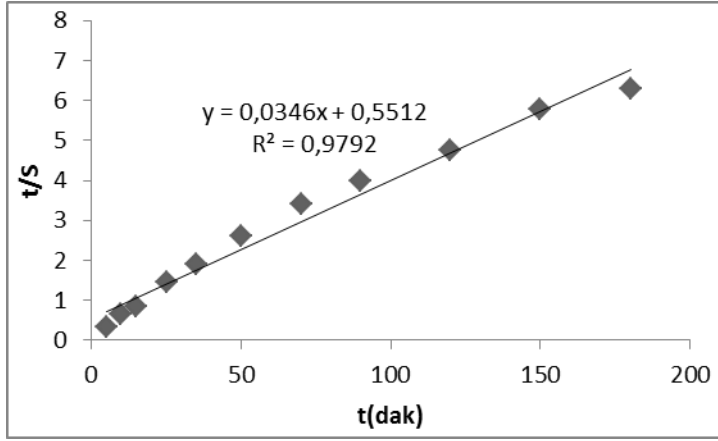
Ek 28. 25 °C’de pH 3’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



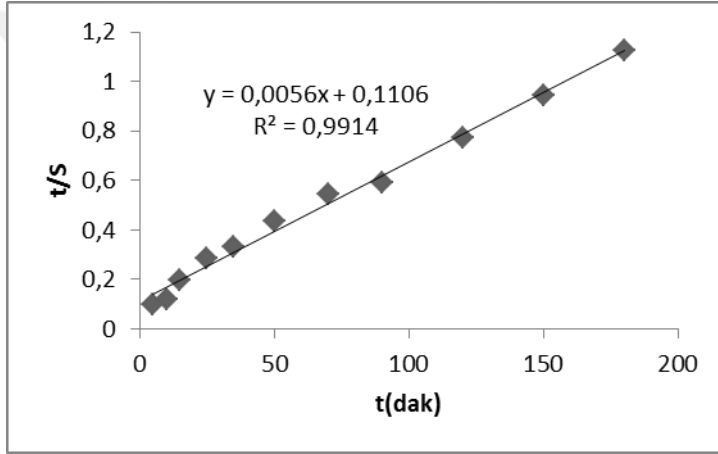
Ek 29. 25 °C’de pH 7’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



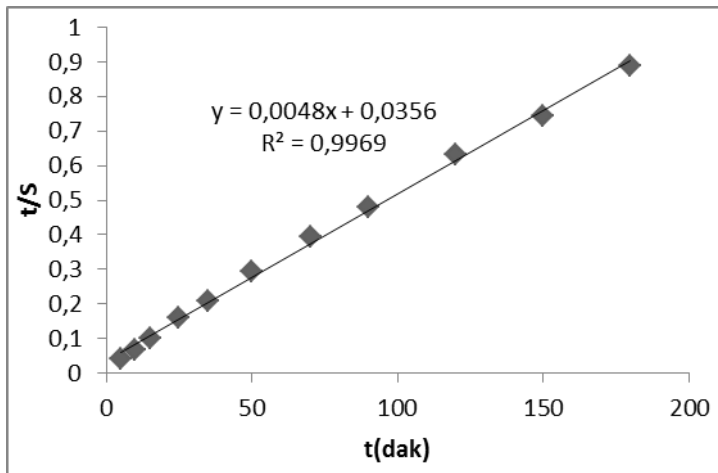
Ek 30. 25 °C’de pH 10’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



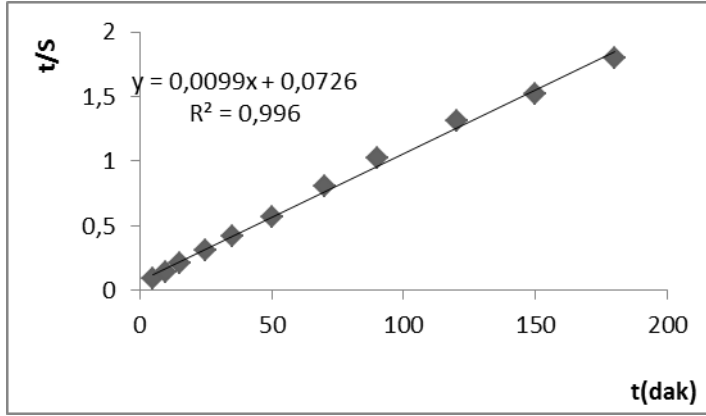
Ek 31. 37°C’de pH 3’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



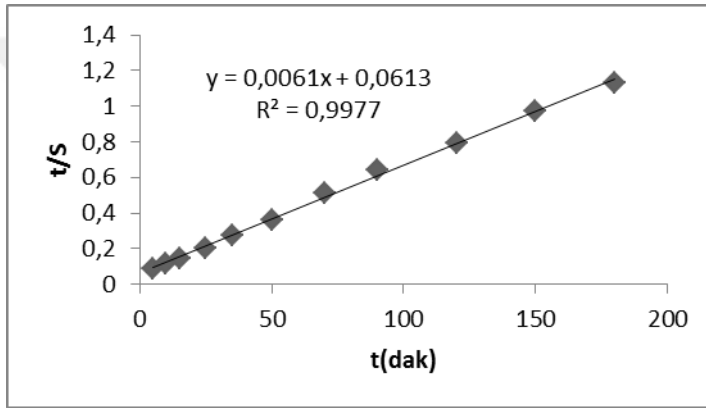
Ek 32. 37°C’de pH 7’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



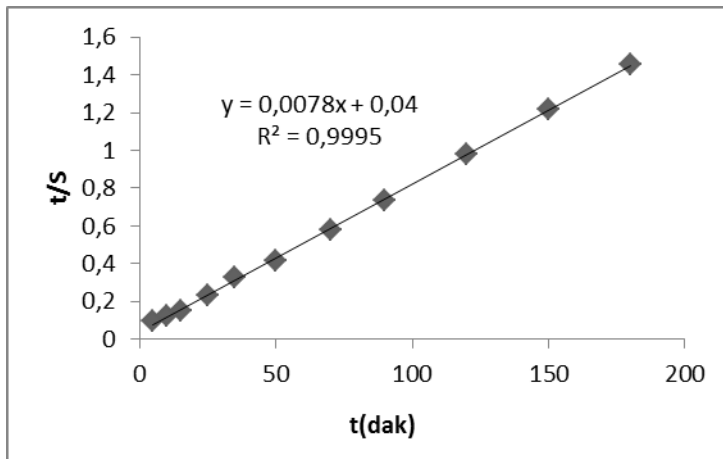
Ek 33. 37°C’de pH 10’te CS-L3’in şişme kinetiği eğrisi



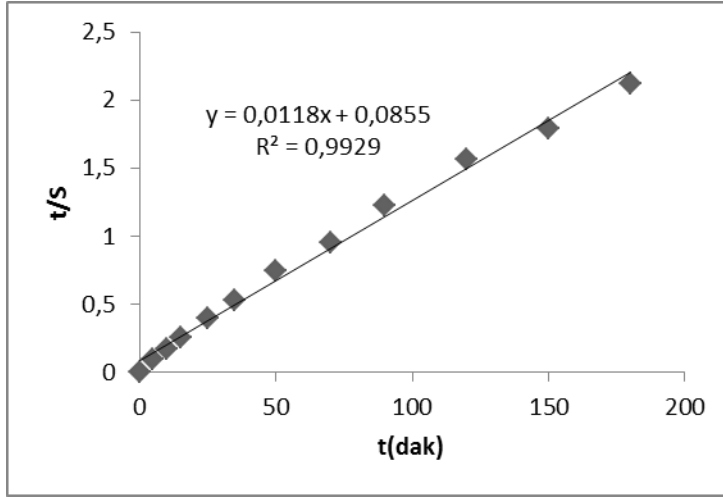
Ek 34. 25 °C’de pH 3’te CS-L4’ün şişme kinetiği eğrisi



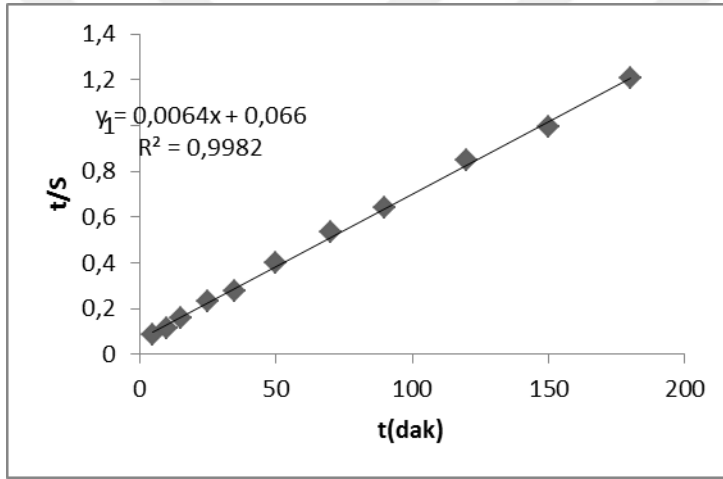
Ek 35. 25 °C’de pH 7’te CS-L4’ün şişme kinetiği eğrisi



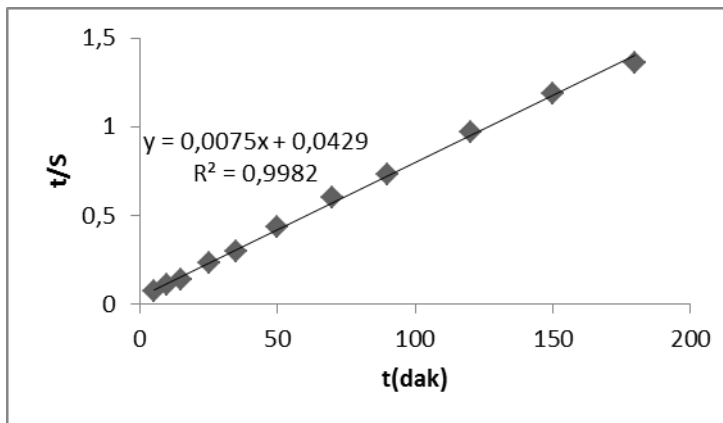
Ek 36. 25 °C’de pH 10’te CS-L4’in şişme kinetiği eğrisi



Ek 37. 37°C’de pH 3’te CS-L4’ün şişme kinetiği eğrisi



Ek 38. 37°C’de pH 7’te CS-L4’ün şişme kinetiği eğrisi



Ek 39. 37°C’de pH 10’te CS-L4’in şişme kinetiği eğrisi