



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN-NİŞASTA İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SU ve BOYAR MADDE TUTMA
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Mustafa YUSUF

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
ARALIK - 2024



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN-NİŞASTA İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SU ve BOYAR MADDE TUTMA
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

MUSTAFA YUSUF
ORCID:0000-0002-0484-2681

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Doç. Dr. MAHİR TİMUR
ORCID: 0000-0001-5914-607X

HATAY
ARALIK - 2024

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSAN-NİŞASTA İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SU ve BOYAR MADDE TUTMA
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

MUSTAFA YUSUF
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Mahir TİMUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 13.12.2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mahir Timur
Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Ersen YILMAZ
Üye

Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü

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.

13/12/2024

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 değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Mustafa YUSUF

ÖZET

KİTOSAN-NİŞASTA İÇEREN HİDROJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SU ve BOYAR MADDE TUTMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Polisakkaritler, monosakkaritlerin birbirine glikozidik bağlarla bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli karmaşık karbonhidratlardır. Genel olarak polisakkaritler enerji depolama, yapısal bütünlük ve hücrel etkileşimler de dahil olmak üzere çeşitli biyolojik işlevler için gereklidir.

Polisakkaritlerden kitosan ve nişasta birer biyopolimerdir. Kitosan biyo-uyumlu, biyo-bozunur, non-toksik ve belli bir oranda da antimikrobiyaldir. Nişasta, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bitki kökenli hidrofilik bir polisakkarittir. Her ikisi yeni özellikler ve fonksiyonlar kazandırılmak adına kimyasal ve mekanik türevlendirmelere açıktır

Bu çalışmada birer biyopolimer olan kitosan ve nişastanın değişik oranlarda blend ve bisfenol A diglisidil eter ile çapraz bağlı yeni türevlerinin sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada hedeflenen blend türevler hidrojen bağları etkileşimi ile, çapraz bağlı türevler ise kitosanda bulunan primer amin ve hidroksi gruplarının nişastadaki hidroksi gruplarıyla epoksi tepkimesi sonucu çapraz bağlanması sonucu çapraz bağlı yeni biyopolimer türevleri sentezlenmiştir. Hazırlanan yeni blend ve çapraz bağlı Kitosan/Nişasta türevlerinin yapı tayin işlemleri elementel analiz (C, H, N), SEM, FT-IR ve TG-DTA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızın diğer bir aşamasında ise, her bir türevin suda şişme davranışları takip edilmiş ve ilgili parametreler hesaplanmıştır. En son olarak hidrojellerin renk tutma kabiliyetleri boyar madde olarak metilen mavisi kullanılarak UV spektrofotometresinde 675 nm’de ölçülmüştür.

Analizlerin sonucunda yeni blend ve çapraz bağlı kitosan/Nişasta türevlerinin sentezlendiği, su tutma kapasitelerinin kitosanla karşılaştırıldığında yüksek olduğu ve adsorbpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

2024, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Nişasta, Çapraz bağlama, Hidrojel, Adsorpsiyon

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION of HYDROGELS CONTAINING CHITOSAN-STARCH and DETERMINATION of THEIR WATER and DYE HOLDING CAPACITIES

Polysaccharides are long-chain complex carbohydrates formed by monosaccharides linked together by glycosidic bonds. In general, polysaccharides are necessary for various biological functions including energy storage, structural integrity and cellular interactions.

Chitosan and starch are biopolymers of polysaccharides. Chitosan is biocompatible, biodegradable, non-toxic and to a certain extent antimicrobial. Starch is a hydrophilic polysaccharide of plant origin widely used in the food industry. Both are open to chemical and mechanical derivatizations in order to gain new properties and functions.

In this study, the synthesis and characterization of new derivatives of chitosan and starch, which are biopolymers, cross-linked with different ratios of blend and bisphenol A diglycidyl ether were carried out.

In the study, targeted blend derivatives were synthesized by hydrogen bond interaction, and cross-linked derivatives were synthesized by cross-linking primary amine and hydroxy groups in chitosan with hydroxy groups in starch as a result of epoxy reaction. Structure determination processes of prepared new blend and cross-linked chitosan/Starch derivatives were carried out by elemental analysis (C, H, N), SEM, FT-IR, and TG-DTA techniques.

In another stage of our study, the swelling behaviors of each derivative were followed and the relevant parameters were calculated. Finally, the color retention capabilities of the hydrogels were measured at 675 nm in a UV spectrophotometer using methylene blue.

As a result of the analysis, it was determined that new blend and cross-linked chitosan/Starch derivatives were synthesized in the study, their water retention capacities were high compared to chitosan, and their adsorption capacities were high.

2024, 62 pages

Key Words: Chitosan, Starch, Cross-Linking, Hydrogel, Adsorption

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 Doç. Dr. Mahir TİMUR'a katkılarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Altınözü Tarım Bilimleri Meslek Yüksekokulu'na, Hayatımın her anında benden desteklerini esirgemeyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme hep yanımda oldukları ve bana güvendikleri için, En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	14
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.2. Yöntem	15
3.2.1. Kitosan/Nişasta Türevlerinin hazırlanması	15
3.2.1.1. Blend Kitosan/Nişasta Sentezi	15
3.2.1.1.1. Blend %90 Kitosan / %10 Nişasta (MB1).....	16
3.2.1.1.2. Blend %80 Kitosan / %20 Nişasta (MB2).....	16
3.2.1.1.3. Blend %70 Kitosan / %30 Nişasta (MB3).....	17
3.2.1.1.4. Blend %60 Kitosan / %40 Nişasta (MB4).....	17
3.2.1.1.5. Blend % 50 Kitosan / % 50 Nişasta (MB5).....	18
3.2.1.2. Çapraz Bağlı Kitosan/Nişasta Sentezi.....	18
3.2.1.2.1. Çapraz Bağlı %90 Kitosan / %10 Nişasta (MC1)	20
3.2.1.2.2. Çapraz Bağlı % 80 Kitosan /%20 Nişasta (MC2).....	20
3.2.1.2.3. Çapraz Bağlı %70 Kitosan / %30 Nişasta (MC3)	21
3.2.1.2.4. Çapraz Bağlı %60 Kitosan / %40 Nişasta (MC4)	21
3.2.1.2.5. Çapraz Bağlı %50 Kitosan / %50 Nişasta (MC5)	22
3.2.2. Kitosan Türevlerinin Şişme Davranışları:.....	22
3.2.3. Boyar Madde Adsorpsiyonu	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	25
4.1. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	25
4.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	26
4.3. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi	28
4.4. SEM Analizi	29
4.5. Şişme Karakterizasyonu	31
4.5.1 Denge Şişme Değerleri	31
4.5.2. Dengede Su İçeriği.....	38
4.6. Boyar Madde Adsorpsiyonu	39
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	51
EKLER.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları	26
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları.....	27
Çizelge 4.3. Türevlerin termal bozunma değerleri.....	29
Çizelge 4.4. Kitosan Türevlerinin 25 °C 'de pH 4,0; 7,0 ve 10,0'daki DSI değerleri	39
Çizelge 4.5. MB1 metilen mavisi adsorpsiyonu	40
Çizelge 4.6. MB2 metilen mavisi adsorpsiyonu	40
Çizelge 4.7. MB3 metilen mavisi adsorpsiyonu	40
Çizelge 4.8. MB4 metilen mavisi adsorpsiyonu	41
Çizelge 4.9. MB5 metilen mavisi adsorpsiyonu	41
Çizelge 4.10. MC1 metilen mavisi adsorpsiyonu	41
Çizelge 4.11. MC2 metilen mavisi adsorpsiyonu	42
Çizelge 4.12. MC3 metilen mavisi adsorpsiyonu	42
Çizelge 4.13. MC4 metilen mavisi adsorpsiyonu	42
Çizelge 4.14. MC5 metilen mavisi adsorpsiyonu	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kitosanın kimyasal yapısı	4
Şekil 1.2. Nişastanın kimyasal yapısı	5
Şekil 2.1. Sitrik asit ile çapraz bağlı Nişasta/kitosan sentezi	9
Şekil 2.2. Dialdehit nişasta (DAS)	9
Şekil 2.3. Nişastanın yükseltgenmesi(a), kitosanın çapraz bağlanması(b) imin indirgenmesi (c)	10
Şekil 2.4. Etilen glikol diglisidil eter ile çapraz bağlı kitosan	11
Şekil 2.5. Çapraz bağlı Kitosan-Xantahn	12
Şekil 2.6. Kitosan-Dekstran hidrojeli	12
Şekil 2.7. Biyoaktif madde salınımı için glisidil eter çapraz bağlı mikroporöz hidrojeller sentezi	13
Şekil 3.1. Blend Kitosan/Nişasta Muhtemel Yapısı	15
Şekil 3.2. Glisidil eterlerin amin ve alkollerle reaksiyonu	18
Şekil 3.3. Bisfenol A diglisidil eter ile çapraz bağlı Kitosan/Nişasta muhtemel yapısı..	19
Şekil 3.4. Metilen mavisi standart grafiği	24
Şekil 4.1. Nişasta SEM Görüntüleri	30
Şekil 4.2. Kitosan SEM Görüntüleri	30
Şekil 4.3. Kitosan ve Kitosan Türevlerinin SEM Görüntüleri	31
Şekil 4.4. MB1 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	33
Şekil 4.5. MB2 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	34
Şekil 4.6. MB3 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	34
Şekil 4.7. MB4 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	35
Şekil 4.8. MB5 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	35
Şekil 4.9. MC1 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	36
Şekil 4.10. MC2 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	36
Şekil 4.11. MC3 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	37
Şekil 4.12. MC4 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	37
Şekil 4.13. MC5 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri	38

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

M	: Molar
G	: Gram
Dak	: Dakika
mg	: Miligram
°C	: Santigrat Derece
m_t	: t(dak) anındaki hidrojinin kütlesi
m_0	: başlangıçtaki kuru polimer kütlesi
ml	: Mililitre
Mmol	: Milimol
T	: Süre (dakika)
m_d	: Dengedeki hidrojinin kütlesi
S_{mak}	: Hidrojinin denge anındaki (teorik) şişme değeri
%S	: t anındaki şişme değeri
q_e	: absorbe edilen Metilen mavisi kütlesidir (mg/g)
C_0	: Metilen mavisinin başlangıç derişimi
C_e	: Dengede kalan çözünen derişimi (mg/L)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi
n	: Adsorpsiyon şiddetidir
K_L	: maddenin sıcaklığıyla ilgili bir sabittir
q_{max}	: m kütlesi tarafından adsorbe edilen maksimum madde miktarıdır

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA-DTA	: Termo Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron mikroskobu
DSİ	: Dengede su içeriği
C	: Kitosan
MB1	: % 90 Kitosan-%10 Nişasta içeren Blend Kitosan/Nişasta
MB2	: % 80 Kitosan-%20 Nişasta içeren Blend Kitosan/Nişasta
MB3	: % 70 Kitosan-%30 Nişasta içeren Blend Kitosan/Nişasta
MB4	: % 60Kitosan-%40 Nişasta içeren Blend Kitosan/Nişasta
MB5	: % 50 Kitosan-%50 Nişasta içeren Blend Kitosan/Nişasta
MC1	: % 90 Kitosan-%10 Nişasta içeren Çapraz bağlı
MC2	: % 80 Kitosan-%20 Nişasta içeren Çapraz bağlı
MC3	: % 70 Kitosan-%30 Nişasta içeren Çapraz bağlı
MC4	: % 60 Kitosan-%40 Nişasta içeren Çapraz bağlı
MC5	: % 50 Kitosan-%50 Nişasta içeren Çapraz bağlı

1. GİRİŞ

Canlı organizmalardaki hücreler tarafından üretilen polimerlere biyopolimerler denir. Genel olarak polimerlerde olduğu gibi, yüksek molekül ağırlıklı moleküller oluşturmak üzere kimyasal birimlerin sıralı ve tekrarlı olarak bağlanmasından oluşan biyopolimerler de öyledir (Azammi ve ark., 2020).

Biyopolimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir, mikrobiyal olarak sentezlenebilir ya da petrol temelli kimyasallar yoluyla sentezlenebilir. Bunun yansira 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, besinlerin tekstür, stabilite ve kıvamını iyileştirmek için kullanılır. Örneğin, nişasta ve pektin gıdalarda yaygın olarak kullanılan biyopolimerlerdir ayrıca gıda ambalaj malzemeleri olarak kullanılabilir. Özellikle nişasta ve selüloz gibi biyopolimerler, biyobozunur ambalajlarda ve kaplamalarda kullanılarak çevre dostu seçenekler sunar. İnşaat alanında, tıp ve ilaç sektöründe yapay organ uygulamalarında ve ilaç iletim sistemlerinde, Kitosan gibi biyopolimerler, yara iyileştirme ürünleri, dikiş iplikleri ve tıbbi pansuman malzemelerinde antimikrobiyal özellikleri nedeniyle kullanılır. İlaçların hedeflenmiş salımını sağlayan ve ilaç taşıyıcı olarak kullanılan nano ve mikro partiküller halinde de uygulanabilir. Tekstil sanayinde boyama ve giyim eşyalarında dayanıklılık artırıcı olarak Bakteriyostatik veya nem emici özelliklere sahip olan biyopolimerler, spor giysileri, iç giyim ve işlevsel tekstil ürünlerinde kullanılabilir. Kâğıt sanayinde kalite artırıcı olarak ve kozmetik sanayinde yapı düzenleyici olarak sayılabilir. Toprak ve Su Koruma Selüloz ve nişasta gibi biyopolimerler, erozyon kontrolü ve toprak stabilizasyonu için kullanılan malzemelerde kullanılır. 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).

Biyopolimer biyo-uyumlu, biyo-bozunur, non-toksik ve de belli bir oranda antimikrobiyal olup yeni özellikler ve fonksiyonlar kazandırılmak adına kimyasal ve mekanik modifikasyona açıktırlar (Jayakumar ve ark., 2010; Pillai ve ark., 2009).

Biyopolimerlerin en yaygın kimyasal modifikasyonu hidrojellerin oluşumudur. Hidrojeller; ağ yapılı olup ağ yapıları nedeniyle suda çözünürlükleri azdır. Yapılarında –OH, –NH₂, –COOH, –COOR vb. gibi hidrofilik gruplar bulunduklarından, belli bir denge değerine kadar sıvıyı tutarak şişebilen çapraz bağlı üç boyutlu yapılardır. Şişme miktarını yapının hidrofil grup yoğunluğu ve çapraz bağ oranı belirlemektedir (Taşdelen, 2002). IPN (Interpenetrating Polymer Network) tipi hidrojeller, Çapraz bağlı iki polimerin fiziksel olarak birleşerek oluşturdukları ağ yapılı polimerlerdir. (Zhang ve ark., 2000). Yarı-IPN tipi hidrojellerde ise polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri doğrusal yapıdadır (Park ve ark., 1993; Alvarez-Lorenzo ve ark., 2005). Bu tür hidrojellerde çapraz bağlı olmayan polimer zinciri ortamda kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler.

Hidrojeller sahip oldukları çapraz bağlar nedeniyle su içine konulduklarında çözünmezler ancak hidrofilik karakterleri nedeniyle su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütleli bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrojeller su içine konulduklarında sahip oldukları çapraz bağlar nedeniyle çözünmezler ancak hidrofilik karakterleri nedeniyle su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütleli bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrojeller kendi ağırlığının yüzlerce katı kadar su absorplayabilirler. Hidrojellerin bu yüksek derecede su absorplama kapasiteleri, onların tıptan gıdaya, tarımdan kozmetiğe kadar geniş bir yelpazede kullanımlarına olanak sunar.

Hidrojeller canlı dokularla karşılaştırıldıklarında, yapılarında çok fazla miktarda su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları birçok fiziksel özellikler açısından büyük bir benzerlik göstermektedirler (Taşdelen ve ark., 2005; Karadağ ve ark., 1996). Hidrojeller, yüksek oranda su tutma, şişme ve biyoyumlu olma özelliklerinden yararlanılarak peçete çocuk bezi gibi hijyen ürünlerinin yapımında, (Wu ve ark., 1992) tıpta yara örtücü olarak, ilaç salınım sistemleri, yapay organlar ve dental materyallerin hazırlanmasında (Taşdelen ve ark., 2005; Karadağ ve ark., 1996), Tarımda denetimli Gübre ve ilaç salımlarında (Roseman ve ark., 2001), endüstride suyun saflaştırılması ve suyun uzaklaştırılmasında (Gümüşderelioğlu ve ark., 2001) kullanılabilirler.

Boyarmaddelerin atık sulardan giderilmesi için Biyolojik filtre (Qian ve ark., 2021); ultrafiltrasyon (Hu ve ark., 2021); membran ile ayırma (Liu ve ark., 2021) ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin gerek mühendislik gerekse ekonomik açıdan gerçek sistemlerde uygulanamıyor olması, bir dezavantaj oluşturmaktadır (Salem ve ark., 2020). Bunların içinden, uygulanabilir, basit ve ucuz olması nedeniyle sulardan boyarmadde giderilmesinde adsorpsiyon etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Sulardan boyarmadde, metal iyonları ve benzeri maddeleri ayırmak için Perlit (Tanaydın ve ark., 2020); hidrojel (Mittal ve ark., 2021); aktif karbon (Wang ve ark., 2020); hibrit kompozit (Vo ve ark., 2021); kitosan kompozit film (Hussain ve ark., 2021) gibi adsorban malzemeler kullanılmaktadır.

Atık su arıtımında, adsorpsiyon kapasitesi ve mekanik mukavemeti yüksek özelliklere sahip adsorbanların geliştirilmesi, oldukça önemlidir. Hidrojellerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları, sulardaki boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilmelerini sağlamıştır.

Hidrojeller, yüksek sıcaklıkta ya da oda sıcaklığında hazırlanan gözenekli çapraz bağlı polimerik yapılardır.

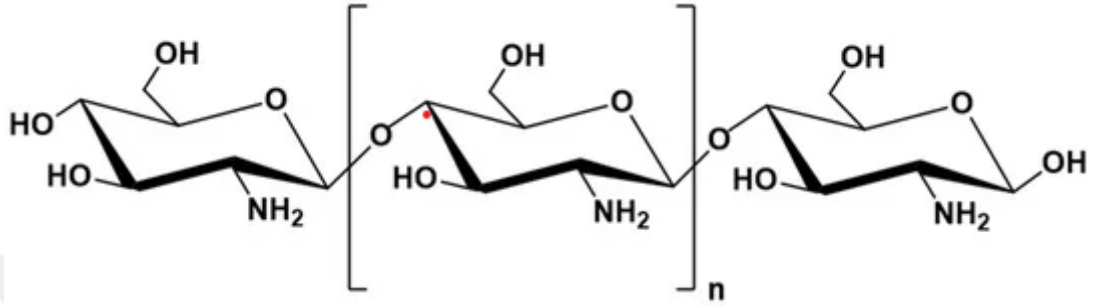
Hidrojeller genellikle maksimum şişme oranları, şişme kinetikleri, şişmiş haldeki mekanik özellikleri ve gözenek yapısı ile karakterize edilirler. Şişme özelliği Hidrojel için karakteristik bir özelliktir. Hidrojeller su içinde sahip oldukları polar hidrofilik gruplar vasıtasıyla suyu bağlar. Kuru haldeki jelde polimer zincirleri birbirine enyakın konumda iken şişme ile bu zincirler birbirinden uzaklaşırlar.

Uygulama alanlarında hidrojellerin fiziksel ve mekanik bütünlüğünün korunması istenir. Mekanik olarak zayıf olan hidrojeller şiştiklerinde parçalanırlar. Mekanik olarak kuvvetli, fiziksel muamelelere dayanıklı hidrojellerin sentezlenmesinde çapraz bağlayıcı ekleme, jel yapısına komonomer ekleme, içiçe geçmiş ağ yapılar (IPN) ve nanokompozit hidrojel sentezi gibi çalışmalar örnekler verilebilir (Worsfold, 1995).

Sentetik polimerlerin sahip oldukları sağlamlık ve dayanıklılık özellikleri onları çok kullanışlı yapmakla beraber doğada kalma sürelerini uzatarak yok edilebilmelerini zorlaştırmaktadır bu da insan sağlığı ve çevre açısından istenmeyen sonuçlar doğurmaktadır. Bu sorunlar, yenilenebilir ve doğada yok olma özelliğine sahip biyolojik hammaddelerden üretilen biyopolimerlere ilginin artmasına neden olmaktadır. Biyopolimerler; hayvansal (kitosan, hyaluronan vb), bitkisel (nişasta, selüloz vb.) su

yosunları (karagenan, nişasta nişasta vb.) gibi doğal malzemelerden türevlendirilir. Kitin, kitosan, nişasta, selüloz, Nişasta en yaygın kullanılan ve türevlendirilen polisakkaritlere örnek olarak verilebilir.

Kitosan, rastgele dağılmış β (1-4)-bağlı D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin birimlerinden oluşmaktadır (Bhattarai ve ark., 2010) (Şekil 1.1).



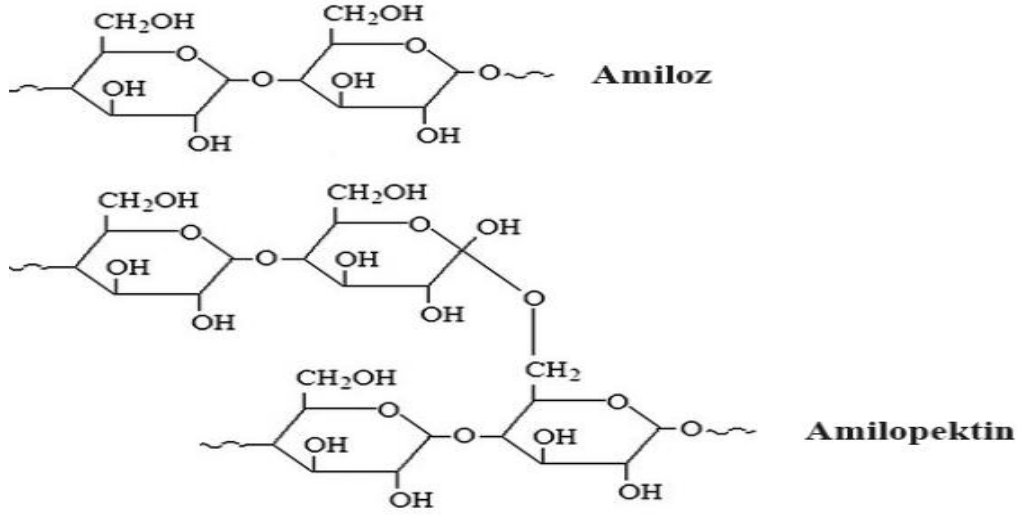
Şekil 1.1. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosan sulu asidik çözeltilerde $-NH_2$ gruplarının protonlanması sonucu çözünür. Kitosan, non-toksik, antialerjik, kararlı, biyobozunur ve steril edilebilir olmasından dolayı farmasötik ve medikal açıdan önemli kullanım alanlarına sahiptir. (Kumar ve ark., 2004; Muzzarelli ve ark., 2005). Bunun dışında veterinerlik, tarım, ziraat, tekstil, kozmetik, dişçilik, besin endüstrisi, fotoğrafçılık, ağır metal, protein ve yağ absorpsiyonu, gibi çeşitli alanlarda çok sayıda uygulamaları vardır. Kitosan primer amin grubunun ve primer ve sekonder hidroksil gruplarının reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. Kitosan hidrojellerin oluşumunda sıklıkla kullanılan yöntem, değişik çapraz bağlayıcılar eklenerek oluşturulan kovalent ve iyonik olarak çapraz bağlama yöntemidir.

Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller elektrostatik, hidrofobik ve hidrojen bağı gibi etkileşimler ile oluşturulur (Bhattarai ve ark., 2010). Kimyasal çapraz bağlı kitosan jel sentezinde ise glutaraldehit, diglisidileter, diizosiyanat, diakrilat gibi birçok difonksiyonel bileşik çapraz bağlayıcı olarak kullanılır (Bhattarai ve ark., 2010).

Kimyasal bağlı jeller mekanik dayanım bakımından avantaj sağlarken, biyouyumluluk açısından birçoğu uygun değildir.

Diğer bir polisakkarit olan Nişasta, amiloz ve amilopektin isimli iki polimerik karbonhidratın (polisakkaritin) birleşimidir. Amiloz, glikoz monomer birimlerinin alfa-1,4 bağlantılılarla ucuca eklenmesinden oluşur (Tarique ve Ark., 2021). Şekil 1.2.



Şekil 1.2. Nişastanın kimyasal yapısı

Nişasta, dünya üzerinde en çok bulunan depo karbonhidratlarından biridir ve çoğunlukla bitkilerde ve bazı siyanobakterilerde üretilir (Cenci ve ark., 2014). Nişasta, suda çözünmeyen moleküller halinde doğada birikir; bolluğu, ucuzluğu, toksik olmayan özellikleri ve çeşitli gıda ve gıda dışı endüstriler için biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeniyle özellikle ilgi duyulan çok yönlü bir biyomateryaldir. Pek çok süt ve unlu mamullerde, çorba ve soslarda, kaplamalarda ve et ürünlerinde kullanılır. Nişastanın gıda dışı uygulamaları arasında ilaç, tekstil, alkol bazlı yakıtlar, yapıştırıcılar, boyalar ve mobilya yer alır (Zeeman ve ark., 2010).

Nişasta granülleri genellikle suda çözünmezler. Nişastanın suyla kolayca karışmaması ve homojen bir dağılım sağlamaması nişastanın stabilitesini ve uzun ömürlülüğünü artırır ancak işlemlerde kullanımını kısıtlayabilir. PH, sıcaklık ve kesme kuvvetleri gibi çevresel değişikliklere karşı nişastalar bir miktar direnç gösterirler. Ancak bu direnç, nişastanın belirli işlemlerde istenmeyen özellikler sergilemesine neden olabilir (Berski ve ark, 2011; Siroha ve ark., 2019).

Nişastanın hidrojel oluşumundaki özellikleri, düşük maliyeti, çoklu kökenleri ve biyolojik bozunma kabiliyeti nedeniyle gıda endüstrisi, ilaç endüstrisi vb. gibi çeşitli endüstriyel alanlarda ilgi odağı haline gelmiştir (El Halal ve ark., 2019).

Nişasta hidrojellerinin besinlerin, ilaçların ve diğer biyomoleküllerin dağıtımında potansiyel uygulamaya sahip olduğu düşünülmektedir (Xiao ve ark., 2013).

Amilaz lineer bir moleküldür, ancak birbirini izleyen glikoz birimlerinin açılı olma eğiliminden dolayı bir sarmal oluşturur. İki amiloz molekülü birbirine sarılarak bir çifte sarmal da oluşturabilirler. Bu sarmalın iç yüzeyi hidrofobik olduğu için içinde yer alan su molekülleri kolaylıkla daha hidrofobik moleküllerle yer değiştirebilir.

Farklı zincir yapılarına sahip olan nişasta türleri su absorpsiyon kapasitesinde ve pişirme sıcaklığında da farklılıklar gösterir. Jelleşme sıcaklık aralığı 50- 85 °C'dir. Oda sıcaklığında nişasta polimer zincirlerinin birbirine sıkıca kenetlendiği granüllerden oluşur. Suyun normalde içine giremediği granüllerdeki zincirler, yüksek sıcaklıkta birbirlerinden uzaklaşır ve suyla etkileşebilir hale gelirler. Su ve sıcaklığın etkisiyle, nişastadaki polimerler birbirleriyle hidrojen bağları kurmak yerine suya bağlanırlar. Sıcaklık azalınca jelleşmiş nişastadaki polimer zincirleri tekrar birbirleriyle etkileşmeye başlarlar ve bağlandıkları su moleküllerini salarlar. Kullanım alanlarına bağlı olarak nişasta sahip olduğu fonksiyonel guruplardan türevlendirilmektedir. Nişastanın suyunu salmamasını sağlamak için nişasta kimyasal olarak çapraz bağlanarak türevlendirilir.

Bu modifikasyonların her biri nişastaya farklı özellikler verir ve farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlar. Bu modifikasyonlar, endüstriyel ürünlerde kullanımı esnasında pH, sıcaklık, basınç ve diğer faktörlere karşı direnç sağlar.

Hidrojeller kütlelerinin %20'sinden daha fazla su emebilen çapraz bağlı yapılar olup (Laftah, 2011) yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. gibi hidrofilik grupları bulundurlar. 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 (Basan, 2013; Ahmed, 2015; Hamidi ve ark., 2008; Ganji ve ark., 2010).

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

Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. 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).

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 degerine ulaşıldığı denge durumudur (Kim ve ark., 2004).

Şişme davranışı gösteren polimerlerin şişme özelliklerinin incelenmesi polimerin karakterizasyonu açısından önemlidir. Uygun bir çözücüye konulan polimerin kütleindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişimi izlenerek şişme eğrilerinin oluşturulur (Evmenenko ve ark., 1999; Dolbow ve ark., 2004).

% Şişme (% S); aşağıdaki eşitlik (1.1) ile hesaplanır.

$$\%S = (mt - mo)/mo \times 100 \quad (1.1)$$

Bu esitlikte mo ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, mt ; t belirli bir süredeki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumunda hidrojel en yüksek şişme değerine sahiptir (Üzüm ve Karadağ, 2011).

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği ($DSİ$); (1.2) esitliği ile hesaplanır.

$$DSİ = (md - m0)/md \quad (1.2)$$

Esitlikte md ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, $m0$; kuru polimerin kütlesini göstermektedir (Saraydın ve ark., 2004).

Hidrojeller yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından, sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon genellikle bir adsorban yüzey ve bir adsorban varlığında gerçekleşir. Adsorban yüzeyinde biriken maddenin konsantrasyonu ile çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu dengeye gelinceye kadar adsorpsiyon devam eder.

Adsorban ile çözeltide kalan malzeme arasındaki bu konsantrasyon dengesi adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir.

En yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izotermeleridir (Bayuo ve ark., 2020; El-Khaiary ve ark., 2010; Geethakarathi ve ark., 2011).

Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmakta olup aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\text{Log } K_F$ olan bir doğru denkleminde ifade edilebilir.

q_e : Dengeye birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı), C_e : Dengeye adsorplanmadan çözeltide kalan çözünmüş derişimi (mg/L) K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ve n : Adsorpsiyon şiddetidir.

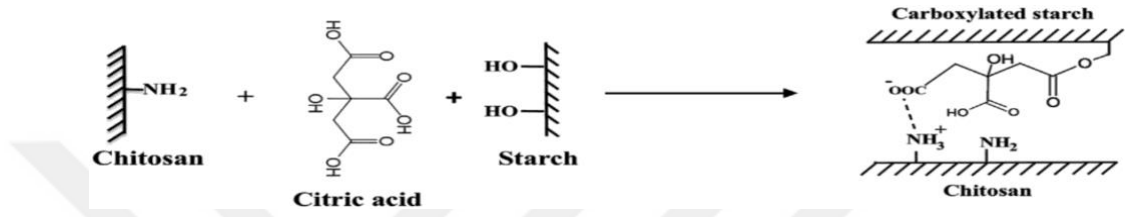
Langmuir modeli homojen yüzeyde tek katmanlı adsorpsiyon olduğunu varsayar. Adsorpsiyon enerjisinin yüzeydeki tüm noktalarda aynı olduğunu kabul eder. Bu denklemlerle ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.4)$$

Burada q_e , m kütlesi tarafından adsorbe edilen madde miktarıdır ve q_{max} , m kütlesi tarafından adsorbe edilen maksimum madde miktarıdır (mg/g). C_e , adsorbe edilen maddenin konsantrasyonudur. K_L , adsorbanın ve adsorbe edilen maddenin sıcaklığıyla ilgili bir sabittir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hamed ve ark, (2020), yarı kuru koşullarda mısır nişastası ve kitosandan modifiye edilmiş hidrojeller sentezlemişler. Sentez, organik çözücüsüz ortamda çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlanma sitrik asitteki karboksil grupları ile nişastadaki serbest hidroksil grupları ve kitosanın amino grupları arasında gerçekleşmiştir.

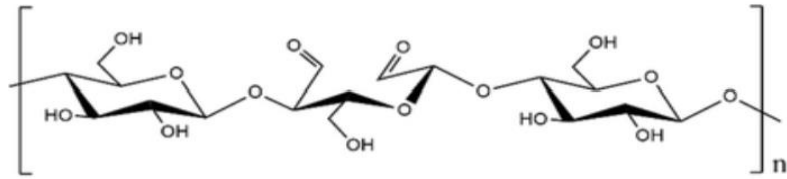


Şekil 2.1. Sitrik asit ile çapraz bağlı Nişasta/kitosan sentezi

Kechik ve ark, (2019), su emilimini azaltmak ve yalnızca nişasta bazlı filmlerin mekanik özelliklerini arttırmak için ambalajlamada kullanılan nişasta filmlerini kitosan nanopartikülleriyle birleştirdi. Elde edilen filmlerin özellikleri farklı depolama koşullarında (sıcaklık, nem) araştırılmış ve nişasta filmlerine kitosan nanopartiküllerinin eklenmesinin, nişasta filmlerinin su emilimini ve mekanik özelliklerini geliştirebildiği belirtilmiştir.

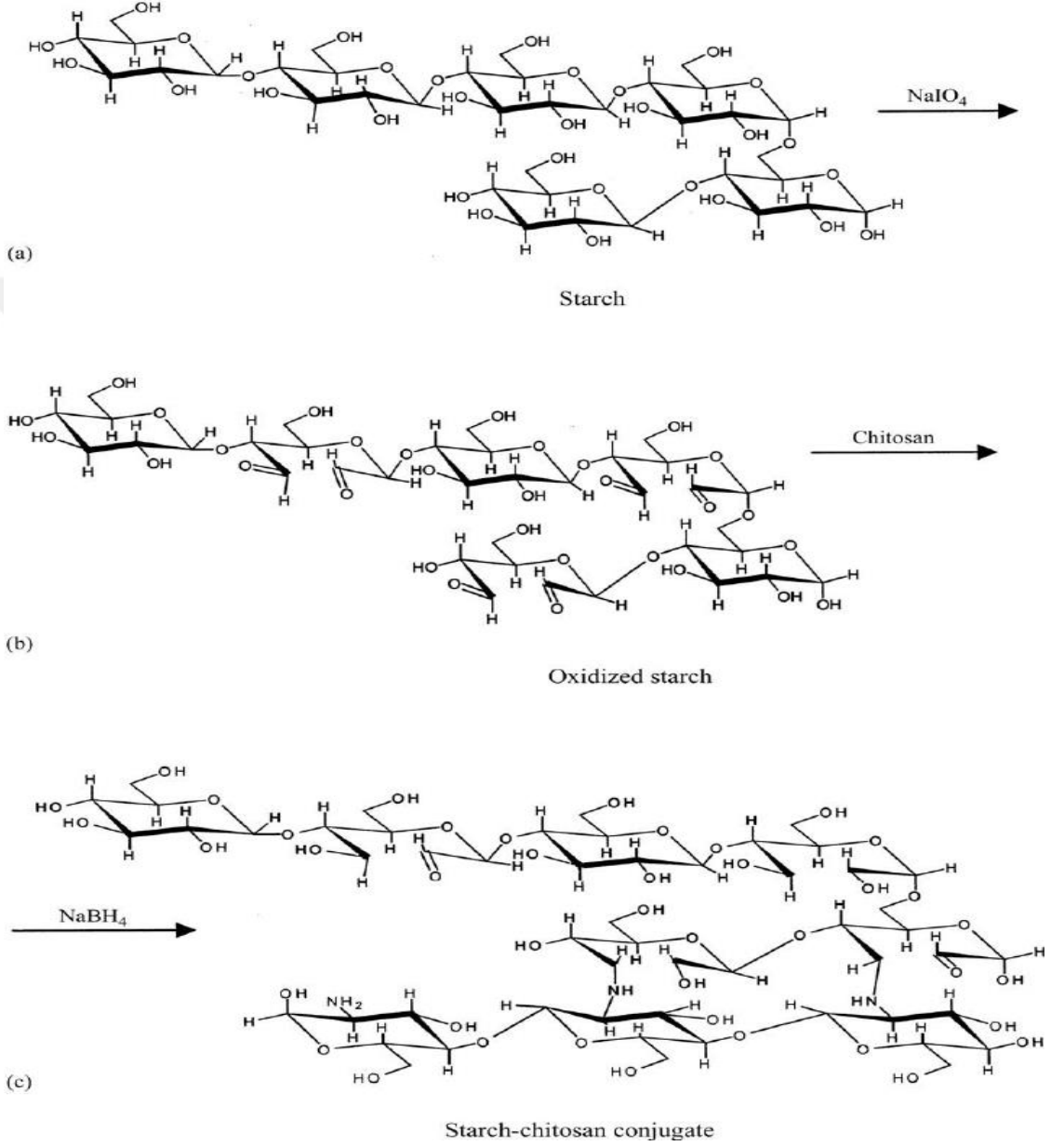
Sionkowska ve ark, (2020), çapraz bağlayıcı olarak dialdehit nişasta kullanarak kollajen, hyaluronik asit ve kitosan içeren bir biyomalzeme geliştirmişlerdir.

Kolajen, hyaluronik asit ve kitosan biyopolimerleri çözelti halinde hazırlanmış daha sonra bu çözeltiler birleştirilerek homojen bir karışım elde edilmiş. Daha sonra nişasta dialdehit eklenerek çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.



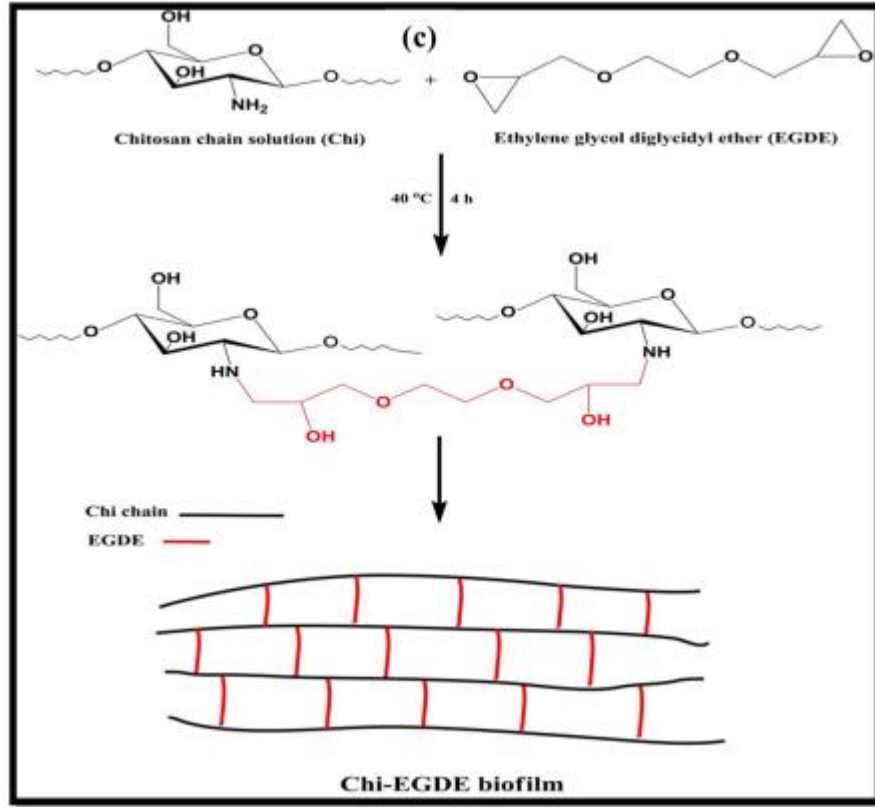
Şekil 2.2. Dialdehit nişasta (DAS)

Baran ve arkadaşları, (2004), Çözünür nişastayı sodyum periyodat ile yükseltgeyerek polialdehit elde etmiş daha sonra kitosan ile tepkimeye sokarak çapraz bağlı kitosan elde etmişlerdir. Elde edilen çapraz bağlı yapıyı kararlı hale getirmek için imin yapısı NaBH_4 ile indirgenmiştir.



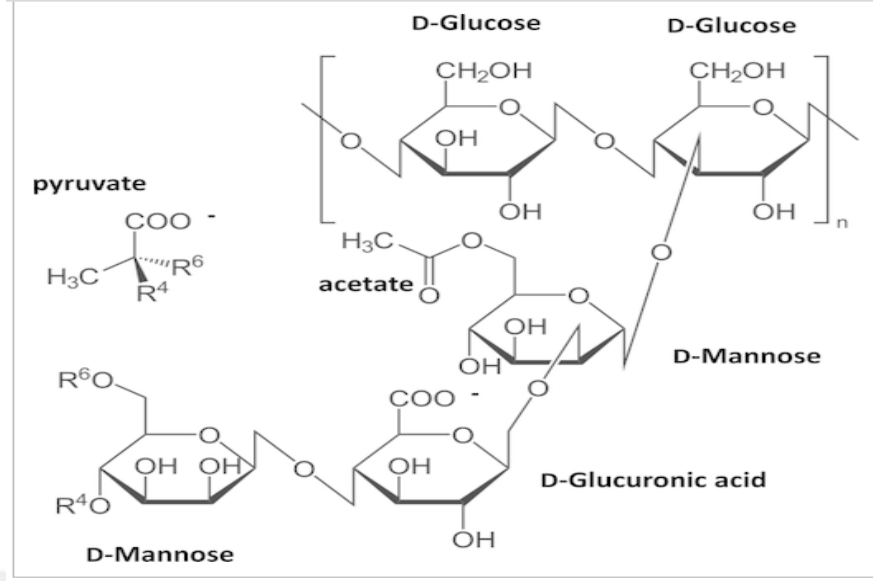
Şekil 2.3. Nişastanın yükseltgenmesi(a), kitosanın çapraz bağlanması(b) imin indirgenmesi (c)

Jawad ve ark, (2019), atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir çapraz bağlı kitosan biyofilm sentezlemiş ve bu sentezlenen biyofilmi red 120 ve metil oranj boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol diglisidil eter kullanılmıştır. Sentezlenen biyopolimerler düşük şişme değerlerine sahip oldukları, dolayısıyla atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği belirtilmiştir (Şekil 2.4.).



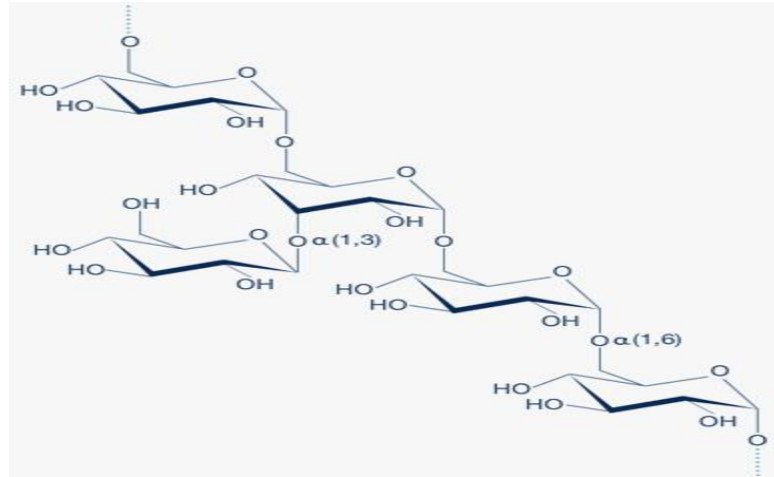
Şekil 2.4. Etilen glikol diglisidil eter ile çapraz bağlı kitosan

Argin ve ark, (2014) kitosanın xantahn ile fiziksel çapraz bağlı hijrojellerini sentezlemiş bu hidrojel ile kaplı probiyotik bakterilerin hücrede salınım kinetikleri ve hidrojin şişme davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada salınımın ilk iki saat çok yavaş olup ihmal edilebilecek seviyede olduğu, salınımın en az 5 saatte gerçekleştiği belirtilmiştir. Ksantan kitosan kapsüllerinin, deiyonize su içinde en az 3 gün boyunca stabil kaldığı belirtilmiştir (Şekil 2.5.).



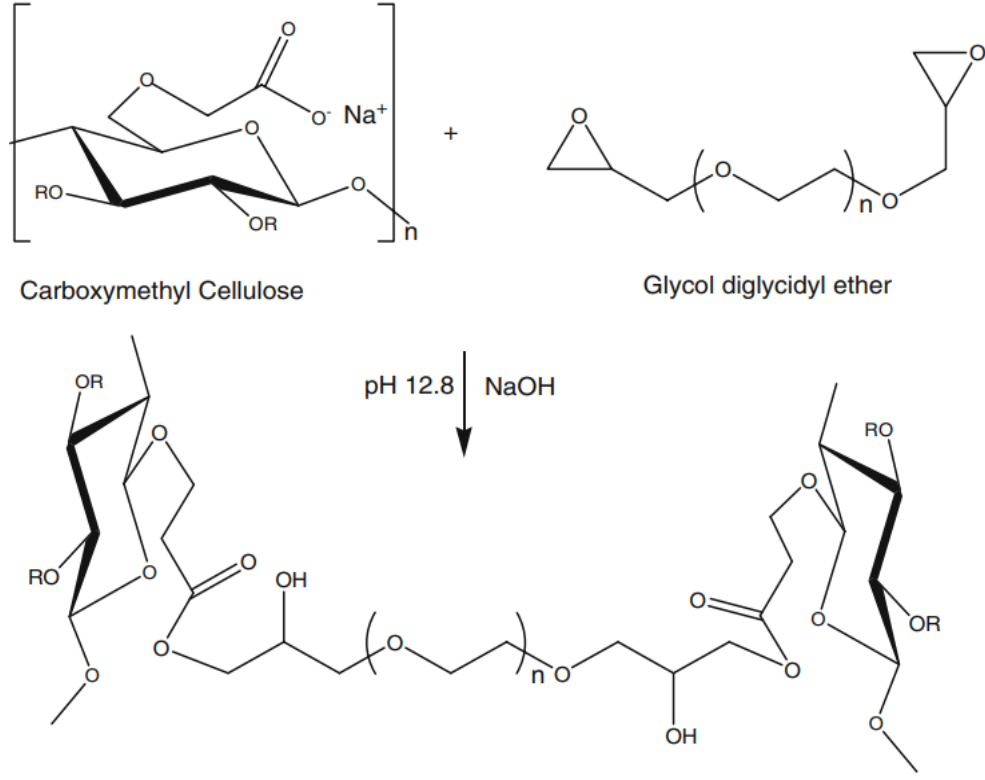
Şekil 2.5. Çapraz bağlı Kitosan-Xantahn

Cascone ve ark, (1999) kitosan ve dekstran hidrojellerini ilaç salının sistemi olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında insan büyüme hormonunun salınımını 3 haftaya kadar in vitro olarak çalışmış ve ölçmüşlerdir. Bu çalışmada, insan büyüme hormonunun hem dekstran/PVA hem de kitosan/PVA hidrojellerinden salınabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Kitosan-Dekstran hidrojeli

Lawal ve ark, (2011) biyoaktif madde salınımı için glisidil eter çapraz bağlı mikroporöz hidrojeller sentezlemiştir.



Şekil 2.7. Biyoaktif madde salınımı için glisidil eter çapraz bağlı mikroporöz hidrojeller sentezi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Kitosan Medium molecular weight deasetilasyon derecesi: %75 (Sigma Aldrich).
- Bis fenol A diglisidil eter (Sigma Aldrich).
- Patates Nişastası (Sigma Aldrich).
- Asetik asit (Sigma Aldrich).
- DMSO (Merck).
- Etanol (Merck).
- THF (tetrahidrofuran) (Merck).
- NaOH (Merck).
- Bis fenol A diglisidil eter (Sigma Aldrich).
- Aseton (Sigma Aldrich).
- Etanol (Merck).
- THF (tetrahidrofuran) (Merck).
- NaOH (Merck).
- HCl (merck).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıticılı 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.
- TGA-DTA Cihazı: Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi.
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): JEOL 5500 / OXFORD Inca-X.
- UV Spektrofotometre (PG instrument UVWin 5).

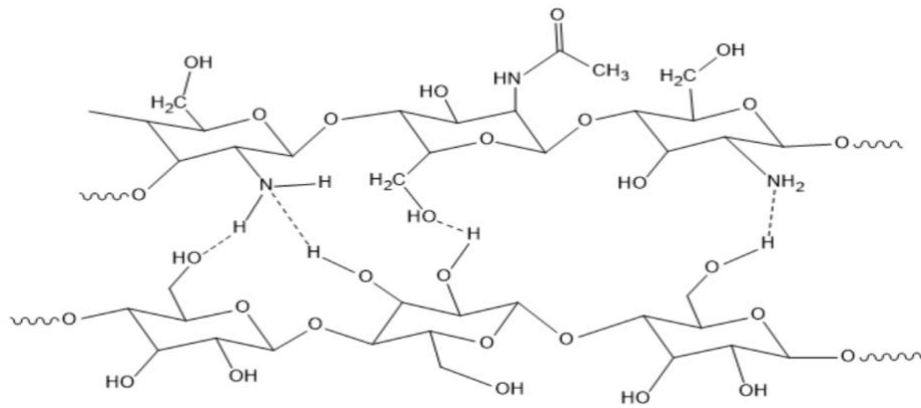
3.2. Yöntem

3.2.1. Kitosan/Nişasta Türevlerinin hazırlanması

Kitosan/Nişasta türevleri belli orandaki kitosan ve nişastanın, blend ve çapraz bağlayıcı kullanılarak çapraz bağlı olmak üzere iki şekilde hazırlanmıştır. Öncelikle kitosan ve çapraz bağlayıcının (Bisfenol A diglisidil eter) stok çözeltileri hazırlandı. Kitosan stok çözeltisini hazırlamak için 1000 ml %1'lik asetik asit çözeltisine 10,0 g kitosan eklenerek 60 °C'de homojen bir karışım elde edilinceye kadar 4 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılarak homojen bir çözelti elde edildi. Bisfenol A diglisidil eterin etil alkoldeki stok çözeltisi (5.41 gr/50 ml EtOH) hazırlandı ve daha sonra kullanılmak üzere ağzı kapalı bir şekilde karanlık bir ortamda buzdolabında saklandı.

3.2.1.1. Blend Kitosan/Nişasta Sentezi

Çalışmamızın bu kısmında kütlece beş farklı Kitosan/Nişasta oranı çalışılmıştır. Bunlar % 90 Kitosan (MB1) % 80 Kitosan (MB2) % 70 Kitosan (MB3) % 60 Kitosan (MB4) % 50 Kitosan (MB5) olarak kodlanmıştır.



şekil 3.1. Blend Kitosan/Nişasta Muhtemel Yapısı

3.2.1.1.1. Blend %90 Kitosan / %10 Nişasta (MB1)

Kitosan/Nişasta karışımı hazırlamak için 0,1 g nişastaya 20ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtmayla karıştırıldı, ardından 90 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat süreyle yavaş yavaş kaynamasına izin verildi. Süre sonunda soğuması için beklendi. Soğuyan karışım petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kuruyan jeller saf su ile hızlıca üç defa yıkandı ve 50 °C'deki etüvde tekrar kurutuldu.

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 alifatik), 1653(primer NH), 1400-1550 (C-H alifatik), 1149 (eterC-O-C).

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

Elementel Analiz (Nişasta): C: 44,54; H: 6,73; N: -

Elementel Analiz (MB1) : C: 41,80; H: 6,40; N: 6,14; C/N: 6,81

3.2.1.1.2. Blend %80 Kitosan / %20 Nişasta (MB2)

Kitosan/Nişasta karışımı hazırlamak için 0,2 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtmayla karıştırıldı, ardından 80 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat süreyle yavaş yavaş kaynamasına izin verildi. Süre sonunda soğuması için beklendi. Soğuyan karışım petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kuruyan jeller saf su ile hızlıca üç defa yıkandı ve 50 °C'deki etüvde tekrar kurutuldu.

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 alifatik), 1644((primer NH),), 1400-1550 (C-H alifatik), 1144 (eterC-O-C).

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

Elementel Analiz (Nişasta) : C: 44,54; H: 6,73; N: -

Elementel Analiz (MB2) : C: 42,13; H: 6,52;N: 5,42; C/N: 7,77

3.2.1.1.3. Blend %70 Kitosan / %30 Nişasta (MB3)

Kitosan/Nişasta karışımı hazırlamak için 0,3 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtmayla karıştırıldı, ardından 70 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat süreyle yavaş yavaş kaynamasına izin verildi. Süre sonunda soğuması için beklendi. Soğuyan karışım petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kuruyan jeller saf su ile hızlıca üç defa yıkandı ve 50 °C'deki etüvde tekrar kurutuldu.

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 alifatik), 1644 (primer NH), 1400-1550 (C-H alifatik), 1144 (eterC-O-C).

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

Elementel Analiz (Nişasta) : C: 44,54; H: 6,73; N: -

Elementel Analiz (MB3) : C: 41,13; H: 6,67;N: 4,96; C/N: 8,29

3.2.1.1.4. Blend %60 Kitosan / %40 Nişasta (MB4)

Kitosan/Nişasta karışımı hazırlamak için 0,4 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtmayla karıştırıldı, ardından 60 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat süreyle yavaş yavaş kaynamasına izin verildi. Süre sonunda soğuması için beklendi. Soğuyan karışım petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kuruyan jeller saf su ile hızlıca üç defa yıkandı ve 50 °C'deki etüvde tekrar kurutuldu.

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 alifatik), 1644 (primer NH), 1400-1550 (C-H alifatik), 1144 (eterC-O-C).

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

Elementel Analiz (Nişasta) : C: 44,54; H: 6,73; N: -

Elementel Analiz (MB4) : C:39,72; H: 6,54;N: 4,46; C/N: 8,90

3.2.1.1.5. Blend % 50 Kitosan / % 50 Nişasta (MB5)

Kitosan/Nişasta karışımı hazırlamak için 0,5 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtmayla karıştırıldı, ardından 50 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat süreyle yavaş yavaş kaynamasına izin verildi. Süre sonunda soğuması için beklendi. Soğuyan karışım petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kuruyan jeller saf su ile hızlıca üç defa yıkandı ve 50°C'deki etüvde tekrar kurutuldu.

IR(ATR), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3100-3500 (geniş OH), 2800–3050 (C-H alifatik), 1644 (primer NH), 1400-1550 (C-H alifatik), 1144 (eterC-O-C).

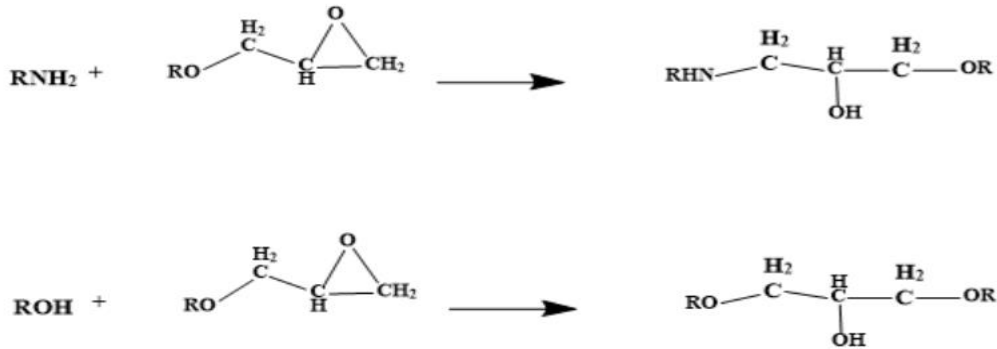
Elementel Analiz (kitosan) : C: 40,95; H: 6,96;N: 7,41; C/N: 5,53

Elementel Analiz (Nişasta) : C: 44,54; H: 6,73; N: -

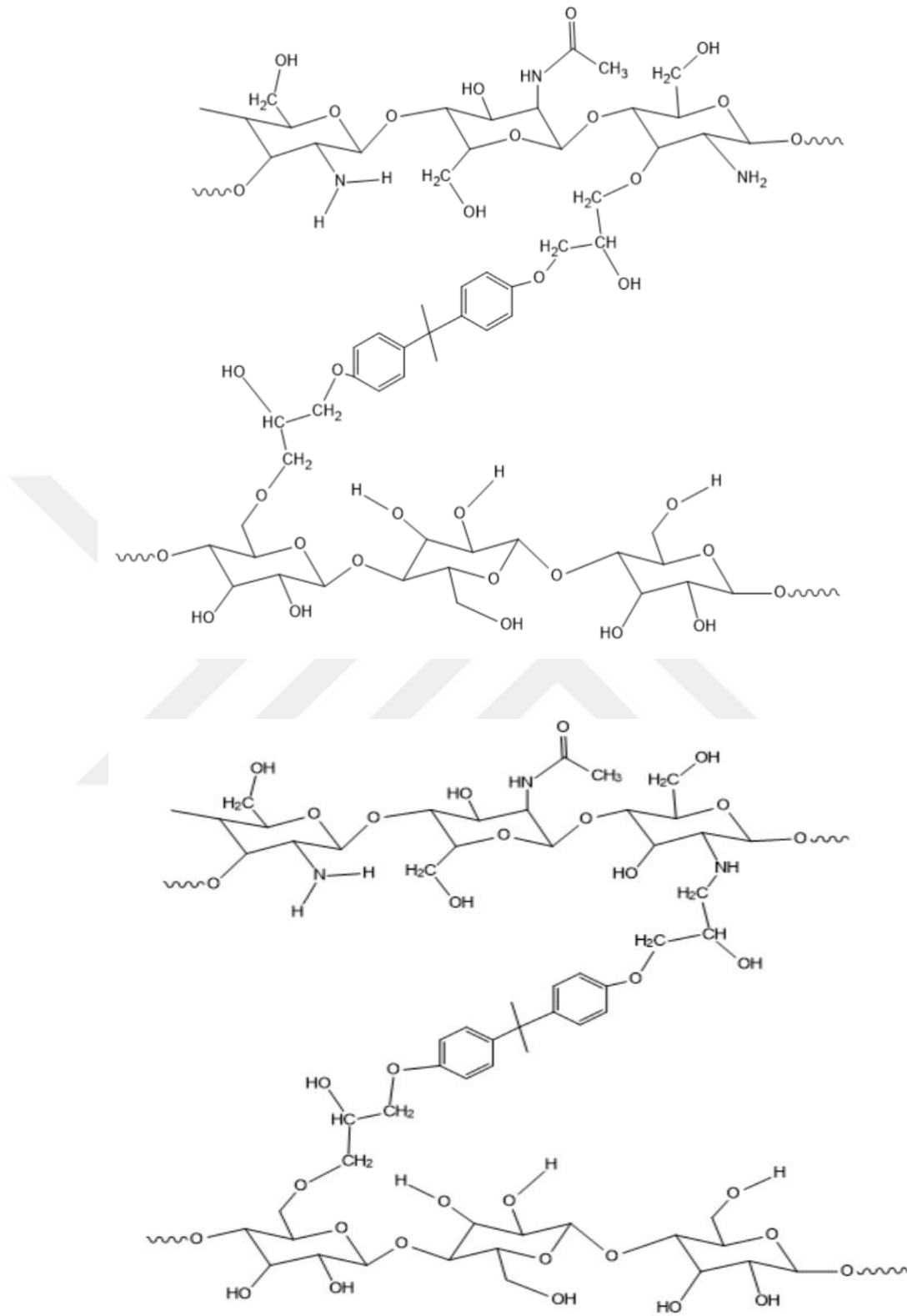
Elementel Analiz (MB5) : C: 41,20; H: 6,91;N: 4,17; C/N: 9,88

3.2.1.2. Çapraz Bağlı Kitosan/Nişasta Sentezi

Çapraz bağlı Kitosan/Nişasta hidrojel hazırlanmasında blend çalışmamızda kullandığımız oranlar çalışılmış ve hidrojjeller MC1, MC2, MC3, MC4 ve MC5 olarak kodlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak %1 oranında Bisfenol A diglisidil eter kullanılmıştır. Çapraz bağlanma, nişasta hidroksi grupları ile kitosan'ın hidroksi ve amin grupları arasında gerçekleşmekte olup kitosanın hidroksi ve amin grupları sterik etkiye bağlı olarak bir yarış halinde reaksiyona girerler (Shechter ve ark., 1956).



Şekil 3.2. Glisidil eterlerin amin ve alkollerle reaksiyonu



Şekil 3.3. Bisfenol A diglisidil eter ile çapraz bağlı Kitosan/Nişasta muhtemel yapısı

3.2.1.2.1. Çapraz Bağlı %90 Kitosan / %10 Nişasta (MC1)

MC1'i hazırlamak için 0,1 g nişasta 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi içinde çözüldü ve 20 dakika boyunca hafif ısıtılarak karıştırıldı, ardından bisfenol A diglisidil eter stok çözeltisinden 3,2 ml yavaşça ilave edildi ve ardından 90 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Süre sonunda petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan jeller hızlı bir şekilde üç kez saf su ile yıkandı ve tekrar 50°C'deki etüvde kurutuldu.

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), 1647 (primer NH), 1504 (Aromatik C=C), 1400-1550 (C-H alifatik), 1239 (eterC-O-aromatik) 1177 ve 1141 (eterC-O-C), 825 1,4 disubstitue benzen.

Elementel Analiz (çapraz bağlı kitosan): C: 40,34; H: 5,71; N: 3,97; C/N: 10,16

Elementel Analiz (çapraz bağlı Nişasta): C: 56,80; H: 6,95; N: -

Elementel Analiz (MC1) : C: 40,71; H: 6,48; N: 3,38 C/N: 12,04

3.2.1.2.2. Çapraz Bağlı %80 Kitosan /%20 Nişasta (MC2)

MC2 hazırlamak için 0,2 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtılarak karıştırıldı, ardından bisfenol A diglisidil eter stok çözeltisinden 3,2 ml yavaşça ilave edildi ve ardından 80 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Süre sonunda petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan jeller hızlı bir şekilde üç kez saf su ile yıkandı ve tekrar 50°C'deki etüvde kurutuldu.

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 (primer NH), 1507 (Aromatik C=C), 1400-1550 (C-H alifatik), 1241 (eterC-O-aromatik) 1180ve 1146 (eterC-O-C), 825 1,4 disubstitue benzen.

Elementel Analiz (çapraz bağlı kitosan): C: 40,34; H: 5,71; N: 3,97; C/N: 10,16

Elementel Analiz (çapraz bağlı Nişasta): C: 56,80; H: 6,95; N: -

Elementel Analiz (MC2) : C: 41,70; H: 5,77; N: 3,24; C/N: 12,87

3.2.1.2.3. Çapraz Bağlı %70 Kitosan / %30 Nişasta (MC3)

MC3 hazırlamak için 0,3 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtılarak karıştırıldı, ardından bisfenol A diglisidil eter stok çözeltisinden 3,2 ml yavaşça ilave edildi ve ardından 70 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Süre sonunda petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan jeller hızlı bir şekilde üç kez saf su ile yıkandı ve tekrar 50°C'deki etüvde kurutuldu.

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(primer NH), 1504 (Aromatik C=C), 1400-1550 (C-H alifatik), 1241 (eter C-O-aromatik) 1180 ve 1142 (eterC-O-C), 825 1,4 disubstitue benzen.

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

Elementel Analiz (çapraz bağlı kitosan): C: 40,34; H: 5,71; N: 3,97; C/N: 10,16

Elementel Analiz (Nişasta) : C: 44,14; H: 6,33; N: -

Elementel Analiz (çapraz bağlı Nişasta) : C: 56,80; H: 6,95; N: -

Elementel Analiz (MC3) : C: 39,86; H: 5,71; N:2,89 C/N: 13,78

3.2.1.2.4. Çapraz Bağlı %60 Kitosan / %40 Nişasta (MC4)

MC4 hazırlamak için 0,4 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtılarak karıştırıldı, ardından bisfenol A diglisidil eter stok çözeltisinden 3,2 ml yavaşça ilave edildi ve ardından 60 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Süre sonunda petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan jeller hızlı bir şekilde üç kez saf su ile yıkandı ve tekrar 50°C'deki etüvde kurutuldu.

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 (primer NH), 1496 (Aromatik C=C), 1400-1550 (C-H alifatik), 1241 (eterC -O-aromatik) 1177 ve 1144 (eterC-O-C), 822 1,4 disubstitue benzen.

Elementel Analiz (çapraz bağlı kitosan): C: 42,31; H: 5,72; N: 2,86; C/N: 14,79.

Elementel Analiz (çapraz bağlı Nişasta): C: 56,80; H: 6,95; N: -

Elementel Analiz (MC4) : C: 42,31 H: 5,72 N: 2,86; C/N: 14,79

3.2.1.2.5. Çapraz Bağlı %50 Kitosan / %50 Nişasta (MC5)

MC5 hazırlamak için 0,5 g nişastaya 20 ml 6 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 20 dakika boyunca hafif ısıtılarak karıştırıldı, ardından bisfenol A diglisidil eter stok çözeltisinden 3,2 ml yavaşça ilave edildi ve ardından 50 ml %1'lik kitosan çözeltisi ilave edildi. Karışım 4 saat boyunca yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Süre sonunda petri kaplarına dökülerek 50°C'deki etüvde kurutuldu. Kurutulan jeller hızlı bir şekilde üç kez saf su ile yıkandı ve tekrar 50°C'deki etüvde kurutuldu.

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

IR(ATR), ν_{max}/cm^{-1} : 3100-3500 (geniş OH), 2800-3050 (C-H aromatik ve alifatik), 1650 (primer NH), 1496 (Aromatik C=C), 1400-1550 (C-H alifatik), 1241 (eterC-O-aromatik) 1177 ve 1144 (eterC-O-C), 822 1,4 disubstitue benzen.

Elementel Analiz (çapraz bağlı kitosan): C: 40,34; H: 5,71;N: 3,97; C/N: 10,16

Elementel Analiz (çapraz bağlı Nişasta): C: 56,80; H: 6,95; N: -

Elementel Analiz (MC5) : C: 41,27; H: 5,72;N: 2,62; C/N: 15,75

3.2.2. Kitosan Türevlerinin Şişme Davranışları:

Blend ve çapraz bağlı hidrojjellerin 25 ve 37°C'de 0,1 molar pH 4,0; 7,0 ve 10,0' tampon çözeltilerindeki şişme davranışları çalışılmıştır. Çalışmada pH4 (CH_3COONa/CH_3COOH), pH7 (NaH_2PO_4/Na_2HPO_4) ve pH10 ($Na_2CO_3/NaHCO_3$) tampon çözeltileri kullanılmıştır. 0,0001 g duyarlılıkla tartılan örnekler $\pm 0,1^\circ C$ hassasiyetteki su banyosunda, belirlenen tampon çözeltisi ortamına bırakılmıştır. Örneğin bırakıldığı an $t=0$ olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında çözeltilerden çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki fazla sıvı kurularak tartılmıştır. Hidrojelin çözelti içindeki davranışına bağlı olarak bu işlem belli bir süre sonra sonlandırılmıştır.

3.2.3. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Hidrojjeller yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından, sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilmektedir.

Metil oranj, Rodamin B, metilen mavisi (MB) ve Kongo kırmızısı, anyonik, nötr ve katyonik boyalar olup tekstil sektöründe en yaygın kullanılan boyalar arasındadır (El Harf ve El Harf 2017; Yadav ve Dindorkar 2022).

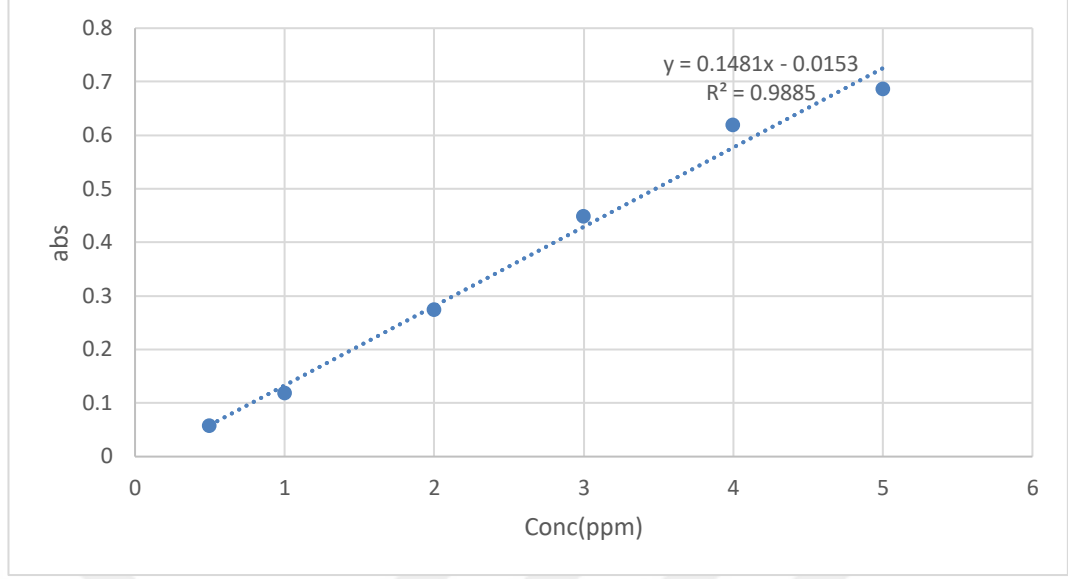
Boyalar, tekstil endüstrisinde tekstil, iplik, plastik gibi ürünleri boyamak için kullanılmakta olup, kimyasal yapılarından dolayı doğada parçalanmadıklarından çevre kirliliğine neden olurlar (Yaqub ve ark. 2023).

Özellikle, Metilen mavisi sentetik, heterosiklik aromatik, $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (3,7-bis(dimetilamino) fenotiyazin klorür tetra metiltiyonin klorür) ve katyonik bir kimyasal bileşiktir (Sarojini ve ark. 2022).

Metilen mavisi, yün, ipek, kağıt, kozmetik, saç boyaları, pamuk, tekstil, gıda ve ilaç endüstrilerinde geniş bir kullanım alanına sahip olup çevresel olarak kalıcı, toksik, kanserojen ve mutajenik bir etkiye sahiptir. Renkli atık suyun ekosisteme girmesi, estetik kirliliğin ve su yaşamında bozulmaların önemli bir nedenidir (Olusakin ve ark. 2022; Khattab ve ark., 2020). Bu nedenle, bu kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması çevrenin korunması açısından önemlidir.

Metilen mavisi hidrojinin yüzeyine adsorbe olur. Bu süreç, genellikle Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler veya iyonik bağlar gibi fiziksel etkileşimler ile gerçekleşir.

Hazırlanan hidrojinlerin metilen mavisi adsorpsiyon miktarını ölçmek için metilen mavisinin belli derişimdeki (0,5, 1, 2, 3, 4, 5ppm) çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin absorbanları 765nm'de ölçülerek standart grafiği çizildi. 0,0001 g duyarlılıkla tartılan örnekler 4ml 5ppm'lik çözelti içinde bekletilerek belirli zaman aralıklarında çözeltinin absorbanı ölçüldü ve zamanla adsorbe olan boyar madde miktarı hesaplandı.



Şekil 3.4. Metilen mavisi standart grafiği

Adsorbe olan Metilen mavisinin kütlesi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.1)$$

C_0 ve C_e : sırasıyla Metilen mavisinin başlangıç ve denge derişimleridir. q_e : Metilen mavisinin birim kütlesi başına adsorbe edilen Metilen mavisi kütlesidir (mg/g).

V : Metilen mavisi çözeltisinin hacmi (L). m : Metilen mavisinin kütlesi. (g). (Salazar ve ark., 2017).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çalışmamızda kitosan/Nişasta hidrojenleri blend ve çapraz bağlı olarak farklı oranlarda çalışılmış ve Sentezlenen örneklerin yapıları; elementel analiz (C, H, N), FT-IR, SEM, TGA-DTA analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kitosan / Nişasta türevlerinin su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için şişme deneyleri farklı sıcaklık ve pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen çapraz bağlı kitosan türevlerinin renk tutma kapasiteleri metilen mavisi boyar maddesi kullanılarak UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

4.1. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Yapı karakterizasyonunda elementel analiz kullanılan en önemli analiz tekniklerinden biridir. Analiz sonuçları yapıların içerdiği C, H ve N için önemli bilgiler vermektedir. Kitosan türevlerinde C/N oranındaki değişiklikler türevlerin sentezlendiğine dair önemli bir bulgudur.

Çizelge 4.1.'de sentezlenen çapraz bağlı ve blend türevlere ait C, H ve N elementel analiz sonuçları verilmiştir. Ayrıca C/N oranı değerleri de hesaplanıp çizelgeye eklenmiştir.

Blend kitosan-nişasta türevlerinde karışımdaki kitosan oranı azaldıkça (%90'dan %50'ye) toplam azot oranının azalması beklenmektedir. Nişasta yapısı kitosan yapısına benzemekle beraber nişastanın yapısında N bulunmaması ve dolayısıyla yeni bileşiklerin % C ve % H oranlarında gözle görülür bir değişiklik gözlenmezken % N oranı belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu değişiklik C/N oranlarının hesaplanmasıyla daha kolay göze çarpmaktadır.

Çapraz bağlı kitosan türevlerinin C/N oranları incelendiğinde saf kitosanın C/N oranı 5,53 iken çapraz bağlayıcı olarak kullanılan Bis fenol A diglisidil eterin yapıya katılmasıyla C ve H oranındaki artışla C/N oranlarında artış göstermiştir. Bu da türevlerde çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Türevlerde kitosan oranı azaldıkça azot miktarında azalacağından sırasıyla en yüksek C/N değerinin MC5> MC4> MC3> MC2>MC1 şeklinde olması beklenmelidir nitekim yapılan hesaplamalarda beklenen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları

Örnek adı	% Azot	% Karbon	% Hidrojen	C\N
Nişasta	0	44.54	6.73	-
Ni-C	0	56.8	6.95	-
Kit	7,41	40.95	6.96	5.53
Kit -C	3,97	40,34	5,71	10.16
MB1	5,88	41,80	6,40	6.81
MB2	5,42	42,13	6,52	7.77
MB3	4,96	41,13	6,67	8,29
MB4	4,46	39,72	6,54	8,90
MB5	4,17	41,20	6,91	9,88
MC1	3.38	40,71	6,48	12,04
MC2	3,24	41,70	5,77	12,87
MC3	2,89	39,86	5,71	13,78
MC4	2,86	42,31	5,72	14,79
MC5	2,62	41,27	5,72	15,75

Elementel analiz sonuçlarına göre çalışmanın hedefi olan blend ve çapraz bağlı kitosan türevlerinin sentezlendiği anlaşılmaktadır.

4.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Çalışmada kullanılan ve sentezlenen türevlerin ait karakteristik (C-O-C, NH₂, C-H, -OH) gruplarına ait titreşim bantlarının spektral değerleri pikleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Kitosan ve Nişasta her ikisi birer polisakkarit olup yapıları birbirine çok benzemektedir. Benzer yapılarından dolayı kitosan ve Nişasta FT-IR spektrumlarında ortak olarak 3100-3600cm⁻¹ aralığında -OH ve N-H gerilme pikleri, 2928, 2956 cm⁻¹ C-H gerilme pikleri, 1570 cm⁻¹ bölgesinde N-H ve C-C eğilme pikleri, 1415 cm⁻¹'de -OH ve C-H eğilme pikleri, 1180 cm⁻¹ alifatik C-O-C, 1144 cm⁻¹ sek-OH, 1100-1000 cm⁻¹ bölgesinde primer alkol OH pikleri gözlenmektedir. Kitosanda nişastadan farklı olarak amit ve amin fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Kitosanın FT-IR spektrumunda 1644 cm⁻¹ amid C=O ve amin N-H piklerinin örtüşmesi, 1258 cm⁻¹ Amin C-N, 1373 cm⁻¹'te -

OH ve C-H eğilme pikleri, 1314 cm^{-1} amin C-N pikleri gözlemlenirken bu pikler nişastada gözlenmemiştir. Çapraz bağlayıcı türevlerde çapraz bağlayıcının yapısından kaynaklı aromatik C-H gerilme ve eğilme titreşimleri yanısıra eterik Ar-O-C pikleri gözlenmiştir. Bu değişiklikler sırasıyla 1507 cm^{-1} benzen C=C piki, 1236 cm^{-1} bölgesinde Ar-O-C eter piki, 1180 cm^{-1} alifatik C-O-C piki, 822 cm^{-1} 'de 1,4-disubstitue benzen pikleridir.

Çapraz bağlı türevlerde 1240 bandında yeni alifatik-aromatik C-O-C pikinin oluşması çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini doğrular niteliktedir. 1140 cm^{-1} sekonder OH, 910- 1063 cm^{-1} ' aralığındaki pikler polisakkarit yapısı için karakteristik piklerdir (Taravel ve Domard, 1993).

Kitosanın Nişasta ile oluşturduğu blend ve çapraz bağlı türevlerin FTIR spektrumları incelendiğinde kitosanın ve nişastanın karakteristik pikleri ve çapraz bağlanma sonucu yeni oluşan Ar-O-C eter bağınının mevcut olduğu gözlenmiştir. FTIR spektrumları reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları

Bileşik	O-H (cm^{-1})	Primer NH (cm^{-1})	Aromatik C=C (cm^{-1})	Ar-O-C (cm^{-1})	Alifatik C-O-C (cm^{-1})	1,4 disubstitue (cm^{-1})
Nişasta	3100-3500	-	-	-	1174,1146	-
Çapraz bağlı Nişasta	3100-3500	-	örtülmüş	1247	1180	örtülmüş
Kitosan	3100-3500	1653	-	-	1200,1149	-
Çapraz bağlı kitosan	3100-3500	1653	1504	1236	1183	822
MB1	3100-3500	1644	-	-	1149	-
MB2	3100-3500	1644	-	-	1144	-
MB3	3100-3500	1644	-	-	1144	-
MB4	3100-3500	1644	-	-	1144	-
MB5	3100-3500	1644	-	-	1144	-
MC1	3100-3500	1647	1504	1239	1177,1141	825
MC2	3100-3500	1650	1507	1241	1180,1146	825
MC3	3100-3500	1650	1504	1241	1180,1142	825
MC4	3100-3500	1650	1496	1241	1177,1144	822
MC5	3100-3500	1650	1496	1241	1177,1144	822

4.3. TGA-DTA Bulgularının Değerlendirilmesi

Kitosan/Nişasta blend ve çapraz bağlı türevlerinin termal kararlılık ve bozunma davranışları (TGA-DTA) azot atmosferinde çalışıldı. Kitosan azot ortamında tek basamaklı bozunma reaksiyonu gösterir (Huang ve ark., 2007).

TGA-DTA analizi sonucu kitosanda üç, nişasta ve blendlerde dörder, çapraz bağlı türevlerde ise beşer kütle kaybının olduğu gözlenmiştir. Bunlar sırasıyla: 50-200°C aralığı biyopolimere adsorbe olan bağlı suyun ayrılması, 200-400°C aralığındakiler polisakarit halkalarının dehidrasyonuna, depolimerizasyona ve polimerin parçalanmasından kaynaklı kayıp, 600-800°C aralığındaki ise çalışma ortamının azottan çıkarak hava ortamında gerçekleşmesinden dolayı karbon atıklarının oksitlenerek yanmasından kaynaklı kütle kayıplarıdır.

Kitosanda 140°C'de bağlı su ve 293 ve 360°C'de bozunmadan dolayı kütle kaybı, çapraz bağlı kitosanda 137°C'de bağlı su ve 260,310,450°C'de bozunmadan dolayı kütle kaybı, nişasta'nın TGA-DTA termogramında 130°C'de bağlı su, 258°C, 440°C ve 734°C'de bozunmadan dolayı kütle kaybı, çapraz bağlı Nişastada 120°C'de bağlı su, 260, 359°C ve 713°C'de bozunmadan dolayı kütle kaybı gözlenmiştir.

Blend örneklerde sırasıyla MB1'de toplam kütle kaybının %69 civarında olduğu, bu kayıpların 144°C'de bağlı su kaybı ve 271 ve 458°C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

MB3'te toplam kütle kaybı %67 civarında olup, bu kayıpların 155°C'de bağlı su kaybı, 277 ve 445°C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

MC1'de toplam kütle kaybı %65 civarında olup, bu kayıpların 140°C'de bağlı su kaybı, 261, 330, 470°C'deki bozunmalardan kaynaklı olduğu görülmektedir.

MC3'te toplam kütle kaybı %69 civarında olup, bu kayıpların 150°C'de bağlı su kaybı, 260, 327, 493°C'de bozunmadan kaynaklı olduğu görülmektedir.

Nişasta 258 ve 440°C'de bozunurken çapraz bağlı Nişastanın çapraz bağlanmadan dolayı 260 ve 359°C gibi daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu yine aynı şekilde Kitosan ile çapraz bağlı kitosanı karşılaştırdığımızda kitosan 293 ve 360°C'de bozunurken çapraz bağlı kitosan 260 ve 310°C'de daha düşük sıcaklıkta bozunmuştur. Ayrıca 450°C'de diğer bir bozunma gerçekleşmiştir. Kitosan ve Nişasta'nın saf yapısının bozulup heterojen yeni yapıların oluşması sonucu kristal yapı bozulduğundan yeni türevlerin bozunma sıcaklıkları kitosan ve Nişasta'nın bozunma sıcaklıklarından daha düşüktür. Bu da yeni

biyopolimerlerin başlangıç maddelerine göre daha az kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Türevlerin termal bozunma değerleri

Bileşik	1. bozunma °C (% ağırlık kaybı)	2.bozunma °C (% ağırlık kaybı)	3.bozunma °C (% ağırlık kaybı)	2.bozunma sıcaklığı°C	3.bozunma sıcaklığı°C	% karbon kalıntısı (650°C'de)
Nişasta	70-180(~1,60)	180-360(~20) 360-600 (~6)	600-800 (~8)	258 440	735	64
Çapraz bağlı Nişasta	75-190(~1,25)	190-320 320-410 410-600(~14)	600-800(~5)	255 365	714	80
Kitosan	50-200(~2,85)	200-600(~60)		293 360		37
Çapraz bağlı kitosan	50-200(~1,75)	200-300, 300-400, 400-600(~61)	600-800(~9,5)	260 310 450	747	27
MB1	50-200(~4,5)	200-350 (~40), 350-600(~11,5)	600-800 (~13)	271 458	748	31
MB3	50-200(~3,7)	200-350 (~44), 350-600(~13)	600-800 (~6,2)	277 445	728	33
MC1	50-200(~2,3)	200-300 300-400(~38), 400-600 (~14)	600-800 (~11)	261 330 470	744	35
MC3	50-200(~0,4)	200-400 (~50), 400-600 (~7)	600-800 (~12)	260 327 493	713	31

Çapraz bağlanma arttıkça Tg değerinin azaldığı belirtilmiştir. (Demetgül, 2008). Analiz sonuçları karşılaştırıldığında çapraz bağlıların blendlere göre daha düşük sıcaklıkta bozunduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

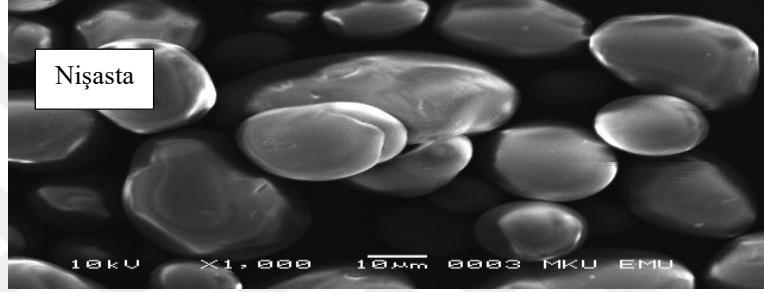
4.4. SEM Analizi

Polimer karakterizasyonunda 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).

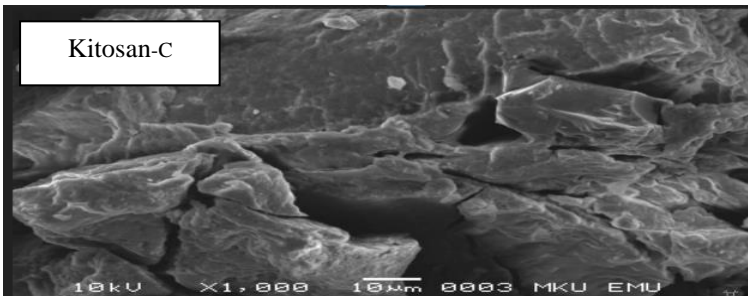
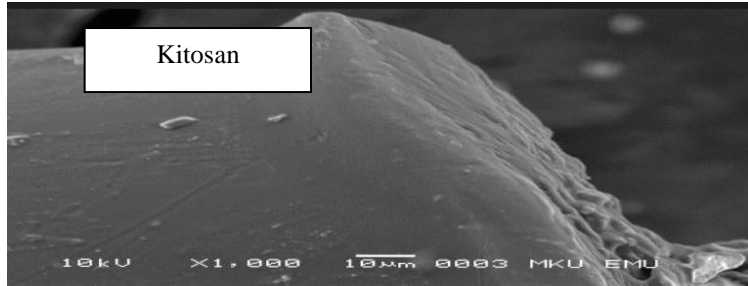
Kitosan türevlerinin morfolojik yapısı Taramalı elektron mikroskobu (SEM-Jeol Jsm 6335F) ile incelendi. İncelemede, örneklerin 1000 kat büyütme görüntüsü alındı.

Kitosan ve Nişasta'nın Sem görüntüleri incelendiğinde her ikisinin pürüzsüz homojen bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Blend ve çapraz bağlı yapıların kitosan ve nişastanın pürüzsüz homojen yapısının aksine pürüzlü ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Yapılar arasındaki yapısal morfolojideki farklılık, SEM görüntülerindeki farkla da desteklenmektedir.

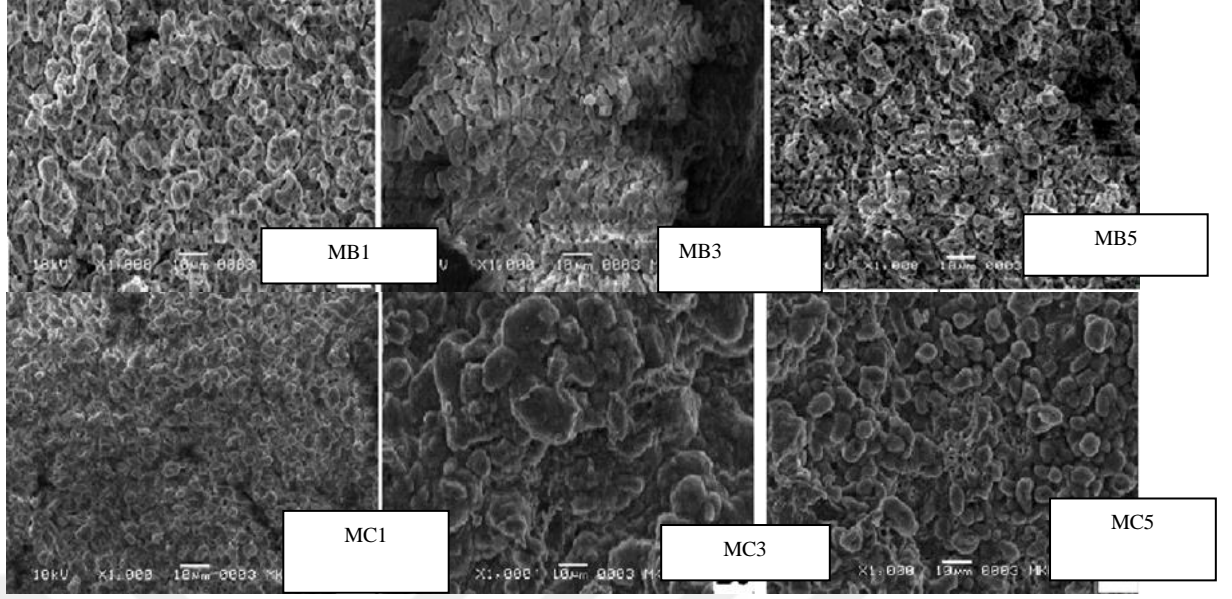
Kitosan, Nişasta, blend kitosan-Nişasta ve çapraz bağlı Kitosan-Nişasta türevlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Nişasta SEM Görüntüleri



Şekil 4.2. Kitosan SEM Görüntüleri



Şekil 4.3. Kitosan ve Kitosan Türevlerinin SEM Görüntüleri

4.5. Şişme Karakterizasyonu

Hidrojeller, yüksek hidrofilitiklikleri, düşük toksisiteleri ve biyoyumlulukları sayesinde önemli araştırmaların merkezinde yer almaktadır (Kim et al., 2013; Ahmet, 2015). Bu yapılar, kütlelerinin %20'sinden fazlasını su olarak emebilen çapraz bağlı yapılar olarak tanımlanır (Laftah, 2011). Hidrojeller, suda çözünmeyi engelleyen ve sıvı emilimi sonucu şişmeyi sağlayan çapraz bağlı üç boyutlu polimer ağlarıdır (Park et al., 1993; Alvarez-Lorenzo et al., 2005). Su moleküllerine hidrojen bağları ile bağlanan (-OH, -COOH, -NH₂) gibi hidrofilitik fonksiyonel gruplar içerirler (Zhang et al., 2000). Hidrojelin şişme derecesi, kimyasal bileşime ve pH ile sıcaklık gibi dışsal uyarılara bağlıdır (Feil et al., 1992; Feil et al., 1993). Hidrojel, polimer ağ içindeki adsorpsiyon ve gerilme kuvvetleri arasında denge sağlanana kadar şişer.

4.5.1. Denge Şişme Değerleri

Şişme çalışmalarının sonucunda, türevler için yüzde şişme değerleri (%S) elde edilmiştir. Hesaplanan verilerle, şişme oranının (%S - t) zamanla nasıl değiştiğini gösteren grafikler çizilmiş ve türevlerin izotermeleri oluşturulmuştur. Farklı sıcaklıklar ve PH değerlerinde çizilen türevlerin izotermeleri sunulmuştur.

Şişme oranları incelendiğinde, tüm örnekler için en yüksek şişme değerlerinin PH 4'te gerçekleştiği görülmüştür. Asidik ortamda serbest ve iyonik hale gelen Kitosan-NH₂ grupları, karışım örneklerinin en yüksek şişme değerlerine ulaşmasını sağlamıştır. Nişasta tamamen çözünmez ve sıcak suda süspansiyon veya jelatinimsi bir yapı oluşturur. Kitosan, nişasta ile hidrojen bağları aracılığıyla etkileşen amino grupları (-NH₂) sayesinde üç boyutlu bir ağ yapısına katkı sağlar. Bu ağ yapısı, nişasta hidrojeline yapısal destek verir ve su tutma kapasitesini artırır. Asidik ortamda (PH=4) blend örneklerde, hidrojen bağlarının zayıflığı nedeniyle, deney başladıktan sonra 80 dakikadan kısa bir sürede örneklerin çözünüp dağıldığı gözlemlenmiştir.

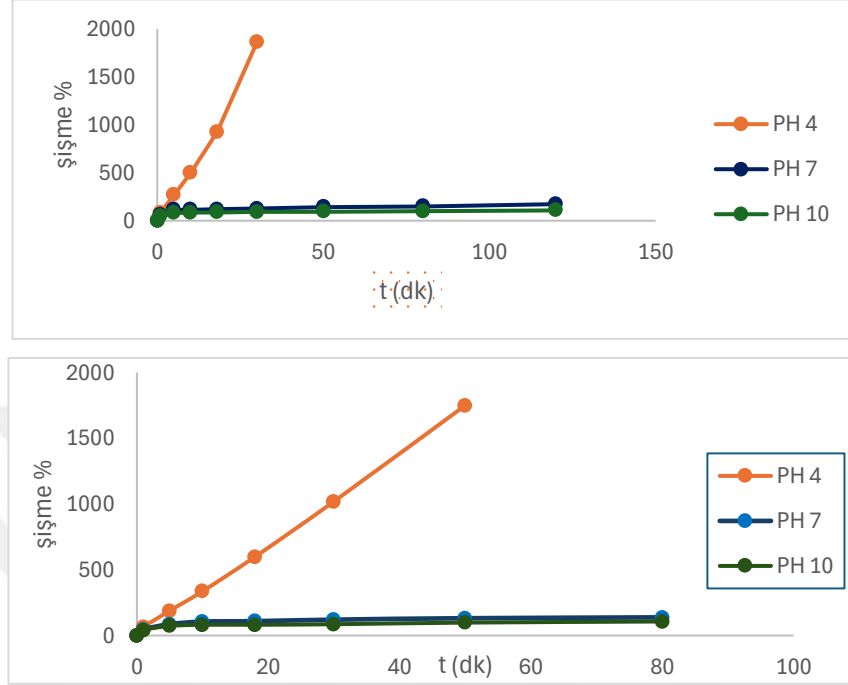
Blend numunelerin PH 4 ortamında ilk 80 dakikada maksimum şişme değerlerine ulaştığı ve zamanla azaldığı gözlemlenmiştir. En yüksek şişme oranı %3000 olarak kaydedilmiş; oda sıcaklığındaki numunelere kıyasla, 37 °C'de numunelerin şişme kapasitesi artmıştır. Bu, nişastanın yüksek sıcaklıklarda daha iyi şişme özelliğine sahip olduğunu gösterir.

PH 7 ve PH 10'daki blend numunelerde, hidrojeldaki kitosan konsantrasyonunun azalmasıyla şişme oranında azalma gözlemlenmiştir. Nişasta, kitosanla karşılaştırıldığında PH değişikliklerine daha az duyarlıdır, ancak kitosan güçlü bir üç boyutlu ağ oluşturur. Kitosanın konsantrasyonu düştüğünde, nişasta ile kitosan arasındaki etkileşimler azalır ve hidrojelin su tutma kapasitesi düşer. Orta veya alkali ortamda (PH ≥ 7), amino grupları pozitif yüklerini kaybeder ve su çekme verimliliği azalır, bu da şişmeyi azaltır.

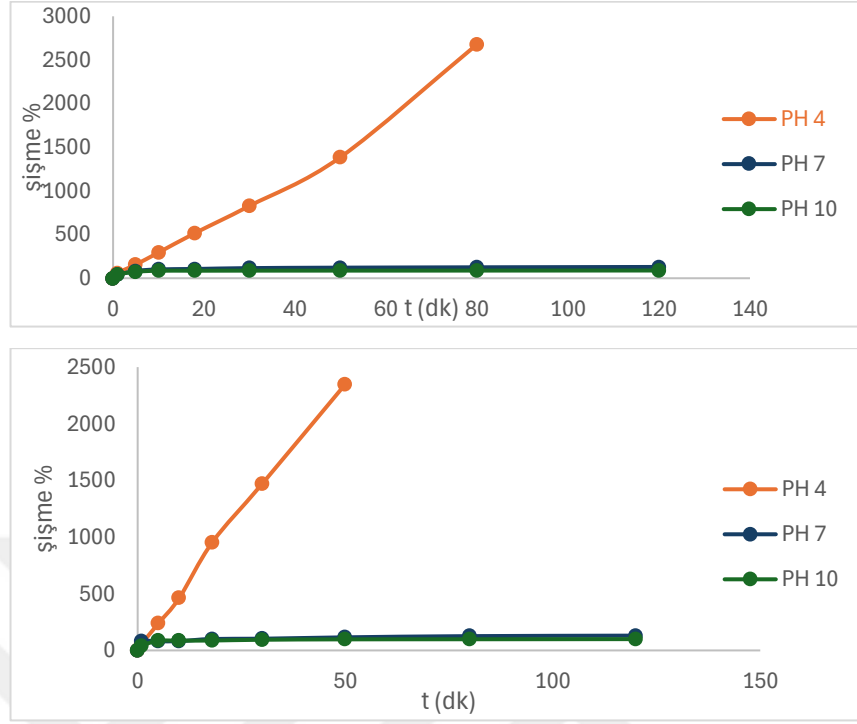
Bu şişme çalışmalarında ortak olan, tüm örneklerin en yüksek şişme oranlarını PH 4 ortamında, ikinci en yüksek oranları PH 7'de ve en düşük şişme değerlerini ise PH 10 ortamında göstermesidir.

Çapraz bağlı türevlerin incelenmesi, bunların blendlere kıyasla daha az su tutarak şiştiğini göstermektedir. Çapraz bağlı hidrojellerde, çapraz bağların varlığı nedeniyle şişme daha az ve daha yavaş meydana gelir. Aynı oranlarda hazırlanan blend ve çapraz bağlı türevlerin şişme eğrileri de bu sonucu doğrular niteliktedir. SEM görüntülerine göre, çapraz bağlı türevler daha gözenekli bir yapıya sahipken, çapraz bağların etkisiyle daha kırılabilir ve sert bir yapı sergileyerek su içinde daha az şişme göstermiştir. blend numunelerde olduğu gibi, çapraz bağlı numunelerde de şişme değerlerinin sıralaması şu şekildedir: PH 4 > PH 7 > PH 10. Çapraz bağlı örneklerde, şişme oranı hiçbir örnekte %200'ü aşmadı. Alkali ve nötr ortamlarda bulunan örneklerin ilk elli dakika içinde

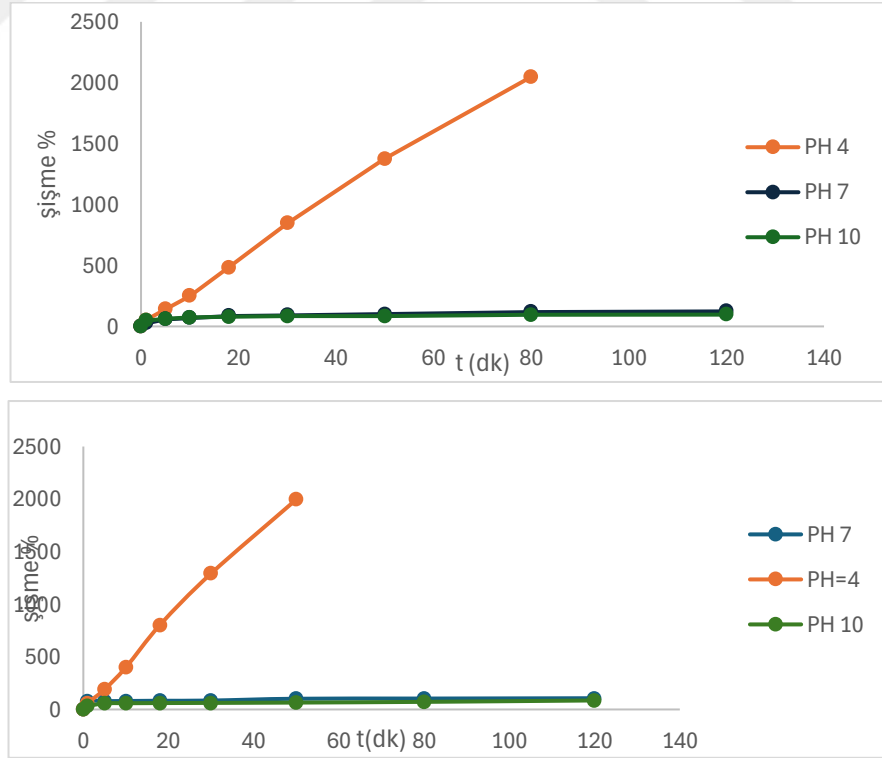
belirgin bir hızla şiştiği, ancak zamanla şişme hızının önemli ölçüde yavaşladığı gözlemlendi.



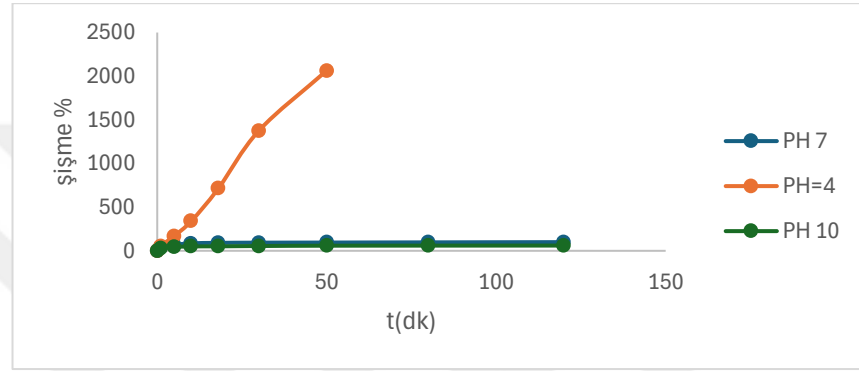
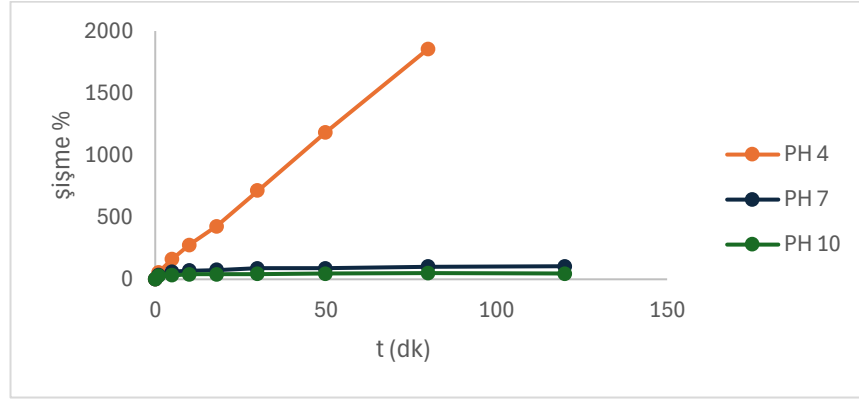
Şekil 4.4. MB1 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



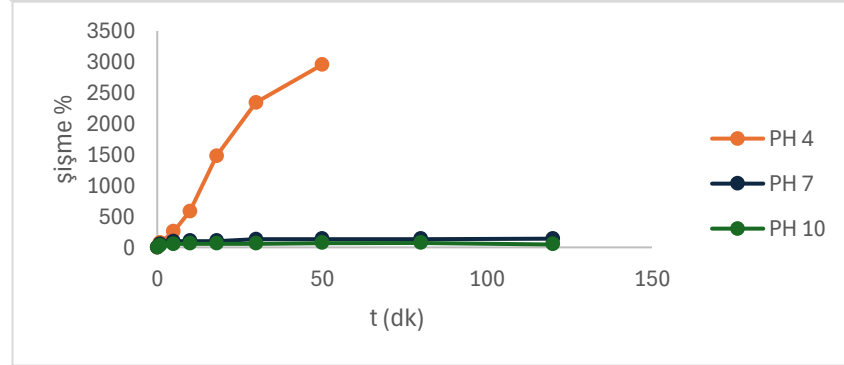
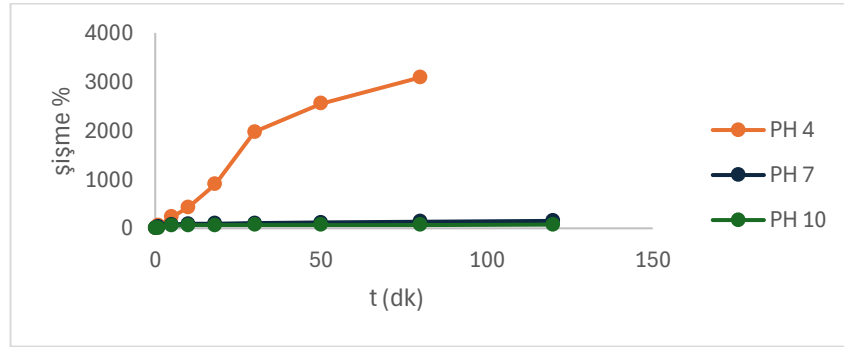
Şekil 4.5. MB2 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



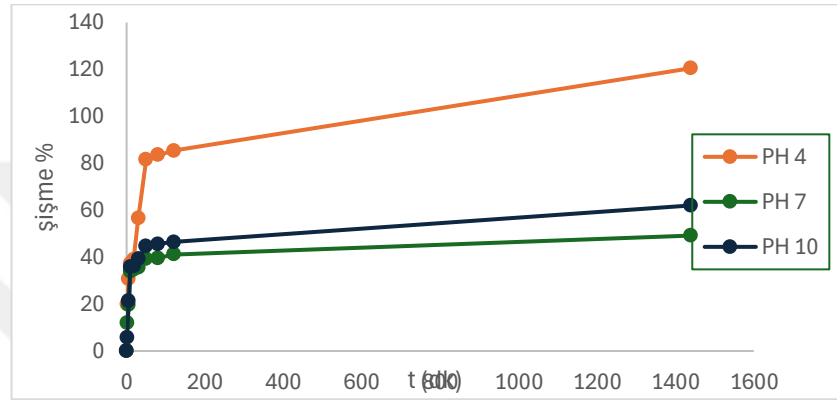
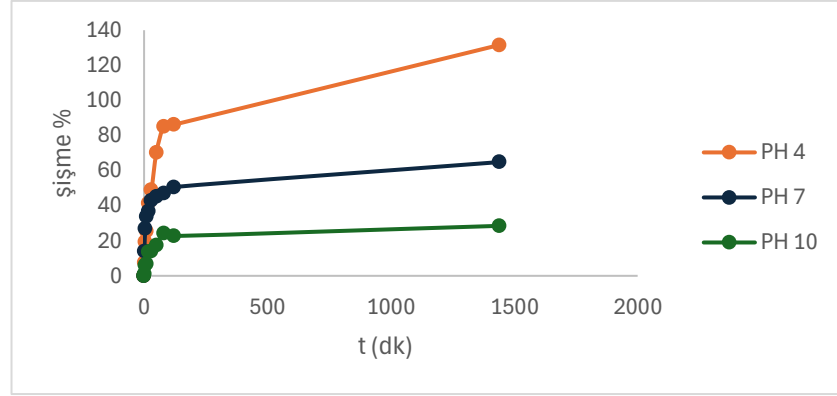
Şekil 4.6. MB3 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



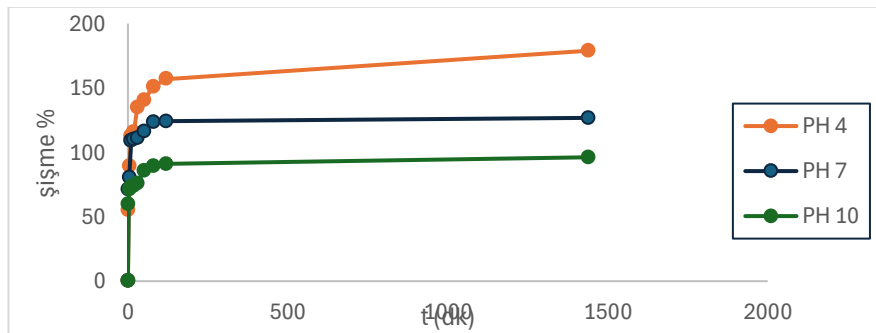
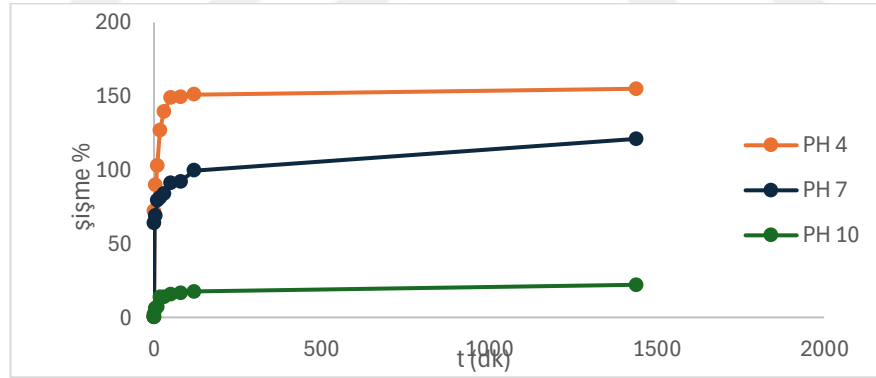
Şekil 4.7. MB4 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



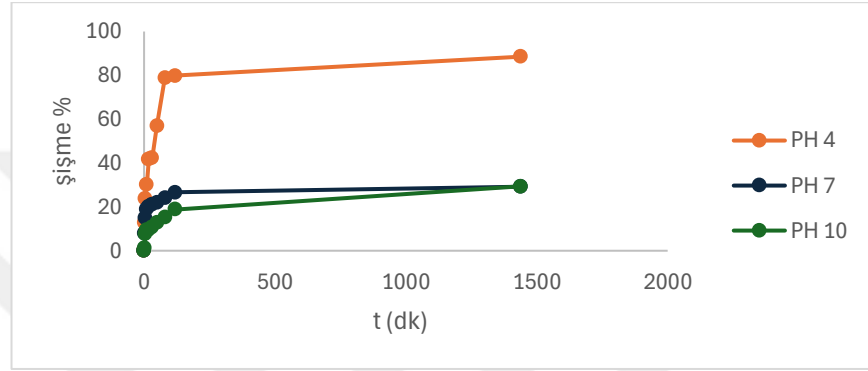
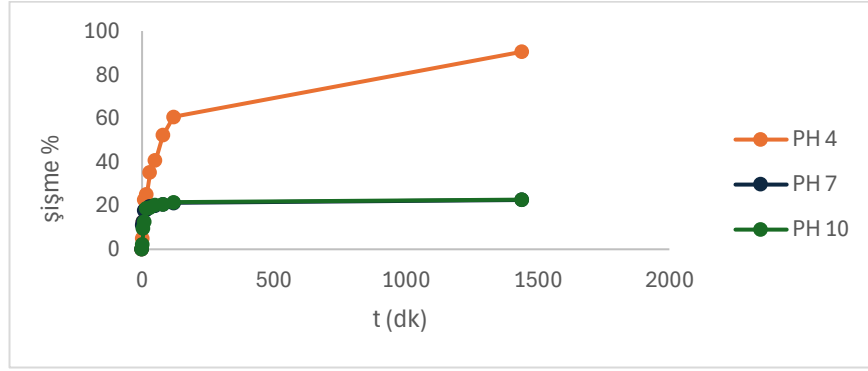
Şekil 4.8. MB5 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



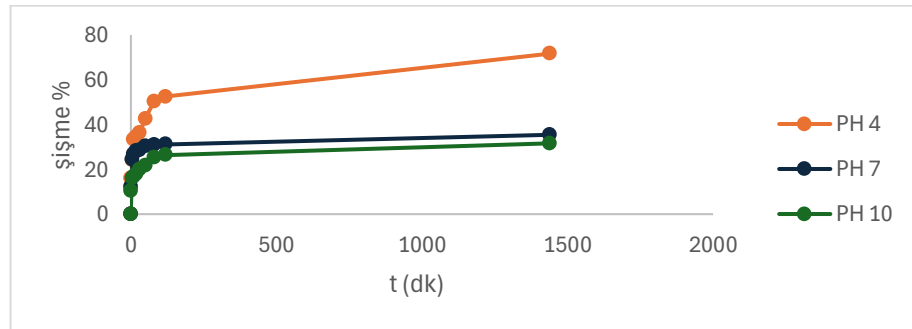
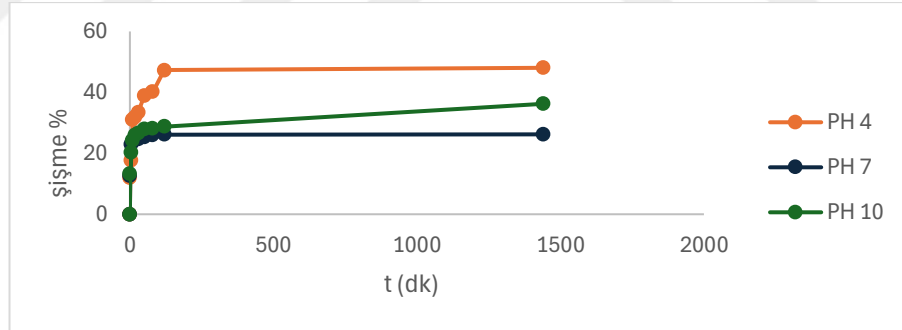
Şekil 4.9. MC1 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



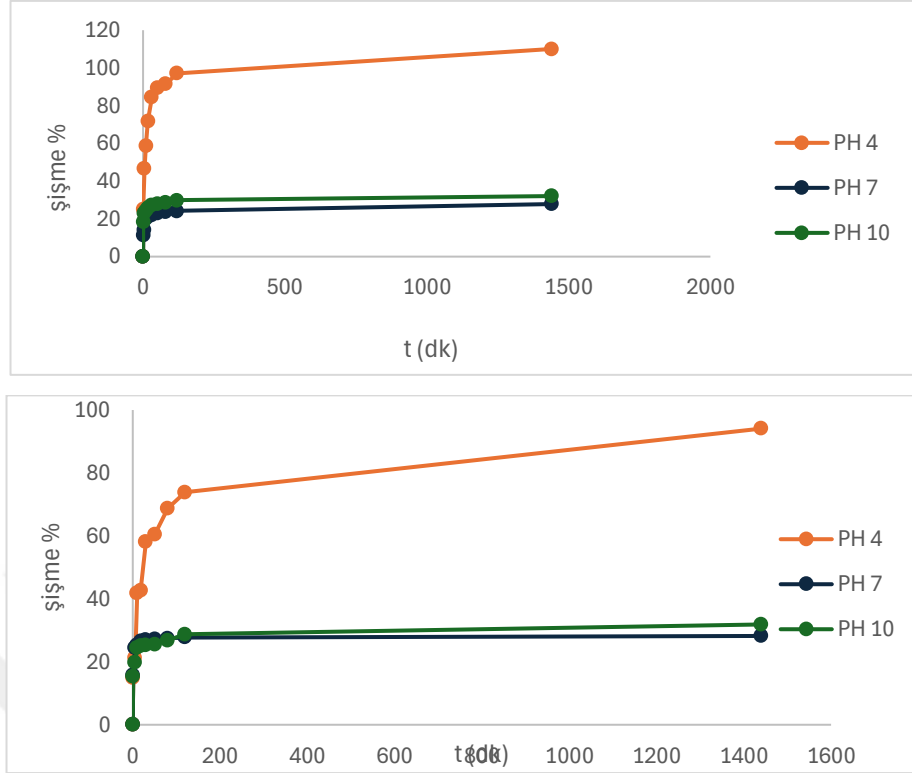
Şekil 4.10. MC2 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.11. MC3 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.12. MC4 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri



Şekil 4.13. MC5 türevinin 25°C ve 37°C’de farklı pH değerlerindeki % şişme değerleri

4.5.2. Dengede Su İçeriği

Dengeli sıvı içeriği (DSI), polimerlerin biyoyumluluğunu belirlemede hayati bir faktördür. Denge durumunda, yani su emme ve su kaybı hızlarının eşit olduğu noktada, hidrojin içinde tuttuğu su miktarını ifade eder. Bu, hidrojin su ile dolu toplam ağırlığının yüzdesi olarak tanımlanır ve hidrojin şişme kapasitesi ile stabilitesinin değerlendirilmesinde kritik bir ölçüttür. Hidrojin su içeriğini etkileyen faktörler arasında, kimyasal bileşimi yer alır; mesela, yüksek hidroksil (-OH) veya amin (-NH₂) grup içeriği, malzemenin su tutma kapasitesini artırabilir. Artan çapraz bağlanma, ağ yapısındaki boşlukları azaltarak su içeriğini düşürebilir. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklar hidrojin şişmesini azaltabilir ve bu da su içeriğinin azalmasına neden olabilir.

Çizelge 4.4. Kitosan Türevlerinin 25 °C 'de pH 4,0; 7,0 ve 10,0'daki DSİ değerleri

	pH 4	pH 7	pH 10
Kitosan	0	0,66	0,61
Çapraz bağlı kitosan	0,79	0,54	0,51
MB1	0,94	0,56	0,48
MB2	0,96	0,54	0,47
MB3	0,95	0,64	0,59
MB4	0,94	0,61	0,42
MB5	0,97	0,66	0,45
MC1	0,56	0,39	0,21
MC2	0,6	0,55	0,18
MC3	0,47	0,21	0,19
MC 4	0,32	0,25	0,27
MC 5	0,53	0,21	0,24

4.6. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Metilen Mavisinin hidrojel yüzeyine adsorbe olması genellikle Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler veya iyonik bağlar gibi fiziksel etkileşimler ile gerçekleşir.

Bu aşamada hidrojellerin boyar madde adsorpsiyon miktarını belirlemek için metilen mavisinin belli derişimdeki (0,5, 1, 2, 3, 4, 5ppm) çözeltilerinin 765nm'de absorbansları ölçülerek standart grafiği çizilmiştir. 0,0001 g duyarlıkla tartılan örnekler 4ml 5ppm'lik çözelti içinde bekletilerek belirli zaman aralıklarında çözeltinin absorbansı ölçüldü ve zamanla adsorbe olan boyar madde miktarı hesaplandı.

Çizelge 4.5. MB1 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.043		
t (dk)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.064	0.535	1.050
15	0.635	4.391	0.143
30	0.626	4.330	0.158
60	0.618	4.276	0.170
120	0.613	4.242	0.178
180	0.6	4.155	0.199
240	0.595	4.121	0.207

Çizelge 4.6. MB2 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.043		
t (dk)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.606	4.195	0.075
15	0.605	4.188	0.075
30	0.605	4.188	0.075
60	0.591	4.094	0.084
120	0.58	4.020	0.091
180	0.56	3.885	0.104
240	0.509	3.540	0.136

Çizelge 4.7. MB3 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.107		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.62	4.290	0.027
15	0.619	4.283	0.027
30	0.617	4.269	0.027
60	0.61	4.222	0.029
120	0.6	4.155	0.032
180	0.591	4.094	0.034
240	0.55	3.817	0.044

Çizelge 4.8. MB4 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.085		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.622	4.303	0.033
15	0.621	4.296	0.033
30	0.619	4.283	0.034
60	0.615	4.256	0.035
120	0.609	4.215	0.037
180	0.6	4.155	0.040
240	0.58	4.020	0.046

Çizelge 4.9. MB5 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.057		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.63	4.357	0.045
15	0.624	4.317	0.048
30	0.616	4.263	0.052
60	0.615	4.256	0.052
120	0.601	4.161	0.059
180	0.595	4.121	0.062
240	0.575	3.986	0.071

Çizelge 4.10. MC1 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.0834		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.62	4.290	0.034
15	0.619	4.283	0.034
30	0.617	4.269	0.035
60	0.612	4.236	0.037
120	0.601	4.161	0.040
180	0.595	4.121	0.042
240	0.583	4.040	0.046

Çizelge 4.11. MC2 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.059		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.613	4.242	0.051
15	0.612	4.236	0.052
30	0.606	4.195	0.055
60	0.6	4.155	0.057
120	0.57	3.952	0.071
180	0.541	3.756	0.084
240	0.513	3.567	0.097

Çizelge 4.12. MC3 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.088		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.615	4.256	0.034
15	0.615	4.256	0.034
30	0.603	4.175	0.038
60	0.595	4.121	0.040
120	0.578	4.006	0.045
180	0.543	3.770	0.056
240	0.53	3.682	0.060

Çizelge 4.13. MC4 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.0147		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.637	4.404	0.162
15	0.635	4.391	0.166
30	0.633	4.377	0.169
60	0.617	4.269	0.199
120	0.591	4.094	0.247
180	0.576	3.993	0.274
240	0.53	3.682	0.359

Çizelge 4.14. MC5 metilen mavisi adsorpsiyonu

m (gr)	0.039		
t (min)	abs (5 ppm)	C (ppm)	$q_e = V(C_0 - C_e)/m$ (mg/g)
5	0.611	4.229	0.079
15	0.61	4.222	0.080
30	0.597	4.134	0.089
60	0.589	4.080	0.094
120	0.58	4.020	0.101
180	0.56	3.885	0.114
240	0.54	3.749	0.128

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Kitosan, sert ve kırılğan yapısıyla bilinir ve bu özelliklerini iyileştirmek için, gıda, kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanılan yüksek su tutma kapasitesine sahip Nişasta ile karıştırılarak blend ve çapraz bağlı türevler oluşturulmuştur. Kitosan'a çeşitli oranlarda Nişasta eklenmesiyle hazırlanan bu türevlerde, çapraz bağlayıcı olarak Bisfenol A diglisidil eter kullanılmış ve epoksi çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Çapraz bağlama sırasında, kitosanın amin ve alkol fonksiyonel grupları ile Nişasta'nın hidroksi grupları etkileşime girmiştir. Bu bileşiklerin yapısal özellikleri elementel analiz (C, H, N), FT-IR, TGA-DTA analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Kitosan/Nişasta türevlerinin yüzey yapısının analizinde, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilen görüntülerden faydalanılmıştır. Bu yöntem, kitosanın yüzey morfolojisini detaylı bir şekilde incelemek için tercih edilmiştir. SEM, yüzeyin yüksek çözünürlüklü görüntülerini sağlayarak, kitosan türevlerinin yapısal özelliklerini ve bu yapıların potansiyel uygulamalarını daha iyi anlamamıza olanak tanır.

Epoksi reaksiyonlarında amin ve alkol grupları bir yarış halinde olup amin daha hızlı reaksiyon verir. Reaksiyona giren Kitosan ile Nişastanın çapraz bağlanmasında kitosan oranının artması ve dolayısıyla amin gruplarının artması ile amininin bağlanma önceliklerinden dolayı, farklı oranlarda çapraz bağlanmanın gerçekleştiği ve bunun sonucunda farklı su tutma ve şişme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Çapraz bağlı kitosan/nişasta türevlerinin 25°C ve 37°C sıcaklıklarında, pH 4.0, 7.0 ve 10.0 değerlerinde gerçekleştirilen şişme çalışmaları sonucunda, bu türevlerin şişme davranışlarına ilişkin veriler elde edilmiştir.

Sentezlenen türevlerin su tutma kapasiteleri incelendiğinde, bu türevlerin bir kısmının hidrojel olarak sınıflandırılabilmesi gözlemlenmiştir. Hidrojellerdeki serbest amino gruplarının (NH₂) oranı ve çapraz bağlanma mekanizması, hidrojelin çözünürlük davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çözünürlük, asidik, bazik ve nötr ortamlardaki pH seviyesine bağlı olduğu gibi farklı sıcaklık koşullarında da değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, hidrojelin yapısal özellikleri ve çevresel koşullara verdiği tepki, uygulama alanları açısından kritik bir öneme sahiptir.

Asidik ortamda ve artan sıcaklıkla birlikte hidrojellerin sudaki çözünürlüğünün artması nedeniyle. Ayrıca, hidrojelin poroz yapısının artması, su tutma kapasitesinin de

artmasına katkı sağlamış; buna karşılık, porozitenin azalması durumunda su tutma kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Çapraz bağlanma derecesi de su tutma kapasitesini etkileyen önemli bir faktör olarak öne çıkmıştır. Daha yüksek çapraz bağlanma derecesine sahip türevlerde su tutma kapasitesinin en düşük olduğu; aynı tür çapraz bağlayıcılarla daha düşük oranda çapraz bağlanan türevlerde ise su tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, hidrojel yapısının çevresel koşullara bağlı özelliklerini anlamak ve optimize etmek için önemli bir temel sunmaktadır.

SEM görüntüleri, hazırlanan hidrojellerin gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Boyar madde, bu gözenekli yapıya nüfuz ederek hidrojele bağlanır. Elde edilen verilere göre, hidrojellerin boya adsorpsiyonu için uygun bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Freundlich modeli, yüzey heterojenliği nedeniyle adsorpsiyona uygundur. Çapraz bağlı örneklerde, zamanla emilimde heterojenlik gözlemlenmiştir. Bu, zayıf çapraz bağların zaman içinde çözülmesi ve dağılması sonucu oluşmaktadır.

Kitosan/nişasta türevleri, metilen mavisinin giderilmesinde yüksek verimlilik sergileyerek, boyar madde ile kirlenmiş atık suların arıtılmasında çevre dostu ve ekonomik bir çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Bu biyopolimer türevleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve düşük toksisite gibi avantajları sayesinde, sürdürülebilir atık su yönetimi ve çevresel koruma açısından önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan özelliklere sahip iki biyopolimer olan kitosan ve nişastanın, farklı oranlarda karışımları ile çapraz bağlı türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen türevlerin su tutma kapasiteleri detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve boyar maddeleri adsorbe etme kapasiteleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüksek su tutma kapasitesine sahip bu türevlerin, kontrollü ilaç ve gübre salınımını sağlayabilen hidrojel sistemleri olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu türevler, suyun istenmeyen boyar madde atıklarının uzaklaştırılması gibi çevresel uygulamalarda da önemli bir potansiyele sahiptir.

KAYNAKLAR

- Azammi, N., Ilyas, R., Sapuan, A., Ibrahim, R., Mahamud, A., Asrofi, M., Atiqah, A., 2020. Characterization studies of biopolymeric matrix and cellulose fibres based composites related to functionalized fibre-matrix interface. (L. G. Kheng, M.K. Aswathi, T. D. S. Rangika, T. Sabu Editor). In **Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites**, Woodhead Publishing, Pages 29-93.
- Ahmed, E.M., 2015. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. **Journal of Advanced Research**, 6, 105–121.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y., 2005. “Temperature-sensitive chitosan- poly (Nisopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties”. **Journal of Controlled Release**, 102: 629-641.
- Argin, S., Kofinas, P., and Lo, Y. M., 2014. The cell release kinetics and the swelling behavior of physically crosslinked xanthan–chitosan hydrogels in simulated gastrointestinal conditions. **Food Hydrocolloids**, 40, 138-144.
- Bayuo, J., Abukari, M.A, Pelig-Ba, K.B., 2020. Optimization using central composite design (CCD) of response surface methodology (RSM) for biosorption of hexavalent chromium from aqueous media, Appl. **Water Sci.** 10 (6).
- Berski, W., Ptaszek, A., Ptaszek, P., Ziobro, R., Kowalski, G., Grzesik, M., Achremowicz, B., 2011. Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**. 83(2): 665-671.
- Basan, S. 2013. **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, 9786053440635, 758s, Ankara, Türkiye.
- Bhatarai, N., Gunn, J., Zhang, M., 2010. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 62, 83-99.
- Cascone, M.G., and Maltinti, S., 1999. Hydrogels based on chitosan and dextran as potential drug delivery systems. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 10(5), 301-307.
- Cenci, U., Nitschke, F., Steup, M., Minassian, B, A., Colleoni, C., Top S, G., 2014. Transition from glycogen to starch metabolism in Archaeplastida. **Trends Plant Sci**, 191: 18-28.
- Demetgül, C., and Serin, S., 2008. Synthesis and Characterization of a New vic-dioxime of Chitosan Derivative ant Its Transition Metal Complexes. **Carbohydrate Poylmers**, 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.
- El-Khaiary, M.I., Malash, G.F., 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, 105 (3–4).
- Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., and Frenkel, S., 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. **Polymer**, 40, 2975-2979.
- El Harf, S., El Harf, A., 2017. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. **Applied Journal of Environmental Engineering Science**, 311-320.
- Feil, H., Bae, Y., Feijen, J., Kim, S., 1992. Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels. **Macromolecules**, 25(20),5528–5530.

- Feil, H., Bae, Y., Jan, F., Sung, W.K., 1993. Effects of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers. **Macromolecules**, 26, 2496–2500.
- Ganji, F., Vashghani-Farahani, S., Vashghani-Farahani, E., 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19 (5): 375-398.
- Geethakarathi, A., Phanikumar, B.R., 2011. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: kinetic and equilibrium studies. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 8 (3) 561–570.
- Gümüşderelioglu, M., Kesgin, D., 2001. **Akıllı polimerler**, Bilim ve Teknik, 409s, Türkiye.
- Hu, Y., Yue, M., Yuan, F., Yang, L., Chen, C., & Sun, D., 2021. Bio-inspired fabrication of highly permeable and anti-fouling ultrafiltration membranes based on bacterial cellulose for efficient removal of soluble dyes and insoluble oils. **Journal of Membrane Science**, 621, 118982.
- Huang, G., Guo, C.C., 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.
- Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., Shaheen, K., Shah, Z., Suo, H., ... & Ghani, U., 2020. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, 168, 383-394.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P., 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hamed, P., Ahmadi, Z., Khonakdar, H.A., Abdouss, M., Chodák, I., 2020. Baked hydrogel from corn starch and chitosan blends cross-linked by citric acid: Preparation and properties. **Polymers for Advanced Technologies**. (31): 1256-1269.
- Jawad, A.H., Hanani Mamat, N.F., Hameed, B.H., Khudzir, I., 2019. Biofilm of cross-linked chitosan-ethylene glycol diglycidyl ether for removal of reactive red 120 and methyl orange: adsorption and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7(2), 102965.
- Kechik, N.A., Hajar, O.S., SHAPI'I, R.A., Talib, R.A., Tawakkal, S.I., 2019. Water Sorption and Mechanical Properties of Starch/Chitosan Nanoparticle Films. **Journal of Nanomaterials**. n. pag.
- 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.
- Karadağ, E., Saraydin, D., Çetinkaya, S., Güven, O., 1996. In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels. **Biomaterials**, 17, 67-70.
- Kim, B., Hong, D., Chang, W.V., 2013. Swelling and mechanical properties of pH-sensitive hydrogel filed with polystyrene nanoparticles. **Journal applied polymer science**, 130, 3574–3587 5.
- Kaczmarek, B., Sionkowska, A., & Osyczka, A. M., 2018. The application of chitosan/collagen/hyaluronic acid sponge cross-linked by dialdehyde starch

- addition as a matrix for calcium phosphate in situ precipitation. **International journal of biological macromolecules**, 107 Pt A, 470-477.
- Kim, S.J., Kim, H., Par, 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.
- Kumar, S., Wong, P.F., Leaper, D.J., 2004. What is new in wound healing. **Turkish Journal of Medical Sciences**, 34, 147-160.
- Khattab, T. A., Abdelrahman, M. S., Rehan, M., 2020. Textile dyeing industry: Environmental impacts and remediation. **Environ. Sci. Pollut. Res**, 27, 3803–3818.
- 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. **Macromolecular Bioscience. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, WeinheimFull PaperDOI**, 6(9): 711–718.
- Liu, L., Yu, L., Borjigin, B., Liu, Q., Zhao, C., & Hou, D., 2021. Fabrication of thin-film composite nanofiltration membranes with improved performance using β -cyclodextrin as monomer for efficient separation of dye/salt mixtures. **Applied Surface Science**, 539, 148284.
- Laftah, W.A., Hashim, S., Ibrahim, A.N., 2011. Polymer hydrogels: A review. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, 50:1475-1486.
- Lawal, O.S., Lapasin, R., Bellich, B., Olayiwola, T.O., Cesàro, A., Yoshimura, M., Nishinari, K., 2011. Rheology and functional properties of starches isolated from five improved rice varieties from West Africa. **Food Hydrocolloids**, 25 (7) 1785-1792.
- Mohanty, A., Misra, M., Drzal, L., 2002. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment. Plenum Publishing Corporation**, 10(1):19-26.
- Mittal, H., Al Alili, A., Morajkar, P.P., & Alhassan, S.M., 2021. Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye. **Journal of Molecular Liquids**, 323, 115034.
- 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.
- Muzzarelli, R.A., & Muzzarelli, C. (2005). Chitosan chemistry: Relevance to the biomedical sciences. **Advances in Polymer Science**, 186, 151-209.
- Olusakin, P., Oladiran, T., Oyinkansola, E. Joel, O., 2022. Results in engineering Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results Eng**, 16, 100678.
- Pillai, C., Paul, W., Sharma, C., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, 34(7): 641-678.
- Qian, W., Huang, H., Diao, Z., Li, H., Liu, H., Ye, M., ... & Xu, Z., 2021. Advanced treatment of dye wastewater using a novel integrative Fenton-like/MnO₂-filled upward flow biological filter bed system equipped with modified ceramsite. **Environmental Research**, 194, 110641.
- Rivas, B.L., Geckeler, K.E., 1992. Synthesis and metal complexation of poly(ethylenimine) and derivatives. **Advances in Polymer Science**, 102,173–83.

- Roseman, T.J., Carderelli, N.F., 2001. Monolithic polymer devices, *Control. Release Technology*, 11, 46-49.
- 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*, 23: 371-376.
- Salem, S., Teimouri, Z., & Salem, A., 2020. Fabrication of magnetic activated carbon by carbothermal functionalization of agriculture waste via microwave-assisted technique for cationic dye adsorption. *Advanced Powder Technology*, 31(10), 4301-4309.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Isıkver, Y., Sah_Ner, N., 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.
- Shechter, L., Wynstra, J., Kurkcy, R.P., 1956. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 94-97.
- Sarojini, G., Babu, S. V., Rajamohan, N., Rajasimman, M., & Pugazhendhi, A. 2022. Application of a polymer-magnetic-algae based nano-composite for the removal of methylene blue- Characterization, parametric and kinetic studies. *Environmental pollution* (Barking, Essex: 1987), 292(Pt B), 118376.
- Siroha, A, K., Sandhu, K, S., Punia, S., 2019. Impact of octenyl succinic anhydride on rheological properties of sorghum starch Qual. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 11 (3): 221-229.
- Tanaydın, Z.B., Tanaydın, M.K., Demirkıran, N., Muharrem, İ.N.C.E. 2020. Bakır ve Kadmiyumun Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2), 208-218.
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B.M., 2005. Anticancer drug release poli (N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 73,340-345.
- Taşdelen, B.D., 2002. Preparation, Characterization and Drug Release Behaviour of Thermo- and pH- Responsive Hydrogels and Microspheres, Doktora Tezi, 144s **Boğaziçi Üniversitesi**, İstanbul.
- Taravel, M. N., Domard, A. 1993. Relation between the physicochemical characteristics of collagen and its interactions with chitosan: I. *Biomaterials*, 14(12), 930-938.
- Tarique, j., Sapuan, S, M., Khalina, A., Sherwani, S, F, K., Yusuf, J., Ilyas, R, A.,2021. Recent developments in sustainable arrowroot (*Maranta arundinacea* Linn) starch biopolymers, fibres, biopolymer composites and their potential industrial applications: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 13: 1191-1219.
- 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. *Seperation Science and Technology*, 46, 489-499.
- Worsfold, P.J., 1995, Classifications and chemical characteristics of immobilized enzymes. *Pure and Applied Chemistry*, 67 (4), 597-600.
- Wang, H., Li, Z., Yahyaoui, S., Hanafy, H., Seliem, M.K., Bonilla-Petriciolet, A., ... & Li, Q., 2020. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. *Chemical Engineering Journal*, 128116.

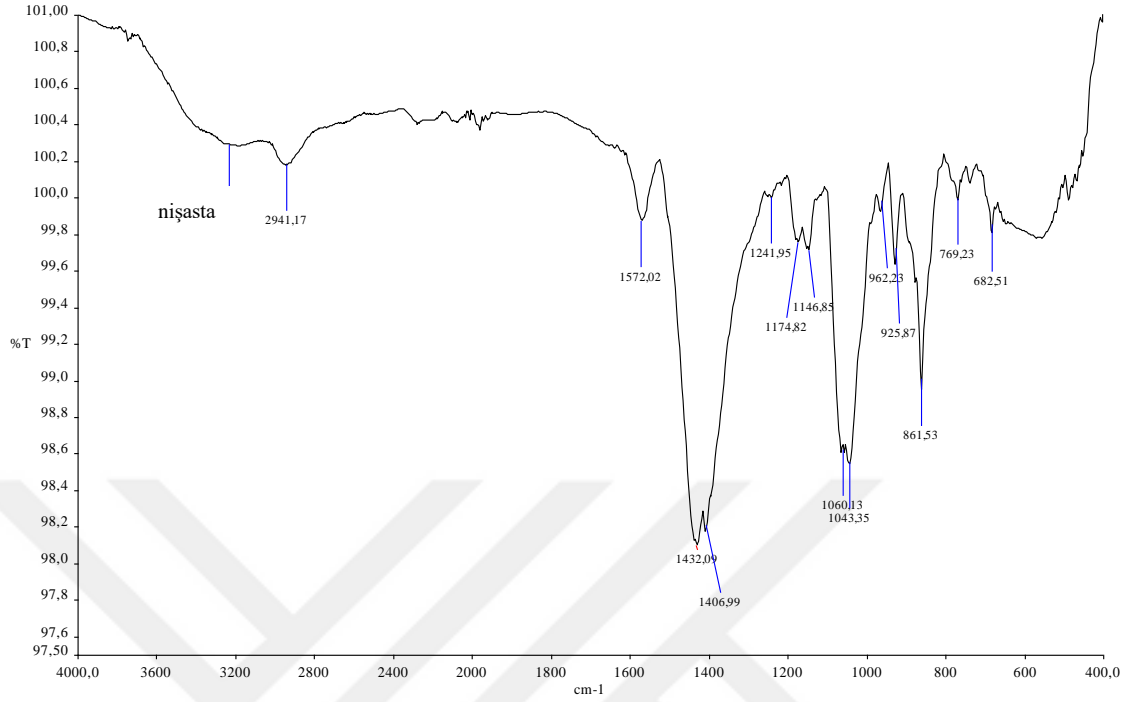
- Wu, S.X., Hoffman, S.A., Yager, P., 1992. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly (N-isopropyl acrylamide) hydrogels. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 30, 2121-2129.
- Vo, T.K., Trinh, T.P., Nguyen, V.C., & Kim, J. 2021. Facile synthesis of graphite oxide/MIL-101 (Cr) hybrid composites for enhanced adsorption performance towards industrial toxic dyes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 95, 224-234.
- Yadav, A., Dindorkar, S.S., 2022. Adsorption behaviour of hexagonal boron nitride nanosheets towards cationic, anionic and neutral dyes: Insights from first principle studies. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp**, 640, 128509.
- Yaqub, A., Misbah, S., Ajab, H., Zia, M., Haq, U., 2023. Activated carbon derived from *Dodonaea viscosa* into beads of calcium-alginate for the sorption of methylene blue (MB): Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, 327, 116925.
- Zhang, J., Peppas, N.A., 2000. Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly(methacrylic acid) /poly(N-isopropylamide) interpenetrating polymeric Networks. **Macromolecules**, 33, 102-107.
- Zeeman, S. C., Kossmann, J., Smith, A.M., 2010. Starch: its metabolism, evolution, and biotechnological modification in plants. **Annu Rev Plant Biol**. 61: 209-234.

ÖZGEÇMİŞ

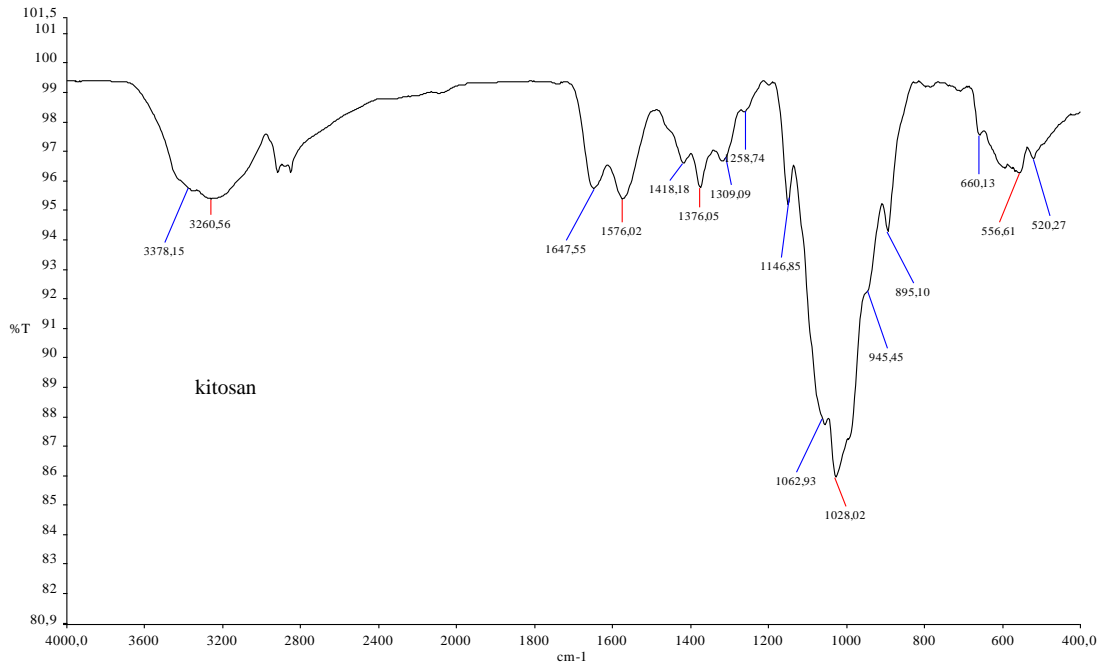
Yazar ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Halep'te tamamladı. 2012 yılında El baath Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2020-2021 göz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2010-2013 tarihleri arasında Halep şehrinde Şifa Medikal İlaç Firmasında Ampul Bölümü Başkan Yardımcısı olarak çalıştı. 2013-2015 tarihleri arasında Soran şehrinde deterjan ve kozmetik imalatı konusunda kişisel projesine başladı. 2020-2024 tarihleri arasında Gaziantep'te Rasus Deterjan ve Kozmetik Üretim Şirketinde araştırma ve geliştirme laboratuvarı müdürü olarak çalıştı. 2024 yılında Gaziantep'te HATVET fabrikasında premiks ve yem katkı maddeleri üretimi için üretim müdürü olarak çalışmaya başladı ve halen orada çalışmaktadır.



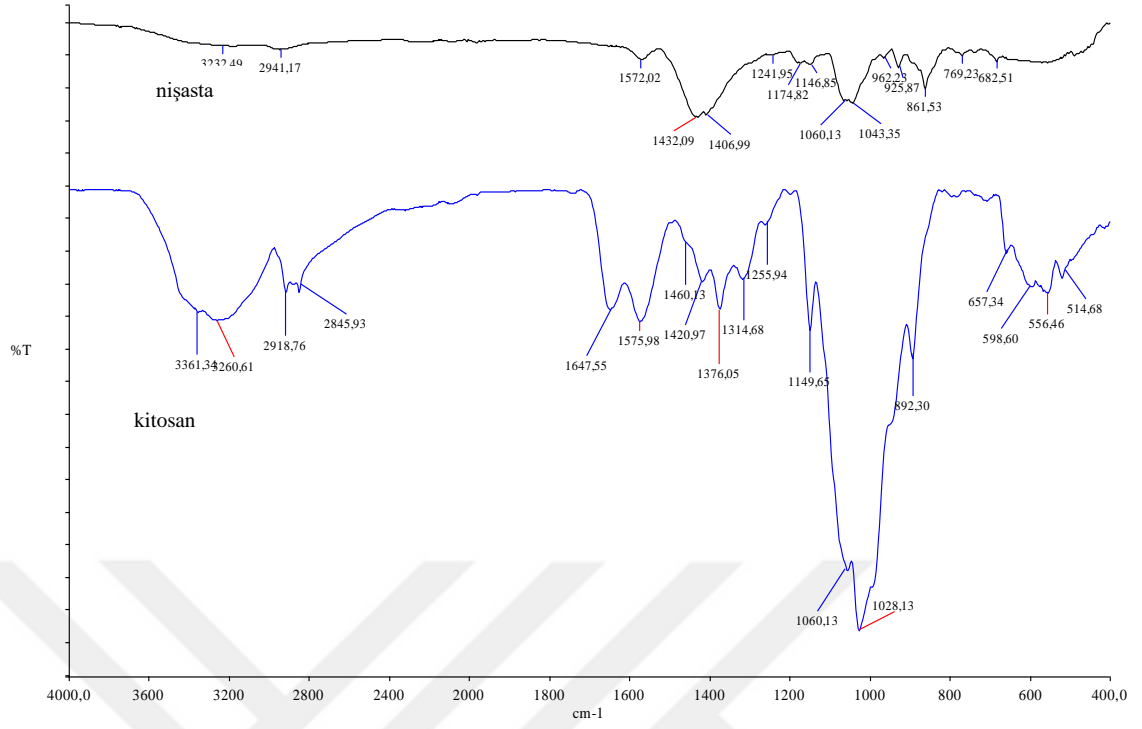
EKLER



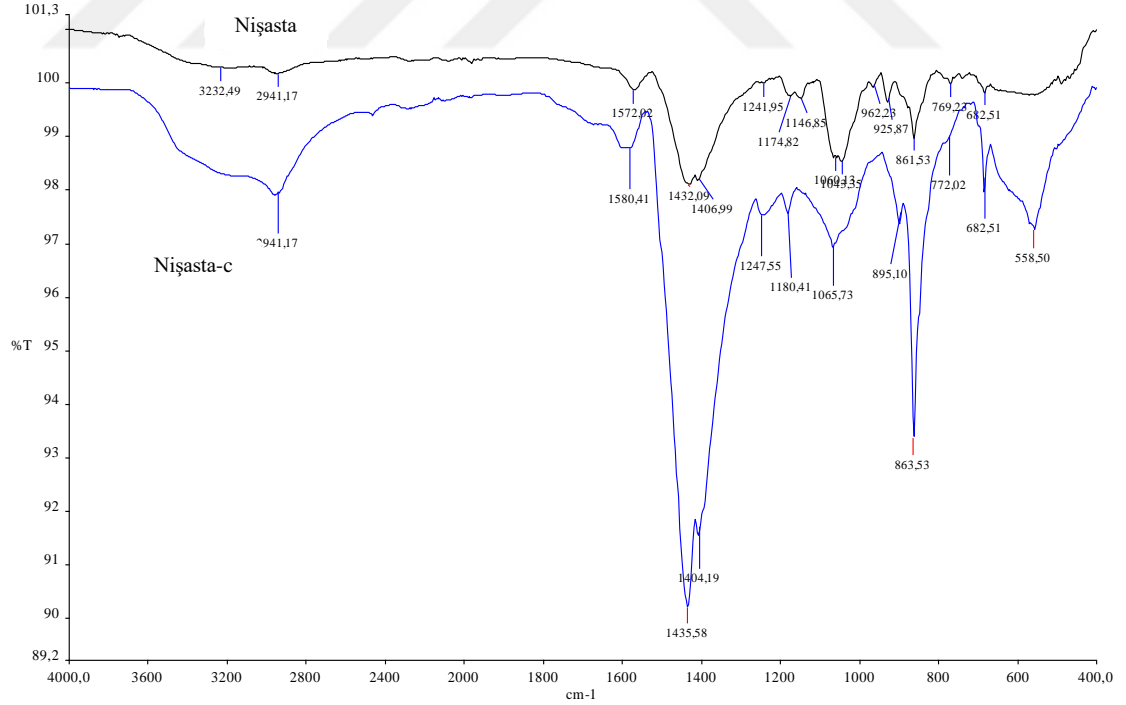
Ek 1. Nişasta'nın FT-IR Spektrumu



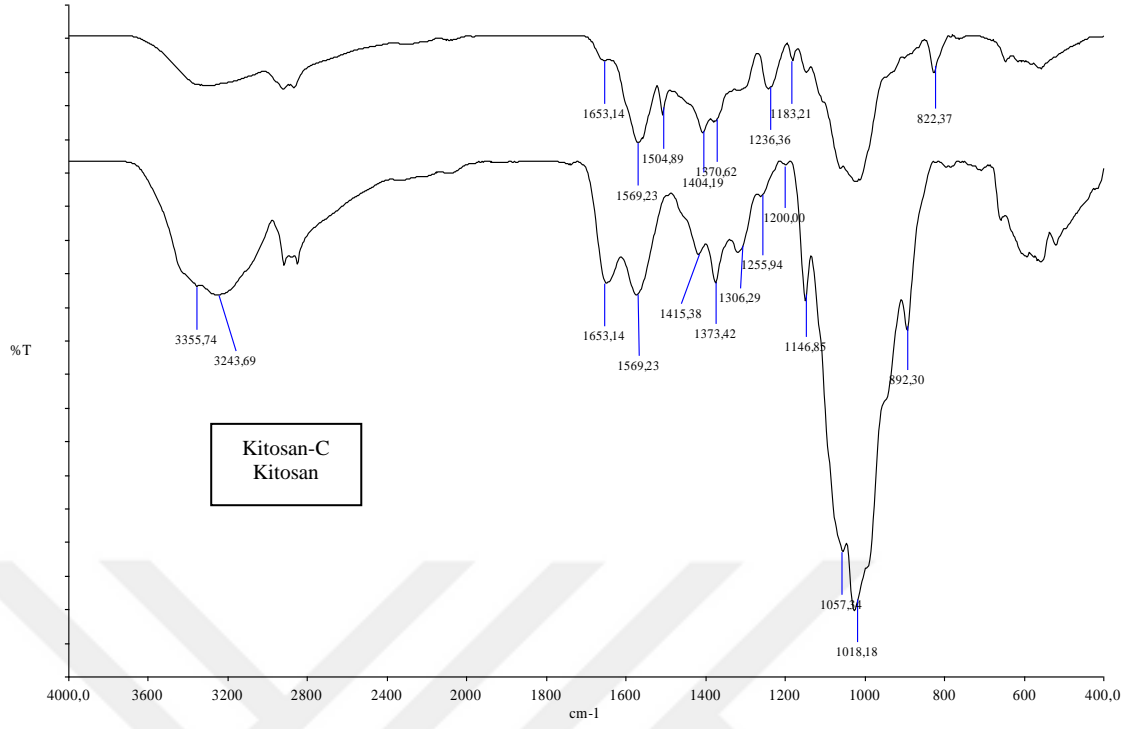
Ek 2. Kitosan FT-IR Spektrumu



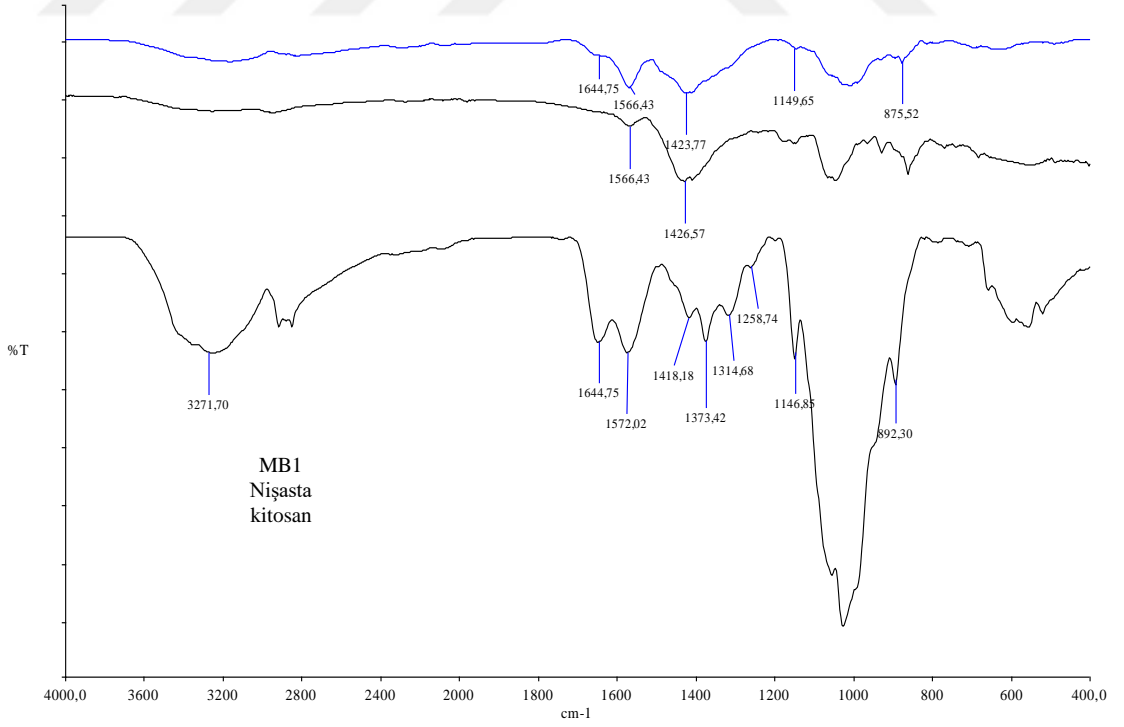
Ek 3. Nişasta ve Kitosan'ın FT-IR Spektrumu karşılaştırması



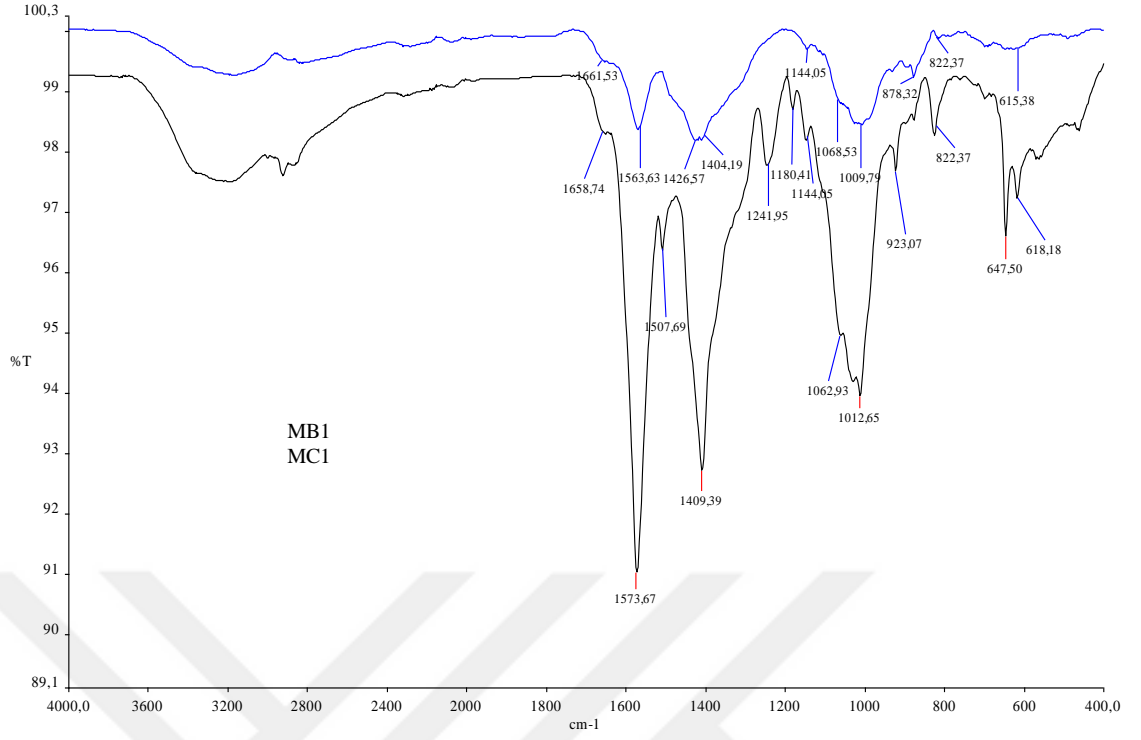
Ek 4. Nişasta ve çapraz bağlı Nişasta'ın FT-IR Spektrumu karşılaştırması



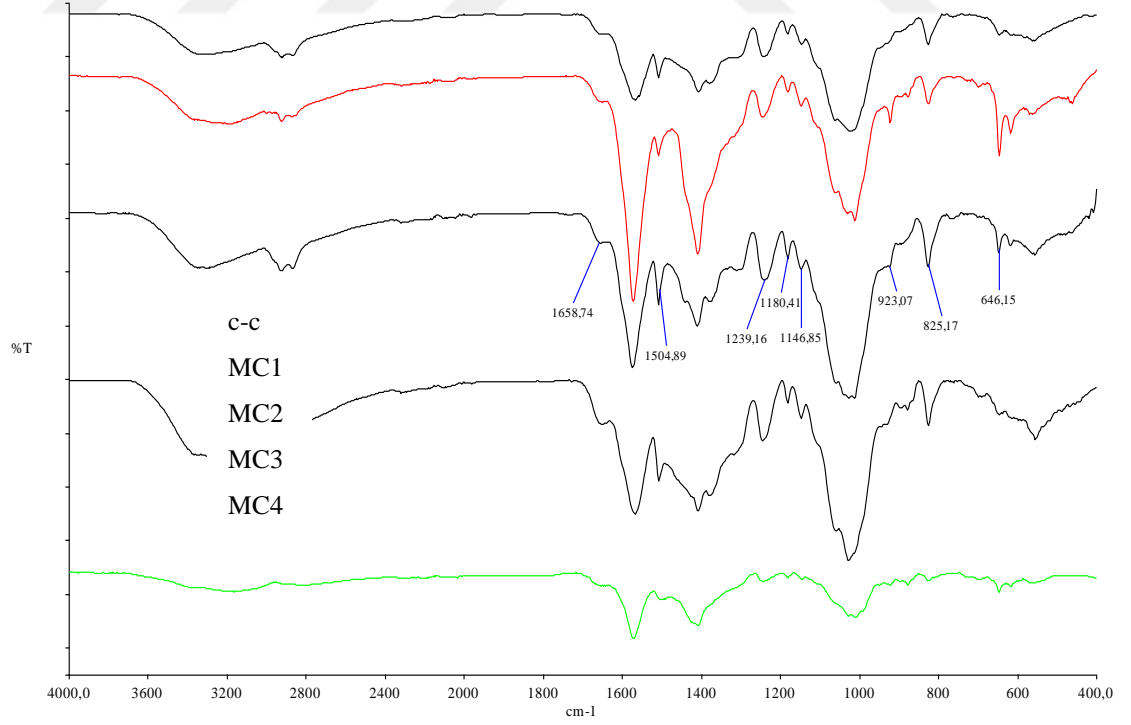
Ek 5. Kitosan ve çapraz bağlı Kitosanın FT-IR Spektrumu karşılaştırması



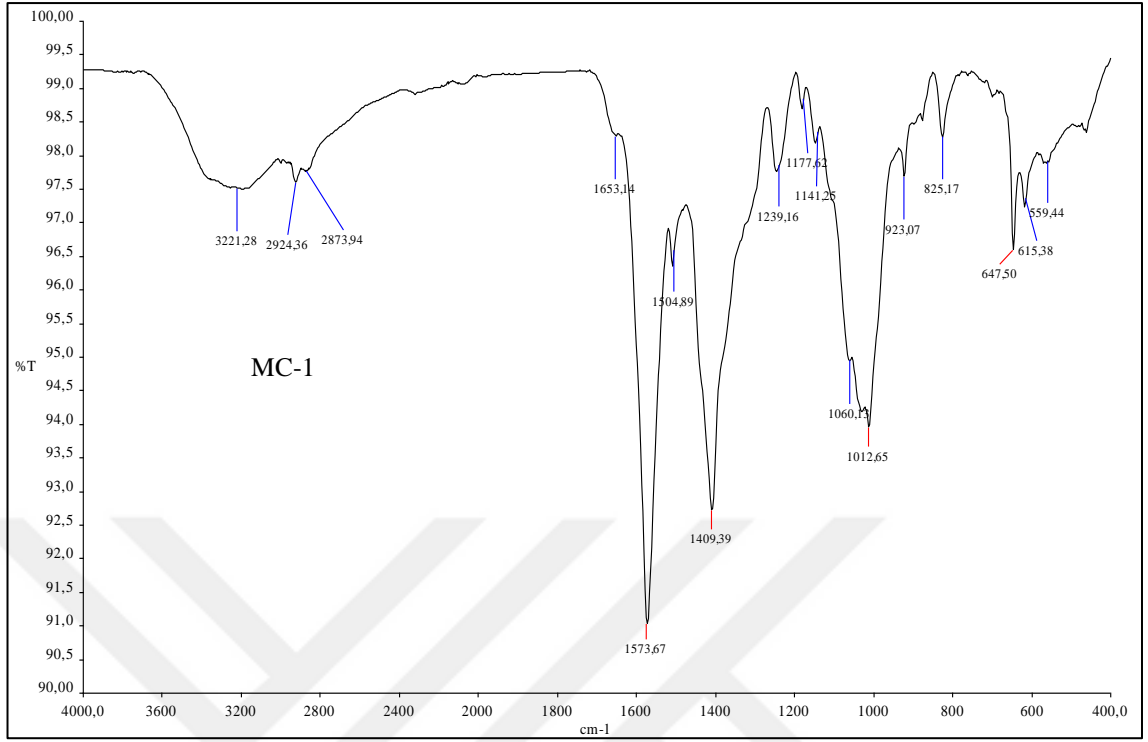
Ek 6. MB1, Kitosan ve Nişasta'nın FT-IR Spektrumu karşılaştırması



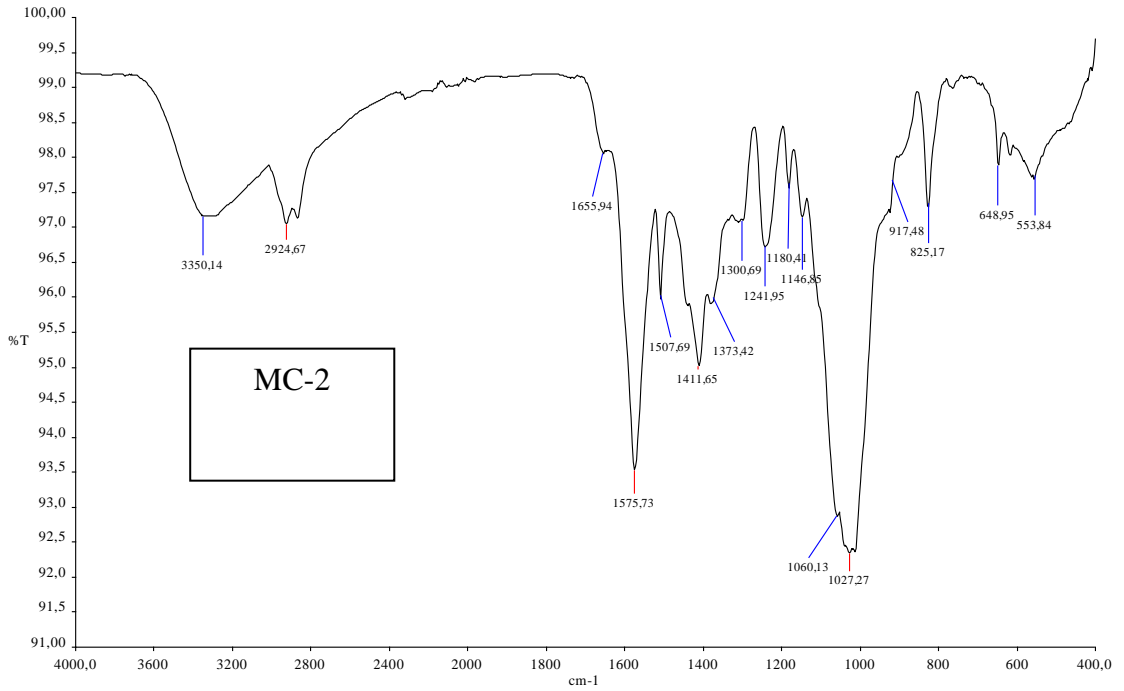
Ek 7. MB1 ve MC1'in FT-IR Spektrumu karşılaştırması



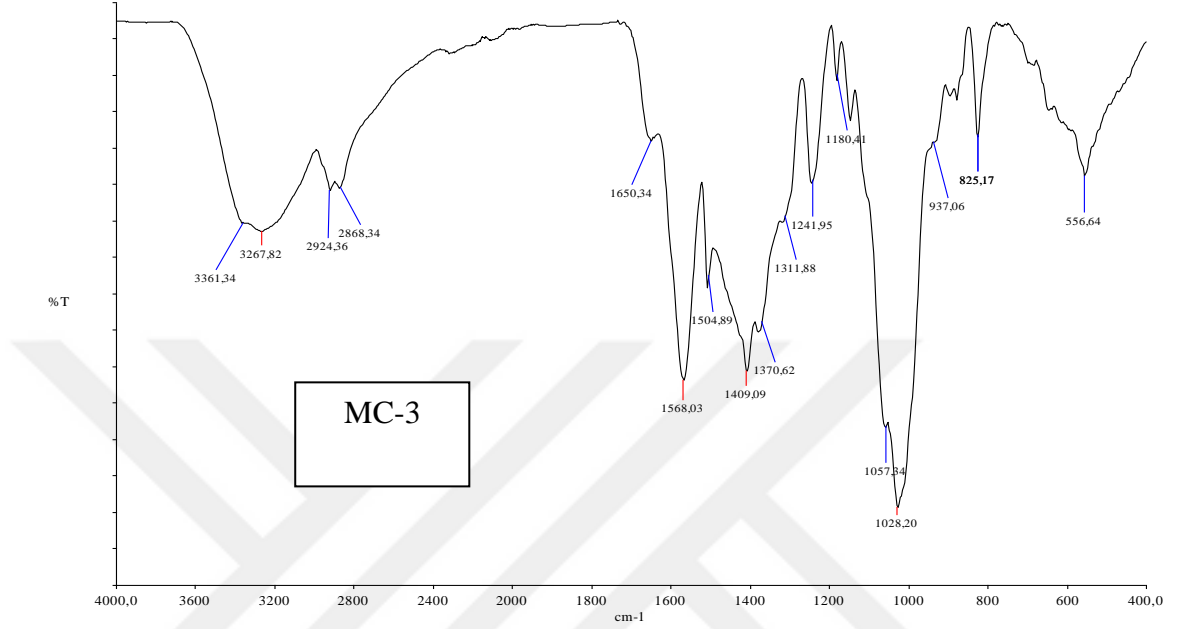
Ek 8. C-C, MC1, MC2, MC3 ve MC4'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



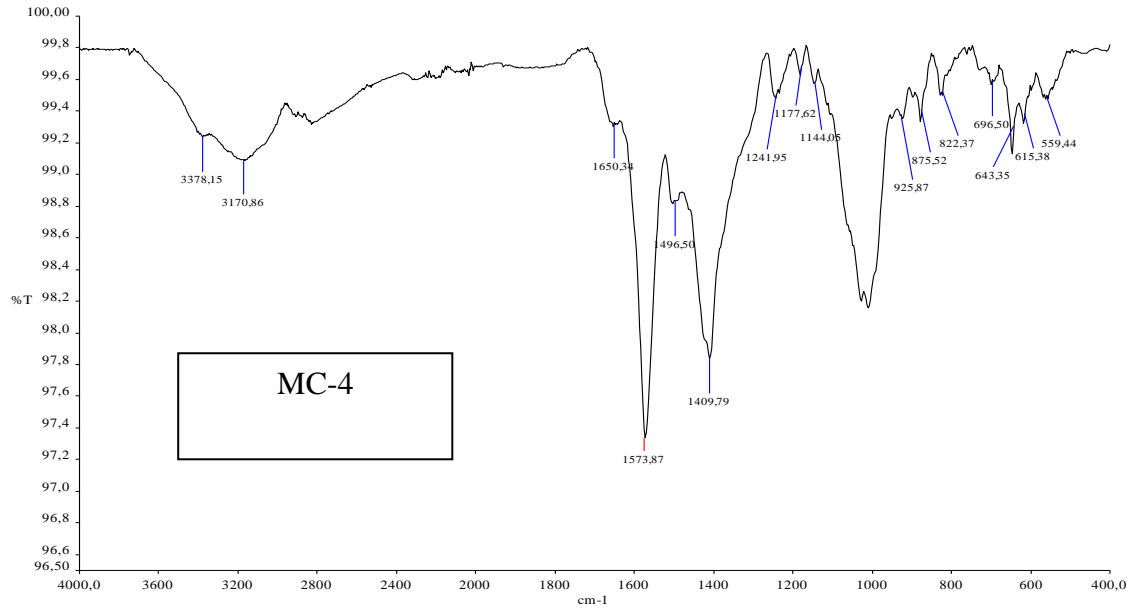
Ek 9. MC1'in FT-IR Spektrumu karşılaştırması



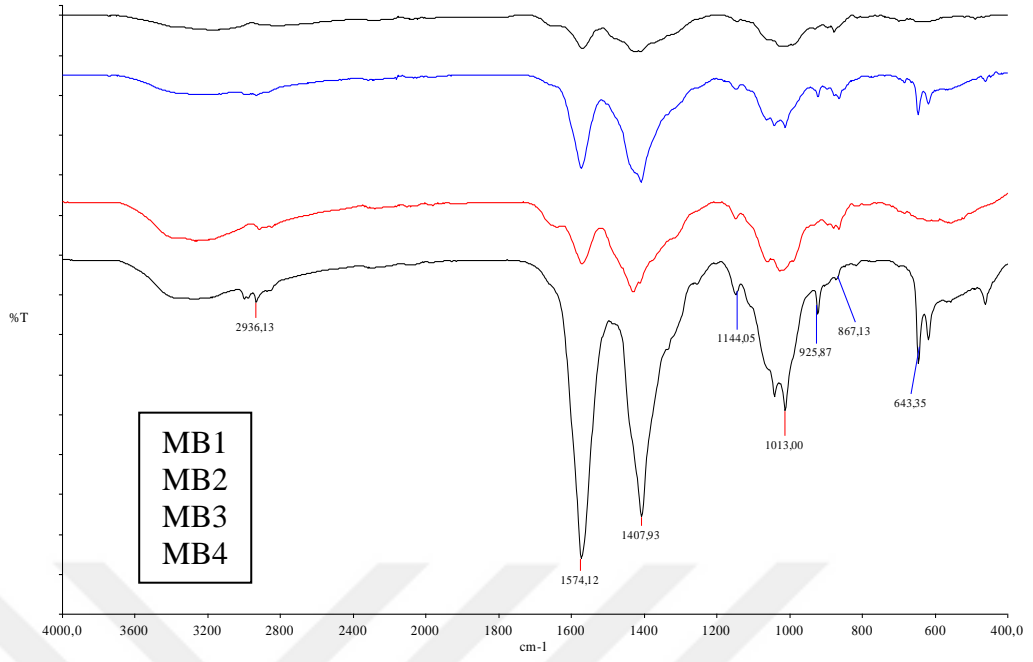
Ek 10. MC2'nin FT-IR Spektrumu karşılaştırması



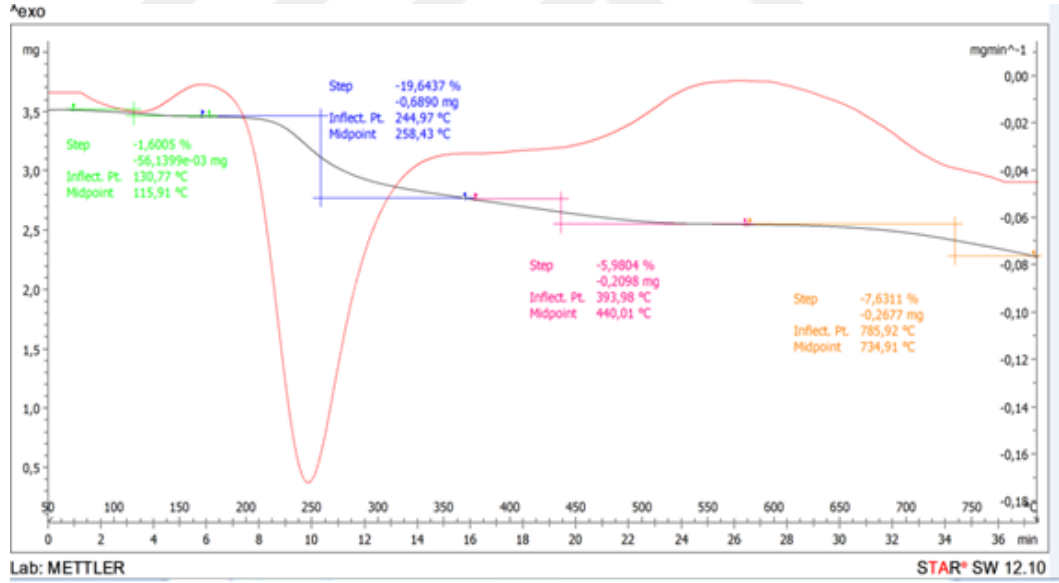
Ek 11. MC3'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



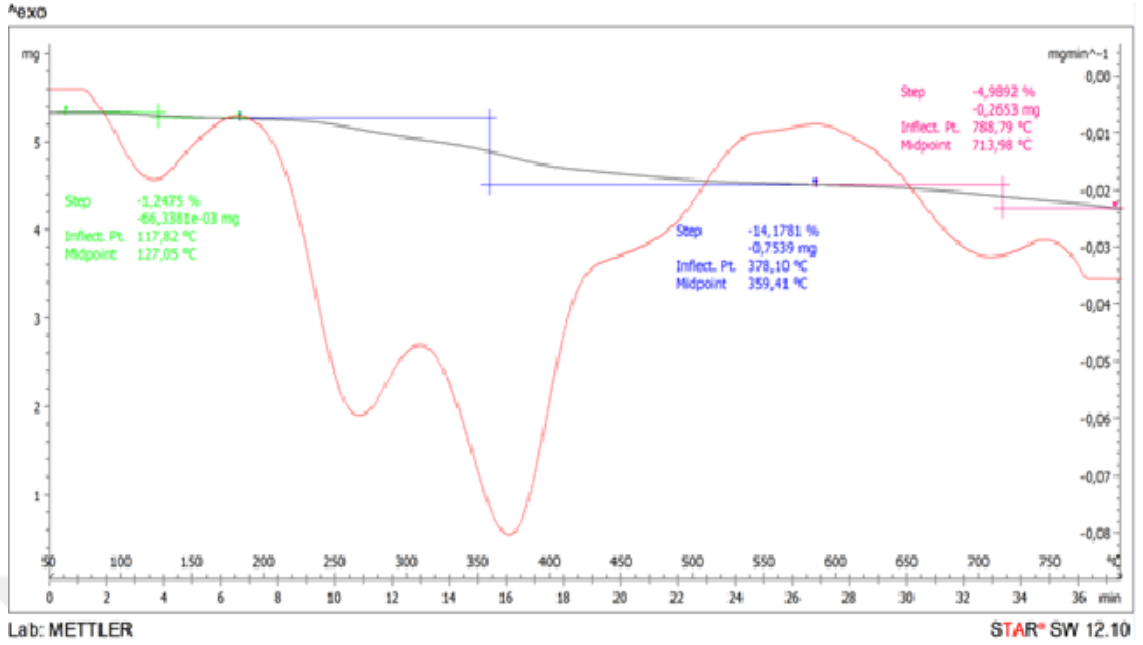
Ek 12. MC4'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



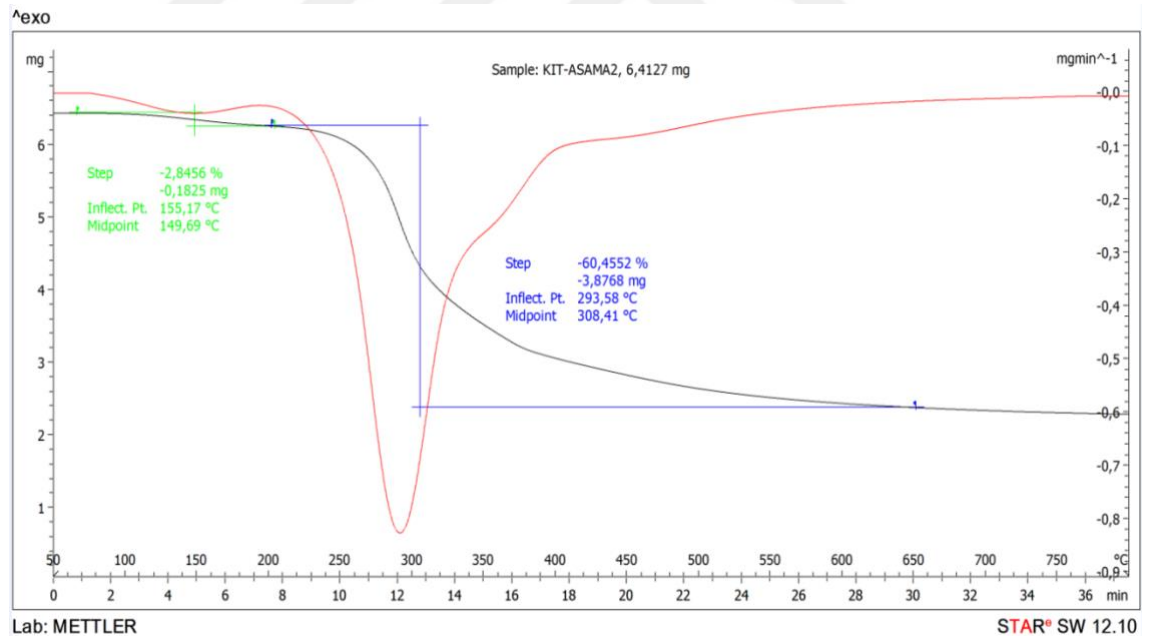
Ek 13. MB1, MB2, MB3, MB4'ün FT-IR Spektrumu karşılaştırması



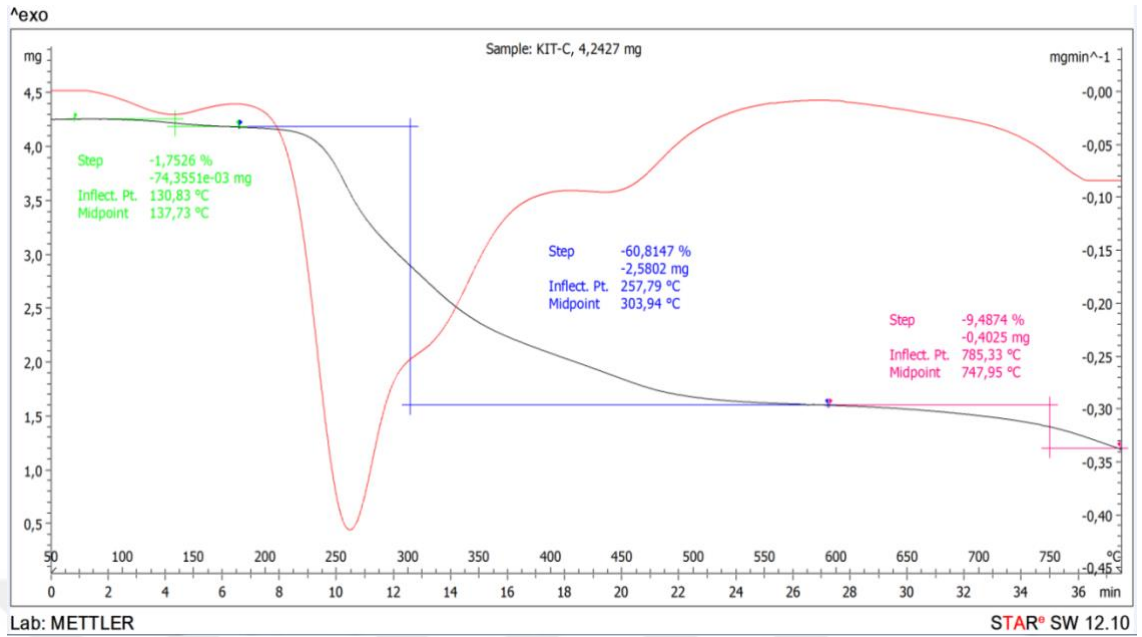
Ek 14. Nişasta TGA-DTA Termogramı



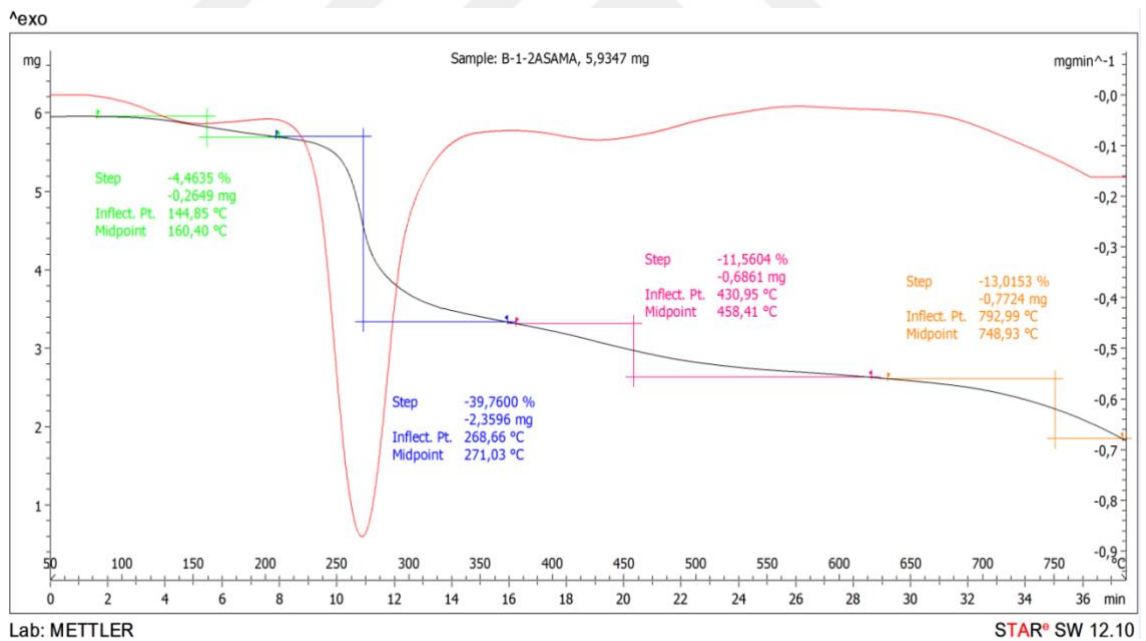
Ek 15. Nişasta-C TGA-DTA Termogramı



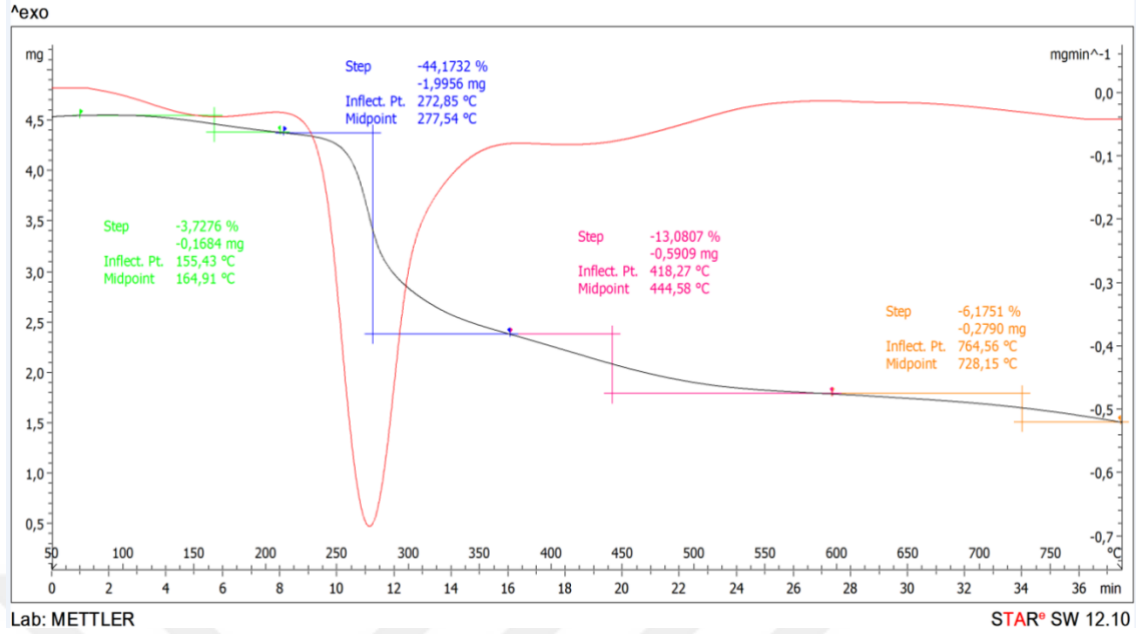
Ek 16. Kitosan TGA-DTA Termogramı



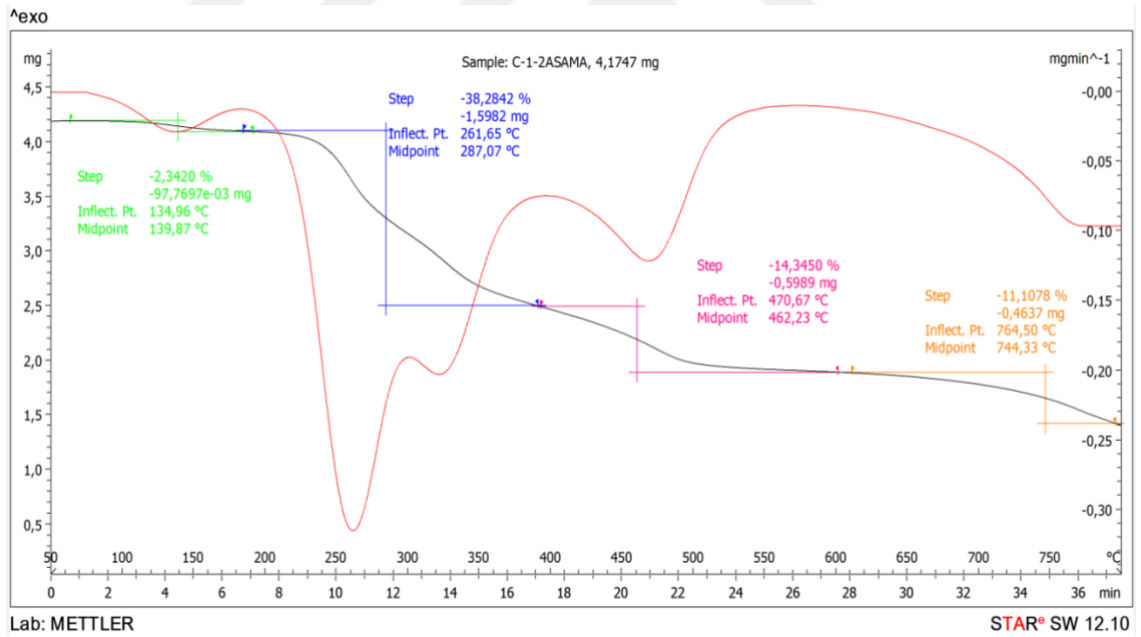
Ek 17. Kitosan-C TGA-DTA Termogramı



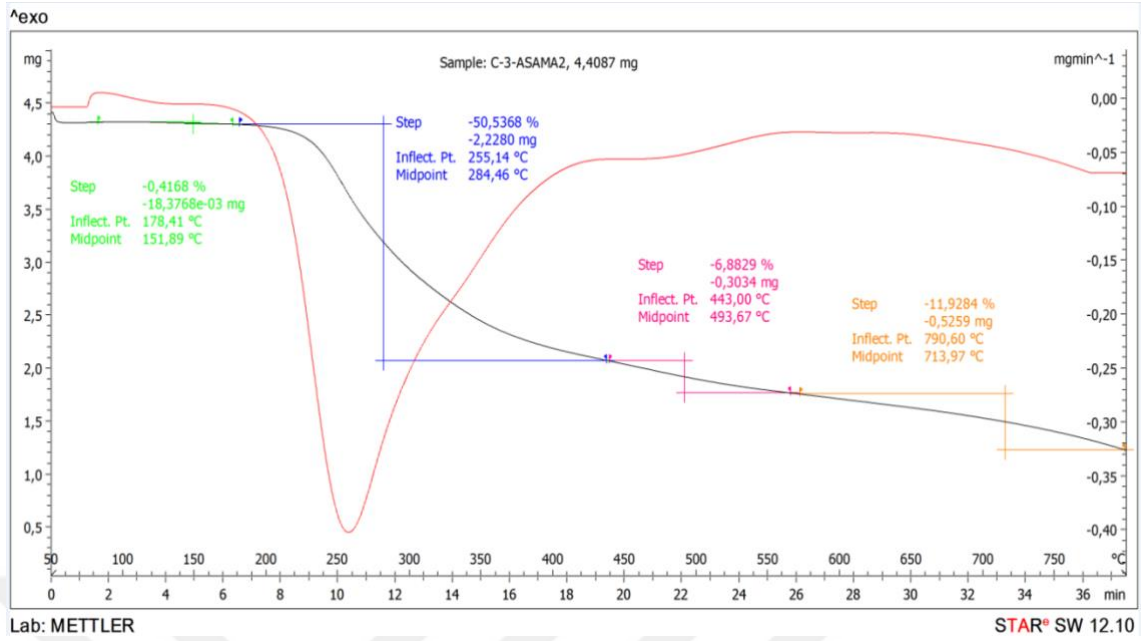
Ek. 18. MB1 TGA-DTA Termogramı



Ek 19. MB3 TGA-DTA Termogramı



Ek 20. MC1'in TGA-DTA Termogramı



Ek 21. MC3 TGA-DTA Termogramı