



**KİTOSAN'IN AŞILANMASI VE
BAZI METAL İYONLARINI TUTMA
ÖZELLİKLERİ**

Emrullah ÇATALDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ

KASIM- 2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN'IN AŞILANMASI VE BAZI METAL İYONLARINI
TUTMA ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emrullah ÇATALDAŞ

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ

KASIM-2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

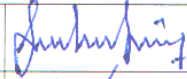
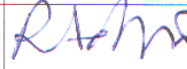
**KİTOSAN'IN AŞILANMASI VE BAZI METAL İYONLARINI
TUTMA ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrullah ÇATALDAŞ
121117103

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19.11.2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 28.12.2018

Tez Danışmanı	Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ (F.Ü.)	
Diğer Jüri Üyeleri	Doç.Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü.)	
	Doç.Dr. Ragıp ADIGÜZEL (Tunceli Munzur Ü.)	

KASIM-2018

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın araştırılması, tespit edilmesi ve yürütülmesi süresince bilimsel tecrübeleri ve önerileriyle bana desek olup yön veren, çalışmam boyunca her türlü yardımlarını benden esirgemeyen ve bunu yaparkende göstermiş olduğu hoşgörü ve sabrından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen kendisinin fikir ve görüşlerinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmada her türlü desteklerini gördüğüm yüksek lisans arkadaşlarım Abdullah DEMİR ve Kimya Öğretmeni Semra KARATAŞ'a teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında maddi ve manevi desteği ile yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan canım eşime, aileme ve özellikle babam Kadir ÇATALDAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Emrullah ÇATALDAŞ

ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	V
TABLoların LİSTESİ	VI
KISALTMALAR	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Aşı Kopolimerlerinin Tanımı ve Yapısı	1
1.2. Aşı Kopolimerlerinin Elde Edilmesi	2
1.2.1. Geleneksel Yöntemler	2
1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yöntemi	5
1.3. Doğal Karbonhidrat Polimerler	9
1.3.1. Selüloz	9
1.3.2. Nişasta	10
1.3.3. Kitin.....	10
1.3.4. Kitosan.....	11
1.4. Kitosan ile ilgili literatür çalışmaları	13
2. MATERYAL ve METOT	18
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	18
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
2.3. Aşı Kopolimerlerin Hazırlanması.....	19
2.4. Kristal Kitosanın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yoluyla Aşılması.....	19
2.4.1. Kitosanklorasetat Başlatıcısının Sentezi.....	19
2.4.2. Kitosan-g-Akrilamit (Kito-g-AA) Aşı Kopolimerinin Sentezlenmesi	20
2.4.3. Kitosan-g-Metakrilamit (Kito-g-MAM) Aşı Kopolimerinin Sentezlenmesi	21
2.4.4. Kitosan-g-Diasetonakrilamit (Kito-g-DAAM) Aşı Kopolimerinin Sentezlenmesi...22	
2.5. Aşı Kopolimerlerinin Metal Tutması	23
3. BULGULAR	24
3.1. Aşı Kopolimerlerinin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler.....	24
3.1.1. IR spektrum değerlendirilmesi	24
3.1.2. Elementel Analiz Sonuçları	26
3.1.3. Aşı Kopolimerlerinin Metal Tutma Miktarının Belirlenmesi.....	30
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	41
5. KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	48

ÖZET

Bu çalışmada, toz kitosan akrilamit (AA), metakrilamit (MAM) ve diasetonakrilamit (DAAM) monomerleriyle atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla aşılandı.

Bu yöntemle, kitosanın primer OH grupları önce klorasetilklorürle reaksiyona sokuldu. Sonra klorasetil gruplu kitosan makrobaşılatıcı olarak kullanılıp 2,2'-bipiridin / CuCl katalizör sistemi yanında akrilamit (AA), metakrilamit (MAM) ve diasetonakrilamit (DAAM) ile aşılandı.

Aşı kopolimerleri element analizi ve IR teknikleriyle karakterize edildi.

Ayrıca kitosandan elde edilen aşı kopolimerlerin Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarını tutma özellikleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla belirlendi ve sonuçlar tartışıldı.

Anahtar Kelimeler : Kitosan, Aşı Kopolimer, Atom Transfer Radikal Polimerizasyon

SUMMARY

Chitosan Grafting and Some Metal Ions Retention Properties

In this study, powder chitosan was grafted by using atom transfer radical graft copolymerization, with acrylamide (AA), methacrylamide (MAM) and diacetoneacrylamide (DAAM) monomers.

With this method, primary OH groups of powder chitosan was first reacted with chloracetylchloride. Then by using chitosan with chloracetyl group as macroinitiator, it was graft with acrylamide (AA), methacrylamide (MAM) and diacetoneacrylamide (DAAM), in the presence of 2,2'-bipyridine /CuCl as catalyst system.

The graft copolymers were characterized by elemental analysis and IR techniques.

In addition, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} metal ions uptake properties of graft copolymers obtained from chitosan were determined by atomic absorption spectrophotometry, and the results were discussed.

Key Words : Chitosan, Graft Copolymer, Atom Transfer Radical Polymerization

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi	2
Şekil 1.2.	Poli (butadien-g-stiren) kopolimerinin sentezi	3
Şekil 1.3.	Poli(etilenteraftalat) üzerine yapılan elektron spin rezonans çalışmaları	3
Şekil 1.4.	Stiren, poli(vinilklorür) 'ün katyonik mekanizması	4
Şekil 1.5.	Akrilonitril'in, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon.....	4
Şekil 1.6.	Selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşimi.....	5
Şekil 1.7.	Selülozun geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile aşı kopolimerler eldesi	5
Şekil 1.8.	ATRP için genel mekanizma	6
Şekil 1.9.	Persistent radikaller (M : Monomer)	8
Şekil 1.10.	Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (M : Monomer)	8
Şekil 1.11.	Termodinamik olarak nötral bir değişimle polimerizasyon (M : Monomer)...	8
Şekil 1.12.	Selülozun kimyasal yapısı	10
Şekil 1.13.	Kitinin kimyasal yapısı	11
Şekil 1.14.	Kitosanın kimyasal yapısı.....	11
Şekil 2.1.	Kitosanklorasetat başlatıcısının sentezi	20
Şekil 2.2.	Kitosan-g-akrilamit (Kito-g-AA) aşı kopolimerinin sentezi	21
Şekil 2.3.	Kitosan-g-metakrilamit (Kito-g-MAM) aşı kopolimerinin sentezi	22
Şekil 2.4.	Kitosan-g-diasetonakrilamit (Kito-g-DAAM) aşı kopolimerinin sentezi.....	23
Şekil 3.1.	Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-AA IR spektrumları.....	24
Şekil 3.2.	Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-MAM IR spektrumları	24
Şekil 3.3.	Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-DAAM IR spektrumları	25
Şekil 3.4.	Kito-OH, Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları.....	25
Şekil 3.5.	Cu ²⁺ metal iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	31
Şekil 3.6.	Co ²⁺ metal iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	33
Şekil 3.7.	Ni ²⁺ metal iyonu için kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 3.8.	Cd ²⁺ metal iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	37

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR değerlendirilmesi	26
Tablo 3.2. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi	29
Tablo 3.3. Cu^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorban değerleri	30
Tablo 3.4. Co^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorban değerleri ...	32
Tablo 3.5. Ni^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorban değerleri	34
Tablo 3.6. Cd^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorban değerleri	36
Tablo 3.7. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin AAS’de okunan absorban değerleri	39
Tablo 3.8. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı (ppm)	39
Tablo 3.9. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı (mg)	40

KISALTMALAR

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
IR	İnfrared Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
MAM	Metil Metakrilat
DAAM	Diasetonakrilamit
AA	Akrilamit
DMF	N,N-Dimetil Formamit
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

1.2. Aşı Kopolimerlerinin Elde Edilmesi

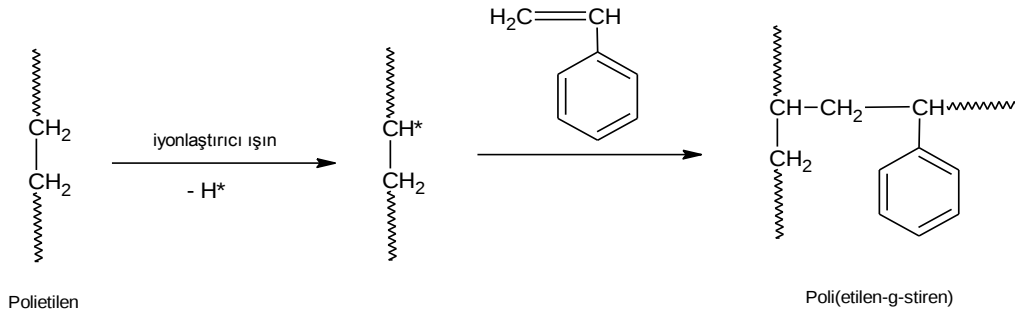
Aşı kopolimerlerinde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar. Aşı kopolimerleri bilinen birçok yöntemle (geleneksel yöntemler) ve son yıllarda polimer sentezinin en büyük yeniliği olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle elde edilebilir.

1.2.1. Geleneksel Yöntemler

Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka bir monomerin polimerizasyonuyla elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, aşı kopolimer ve aşılama kullanılan monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Karışım; aşılınmamış polimeri ve homopolimeri çözebilen uygun çözücülerle yıkanarak aşı kopolimer ayrılır. Karışımından aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması bir başka yöntemdir.

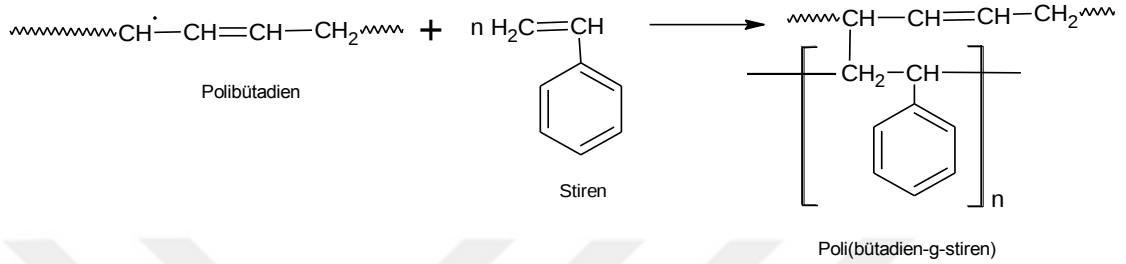
Aşı kopolimerler bilinen çok değişik yollarla sentezlenebilir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir [2].

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılanan monomerin homopolimeri de oluşur. Poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir (Şekil 1.1.). Işın etkisiyle polietilen zincirinden hidrojenler homolitik kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.



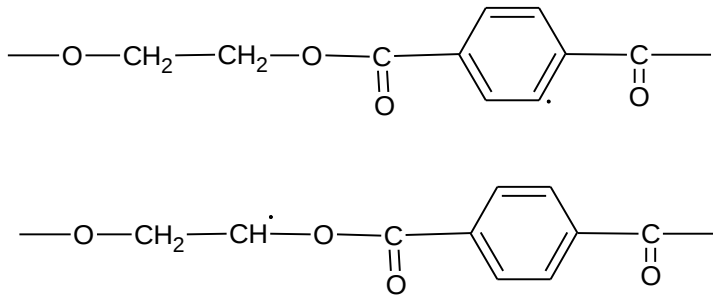
Şekil 1.1. Poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi

Herhangi bir monomerin radikalik polimerizasyonu ortamda bulunan bir başka polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-g-stiren) elde edilir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Poli (butadien-g-stiren) kopolimerinin sentezi

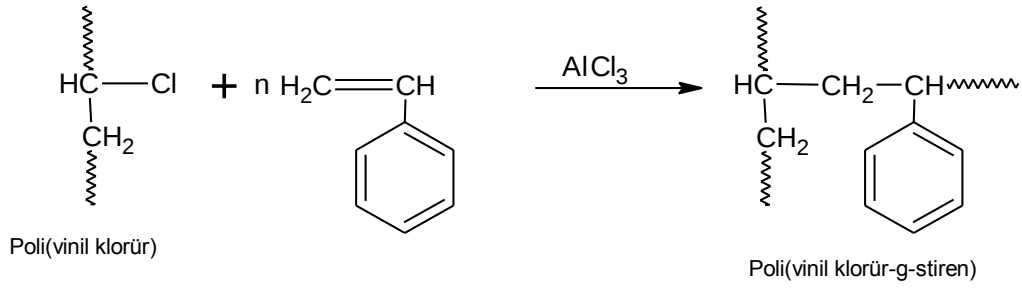
Zincir transfer tepkimeleri poli(etilenteraftalat) lifleri üzerine yapılan aşılamalarda da etkin olabilir. Poli(etilenteraftalat) üzerine yapılan elektron spin rezonans çalışmaları bu polimerin aşağıda yapıları verilen iki radikal türü verdiğini göstermiştir (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Poli(etilenteraftalat) üzerine yapılan elektron spin rezonans çalışmaları

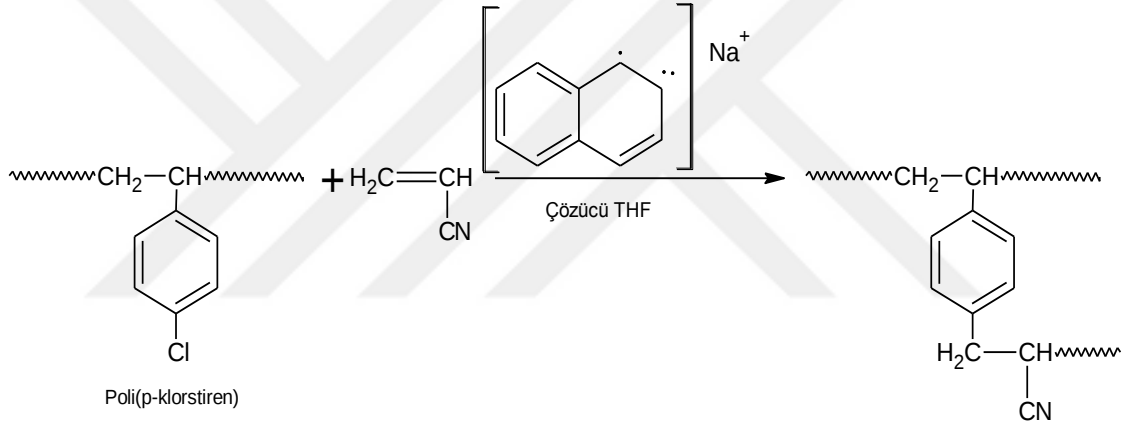
Poli(etilenteraftalat) liflerin bulunduğu bir ortamda akrilamit, akrilikasit, stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu yapılırsa, zincir transferi tepkimeleriyle oluşacak yukarıdaki aşılama noktalarına monomerler katılır. Daha sonra lifler uygun bir çözücüyle yıkanarak aşılamanın monomerin homopolimeri uzaklaştırılır.

Kasyonik polimerizasyon yöntemi de aşı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren, AlCl₃ yardımıyla poli(vinilklorür) üzerine aşağıda gösterildiği gibi kasyonik mekanizma üzerinden aşılır (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Stiren, poli(vinilklorür) 'ün katyonik mekanizması

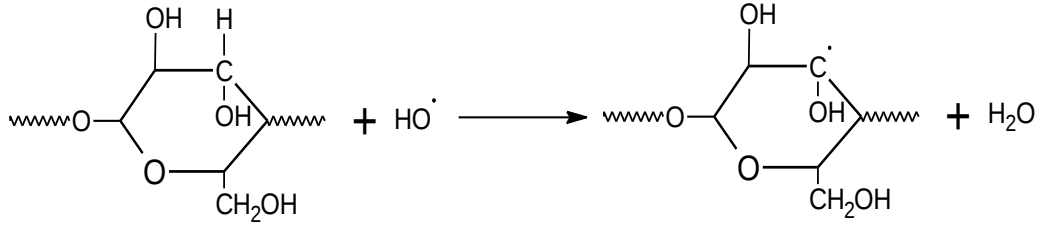
Akrilonitril'in, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemiyle aşılması poli(p-klorstiren-g-akrilonitril) kopolimeri verir. Burada anyonik başlatıcı olarak sodyumnaftalin, çözücü ise tetrahidrofuran kullanılmıştır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Akrilonitril'in, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon

Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir.

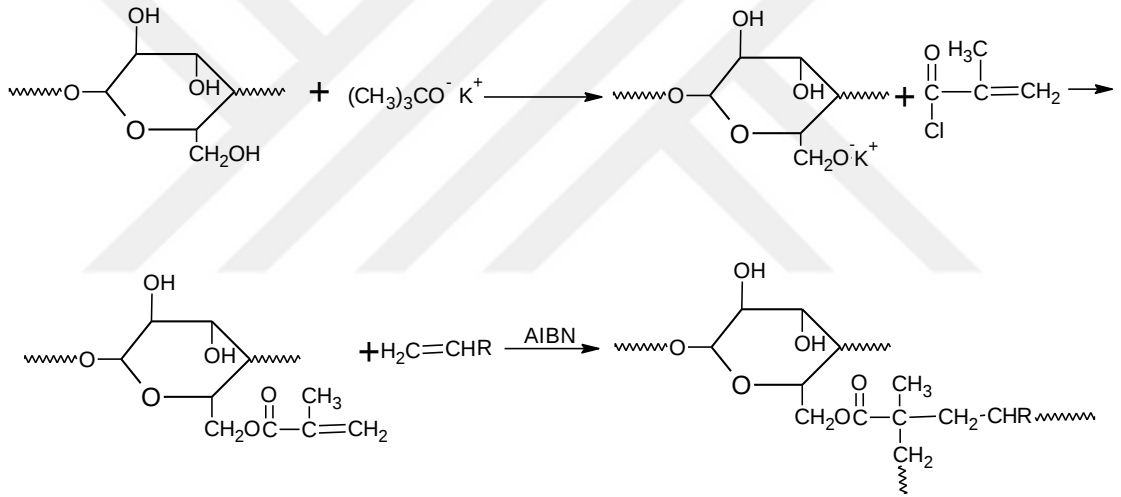
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ redoks başlatıcı sisteminden oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikalleri aşağıdaki tepkimeyle selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturur (Şekil 1.6.). Ortamda ayrıca bir vinil monomeri bulunduğundan bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir.



Şekil 1.6. Selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşimi

Yeni bir vinil monomeri oluşumu için polimer zincirinde çeşitli modifikasyon işlemleri yapılarak zincir üzerine istenilen oranlarda polimerleşebilen monomer bağlanır. Polimer üzerinde oluşan monomer aşı merkezleri durumundadır.

Polimerdeki vinil grubu, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu AIBN gibi bir başlatıcı kullanılarak bu yöntemle polimerleşebilen herhangi bir monomerin polimerizasyonu aşı kopolimerler elde edilir (Şekil 1.7.).

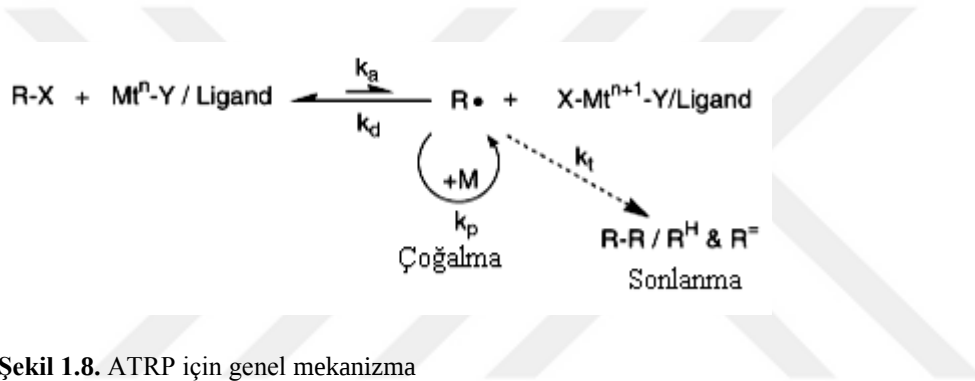


Şekil 1.7. Selülozun geleneksel serbest radikal polimerizasyonu aşı kopolimerler eldesi

1.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yöntemi

Son zamanlarda bazı araştırmacılar çeşitli organometalik türevlerinin varlığında kontrollü radikal polimerizasyonuna (CRP) yönelik yeni gelişmeler sağladılar [3]. CRP metotlarının en iyi örneğini atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) oluşturmaktadır [4]. “Atom Transfer Radikal Polimerizasyon” ilk kez 1995’de Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından kullanılmış ve geçiş metali komplekslerinin varlığında polistirenin kontrollü sentezi ile tanımlanmıştır [5].

Atom transfer radikal polimerizasyonu, transfer edilebilir bir halojene sahip bir alkil halojenür ile başlatılan ve bir geçiş metali (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) ile uygun bir ligandın oluşturduğu komplekslerle katalizlenen, deaktif türler (RX) ile büyüyen zincir radikalleri (R•) arasında dinamik bir dengenin kurulduğu kontrollü ve yaşayan karakterli bir polimerizasyon tekniğidir [6]. ATRP yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesinin polimerleştirilmesinde [7] ve random kopolimer [8], blok kopolimer [9], graft kopolimer [10], star kopolimer [11] gibi fonksiyonel kopolimerlerin sentezlenmesinde ayrıca kullanılmaktadır. ATRP için genel bir mekanizma aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. ATRP için genel mekanizma

Sentetik polimerlerin eldesinde radikalik polimerizasyon en önemli yöntemlerden biridir. Radikalik polimerizasyonun ticari başarısının birkaç temel sebebi vardır [12].

- 1- Çok sayıda monomer radikal yolla polimerleşebilir. Hemen bütün olefinik monomerler radikalik yolla homopolimerler veya kopolimerler oluşturabilirler. Çünkü, hidroksil, asit, amino vb. pek çok grup radikalik olarak büyüyen türleri pek etkilemezler.
- 2- Muhtelif monomerler arasında kolayca kopolimerizasyon olabilir. Özel şartlar pek gerektirmez, sıcaklık, çözücü ve ortamın şartları (sadece oksijeni uzaklaştırmak yeterlidir) kolayca ayarlanabilir.
- 3- Radikalik polimerizasyon saf monomer içinde, sulu süspansiyonda, emülsiyonda, dispersiyonda ve başka ortamlarda yapılabilir.

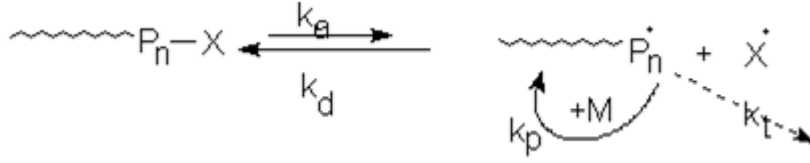
Bununla beraber iyonik proseslerle karşılaştırıldığında radikalik polimerizasyonu sınırlayan durumlar da vardır. Anyonik ve son zamanlarda katyonik

polimerizasyon, önceden iyi tahmin edilmiş molekül ağırlıklı ve düşük heterojenlik indisli polimer ve kopolimerlerin sentezine imkan sağlar. İyonik polimerizasyonların temel avantajı blok ve aş gibi düzende kopolimerlerin sentezlenebilmesidir. Bunlar mikrofaza ayrılabilirler ve termoplastik elastomerler, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, dağıtıcılar, yağlayıcılar, viskozite ayarlayıcılar, özel katkıları vb olarak kullanılabilirler. Bu maddeler bağıl olarak hızlı bir başlamadan sonra sadece zincir büyümesi ile yaşayan polimerizasyonla elde edilirler. Bunlarda transfer ve sonlanma tepkimeleri ihmal edilebilir. Ancak maalesef iyonik polimerizasyon çok az monomerle sınırlıdır. Ayrıca çok kuvvetli kurutma, çok düşük sıcaklık (örneğin -70°C) gibi etkin şartlar, iyi bir çözücü seçimi gereklidir. Diğer taraftan son zamanlara kadar iyi tanımlanmış polimer ve kopolimerleri radikal metotlarla hazırlamak mümkün değildi ve sadece iyonik yol kullanılabilirdi. Çünkü, radikal polimerizasyonda büyüyen radikaller arasındaki kaçınılmaz olarak sonlanmalar vardı. Geleneksel radikal sistemlerde sonlanmayı en aza indirmek için, radikallerin peroksit ve diazo gibi uygun başlatıcıların termal veya foto parçalanmayla yavaş ve sürekli oluşumları sağlanır. Bu yaklaşım kısmen tanımlanmış yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezine yardım etmesine rağmen blok kopolimer sentezine yardım etmez. Son zamanlarda, iyonik reaksiyonlardan daha az özel şartlar gerektiren fakat iyi tanımlanan polimerler veren teknikler geliştirme yönünde önemli istekler ve çabalar vardı. Bu amaçla radikalik polimerizasyon, kolay sağlanan reaksiyon şartları ve monomerlerin kolay polimerleşebilirliği açısından iyi bir seçimdir.

Radikalik polimerizasyonu kontrol etmek ve nicel başlamayı sağlamakla beraber büyüyen zinciri durduran tepkimenin katkısını baskı altına almak için çeşitli yaklaşımlar vardır. Bunların hepsi büyüyen serbest radikaller (k_p serbest radikal büyüme hız sabiti) ve ölü türler (yani aktivasyon, k_a , ve deaktivasyonu, k_d , dengelenen türler) arasında dinamik bir denge kurar. Yaşayan polimerizasyon kavramıyla doğal olarak örtüşmeyen kaçınılmaz sonlanmanın varlığından dolayı yaşayan radikal polimerizasyonundan ziyade bu tepkimenin, kontrollü radikal polimerizasyonu olarak sınıflanması tercih edilir: Radikal polimerizasyonun kontrolü için üç yaklaşımın başarılı olduğu görülür:

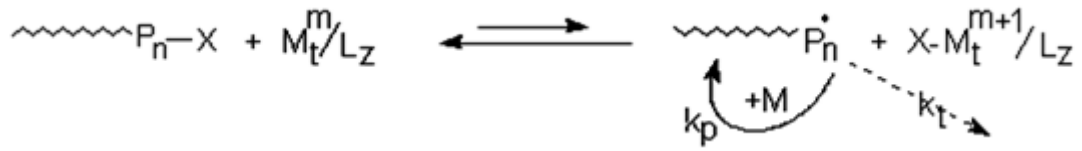
1- İlk yaklaşım, büyüyen bir radikal ve daha az reaktif bir radikali (pesistent veya kararlı serbest radikal) tersinir olarak sağlayan zayıf bir kovalent bağın termal homolitik ayrışmasını sağlamadır. Persistent radikallere pek çok örnek vardır fakat, en

başarılı olanlar nitroksitler, triazonil radikalleri, tritil gibi bazı hacimli organik radikaller ve organometalik türlerdir (Şekil 1.9.).



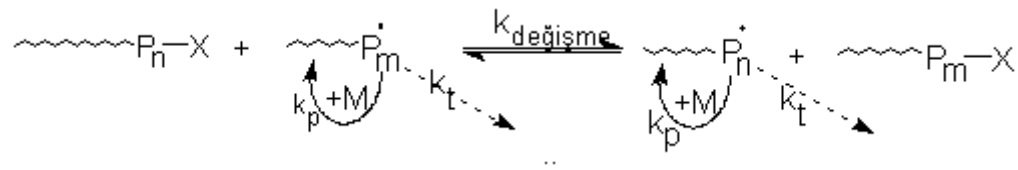
Şekil 1.9. Persistent radikaller (M : Monomer)

2- Diğer bir yaklaşım, bir redoks işlemi sırasında aktif olmayan türlerdeki kovalent bağın katalizlenmiş tersinir ayrışmasını esas alır. Polimerizasyonu kontrolde anahtar basamak, büyüyen zincir ve bir katalizör arasındaki atom (veya grup) transferidir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) adını alır (Şekil 1.10)..



Şekil 1.10. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (M : Monomer)

3- Üçüncü yaklaşım, çok düşük derişimlerde mevcut büyüyen radikaller ve aktif olmayan türler arasındaki termodinamik olarak nötral bir değişmeyi esas alır (Şekil 1.11).. Bu bozulmuş transfer olayını alkil iyodürler ve ayrıca doymamış metakrilat esterleri ve tiyoesterler yaparlar. Son ikisi katılma-ayrılma ile yürür.



Şekil 1.11. Termodinamik olarak nötral bir değişmeyle polimerizasyon (M : Monomer)

Başarılı bir ATRP olayı çeşitli gerekleri yerine getirmelidir:

1) Polimerizasyonun başlarında başlatıcı tükenmelidir ve dönüşen monomer derişiminin ortama konan başlatıcı derişimine oranı ile önceden belirlenen polimerizasyon dereceli polimere yol açan büyüyen zincirleri üretmelidir ($DP = \Delta[M]/[I]_0$).

2) Düşük heterojenlik indisli polimerlerin sentezi için bir aktivasyon basamağı boyunca katılan monomer moleküllerinin sayısı küçük olmalıdır.

3) Son olarak, yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler elde etmek ve blok kopolimer sentezine imkan sağlamak için zincir büyümesini durduran (transfer ve sonlanma) tepkimelerin ihmal edilebilir düzeyde olması gerekir.

1.3. Doğal Karbonhidrat Polimerler

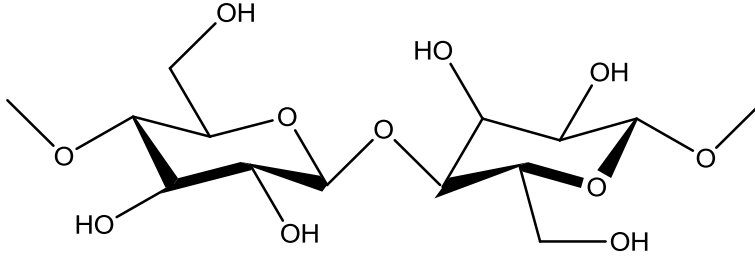
Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan bu polimerlere “biyopolimerler” denilir.

Doğada en çok kullanılan ve bulunan biyopolimerler polisakkaritlerdir. Polisakkaritler zincir uzunluklarına, anomerik konfigürasyonlarına, monosakkarit birimlerine ve D- ya da L-konfigürasyonunda olmalarına göre sınıflandırılırlar. Polisakkaritlerin fizikokimyasal özelliklerini zincir konformasyonu ve moleküller arası birleşme etkilemektedir. Polisakkaritlerin yapısındaki atomların düzeni, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerden etkilenmektedir [13].

1.3.1. Selüloz

Selüloz molekülleri, $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına “polimerizasyon derecesi” (DP) denir ve birbirlerine 1,4- β -glikozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden birisi diğerine göre 180 °C’lik bir dönüşle bağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır. Polimerler, tekrar eden monomerlerden oluşan zincir halindeki moleküllerdir. Moleküller bir arada bir takım çekim kuvvetleri sayesinde dururlar. Selüloz molekülündeki her glukoz birimi iki adet sekonder alkol grubundan ve bir adet primer alkol grubundan oluşan üç serbest hidroksil grubu taşır. Bu hidroksil grupları ikinci, üçüncü, ve altıncı karbon atomlarına bağlıdır. Selüloz molekülündeki alkol grupları; alkolat oluşumu, ester oluşumu ve yükseltgenme gibi tipik alkol reaksiyonları verirler. Bu gruplar selülozun su emicilik özelliğinden sorumludurlar. Her yüz veya daha fazla glukoz biriminde yaklaşık bir adet karboksil grubu vardır. Bu

gruplar selülozun iyonizasyon katsayısı yaklaşık 2×10^{-14} olan zayıf bir baz monobazik asit olarak hareket etmesine yetecek sayıda vardır. Selüloz birimlerinde reaksiyon verebilecek üç serbest hidroksil grubu vardır. Şekil 1.12.'de selülozdaki serbest hidroksil grupları gösterilmiştir [14].



Şekil 1.12. Selülozun kimyasal yapısı

1.3.2. Nişasta

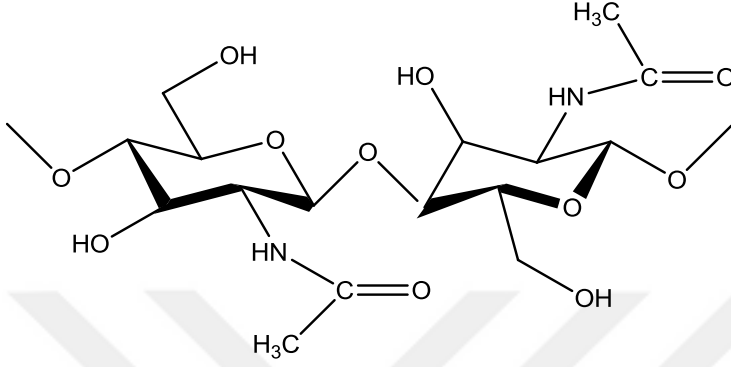
Nişasta, bitkiler tarafından sentezlenebilen ve doğada yaygın olarak bulunan bir maddedir. Başlıca kaynakları; buğday, patates, pirinç, mısır, tapiako, sago, kassava vb. bitkilerdir. Nişastanın endüstriyel olarak kağıt, yiyecek, tekstil, farmakoloji ve biyomateryal alanlarında çok geniş bir uygulama sahası vardır.

Nişastanın tanecik boyutları sentezlediği bitkisel kaynağa göre 0.5 ile 175 μm arasında değişmektedir. Ayrıca taneciklerin şekli de farklılık göstermektedir [15].

1.3.3. Kitin

Kitin kelimesi, Yunanca kökenli olup tırnak örtüsü anlamına gelen “chiton”’dan türemiştir. Kitin suda ve karada yaşayan (yengeç, karides, solucan, eklembacaklılar) canlıların ve mantarların yapısında bulunan doğal bir polisakkarittir. Doğa’da selülozdan sonra en çok bulunan polisakkarit kitindir. Yapısal olarak kitin selülozun türevlenmiş haline benzer. Selülozun C-2’deki hidroksil (OH) grubu yerine asetamid (NHCOCH_3) grubu gelmiştir. Kitinin kimyasal ismi poliasetilaminoglikoz’dur. Kimyasal formülü de $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5)_n$ şeklindedir. Molekül ağırlığı birim başına 203 gr/mol’dür. Dünya’da yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150000 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Kitin üretiminde en fazla kullanılan deniz kabuklusu karides, yengeç ve ıstakoz kabuklarıdır. Kitin; konsantre HCl, H_2SO_4 ve çok soğuk CH_3COOH çözeltisi içerisinde çözünür. Ancak su, seyreltik asit, alkali ve organik çözücülerde çözünemez.

Kitindeki amino gruplarının varlığı farklı biyolojik işlevsellikler sağlaması ve modifikasyon reaksiyonlarının yürütülmesi için oldukça yararlıdır. Bu yüzden kitinin birçok alanda selülozdan daha yüksek potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir. Kitin; biyolojik bozunabilirlik, biyolojik uyumluluk ve biyolojik aktiflik gibi özellikleri olan özel bir biyopolimerdir [16] (Şekil 1.13).

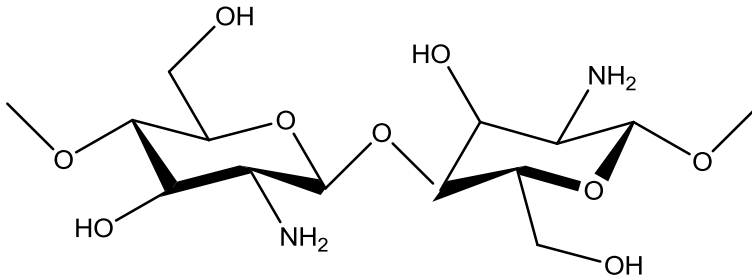


Şekil 1.13. Kitinin kimyasal yapısı

1.3.4. Kitosan

Doğal bir biyopolimer olan kitosan, özellikle son 50 yıldır araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini korumaktadır (Şekil 1.14.). Kitine göre birçok avantaja sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kâğıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur [17].

Doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilen bir biyopolimer olan kitosan, canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer biyopolimerlere göre üstün özellikler göstermesi nedeniyle birçok endüstri dalı için uygun bir maddedir [18,19].



Şekil 1.14. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir [20].

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve renk şeklinde sıralanabilmektedir.

Kitosanın metal adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmasının yanında malzeme özellikleri geliştirilip mühendislik ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılmıştır. Kontrollü ilaç salınımları [21,22], ilaç taşıyıcısı [23], enzimlerin geri kazanımları [24], bazı çalışmalarda biyokatalizlerin tutturulacağı bir destek olarak kullanımı için kimyasal olarak modifiye edilmiş gözenekli çapraz bağlı kitosan kürecikleri üretilmiştir. Üretilen bu kitosan küreciklerinin parçacık yarıçapı, gözeneklilik, gözenek dağılımı, ortalama gözenek yarıçapı, katı fazlardaki ligand derişimi, özgül yüzey alanı v.b. özellikleri adsorban etkinliğine etki eden özelliklerdir [25]. Ayrıca yapılan çalışmalarda kitosanın seçici geçirgen zar, kromatografi desteği, enzim immobilizasyon jeli gibi yeni bir sınıf fonksiyonel polimerik malzeme hazırlanmasında kullanılabileceğini göstermiştir [26].

Kitosan serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşıdığından, birçok organik reaksiyon (tosilleme, alkilleme, karboksilleme, sülfolama, schiff bazı, kuarterner tuz vs.) ile kolayca modifiye olmasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesi açısından oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Kopolimer yapısında kolaylıkla fiberlere, filmlere ve mikro kürelere dönüştürülebilir. Yapısındaki amin gruplarından dolayı asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Yine yapısındaki serbest amin grupları, kitosana katyonik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır [27].

Katyonik bir poliamin olan kitosanın moleküler ağırlığı, deasetilasyon derecesi ve viskozitesi önemli özellikleridir [28].

Molekül ağırlığı olarak çok geniş bir dağılım gösterir. Kitinin aksine, kitosan sulu asetik asitte çözünmektedir. Kitosan tuzları (kitosan glutamat, kitosan klorit) genellikle suda çözünebilir. Kitosanın çözünürlüğü deasetilasyon derecesine bağlıdır. Düşük deasetilasyon derecesine sahip kitosanın sadece pH 9'un üzerinde çözünebilir

olduğu, buna karşın yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosanın pH 6,5 ve altında çözünür olduğu, nötral ve alkali pH'larda çözünmediği bilinmektedir. Çözünürlük ortama çeşitli tuzların eklenmesi ile de değişir. İyonik kuvvetin artmasıyla çözünürlük azalır. Kitosan çözeltisinin viskozitesi sıcaklığa, derişimine ve deasetilasyon derecesine bağlı olarak değişir. Kitosanın elde edilmesinde kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat gibi mineraller ve proteinler, alkali ve asit muamelesi ile uzaklaştırılmaktadır. Elde edilen kitinin yüksek sıcaklıkta (120 °C de) %40 NaOH ile etkileştirilmesi sonucu deasetillenmiş kitosan elde edilir [29].

Kitin ve kitosan türevleri hem tek hücreli canlılarda hem de yüksek organizasyonlu ökaryot organizmalarda enzimatik olarak yıkıma uğrayabilmektedir. Mikroorganizmalardaki kitinaz ve kitozinaz enzimleri ile yüksek organizasyonlu canlılarda lizozomal enzimler, kitin ve kitosanı parçalarlar. Kitosanın lizozomal enzimlerin etkisi ile parçalanabilmesi, bu polimerin farmasötik alanda kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır [30].

Jayakumar ve arkadaşları, kitosan üzerine serbest radikal, radyasyon, enzimatik ve katyonik aşı kopolimerizasyonu gibi çeşitli yöntemler, aşılama yüzdesi ve aşılama verimliliği gibi aşılama parametrelerini etkileyen faktörler ve aşılınmış kitosanın özelliklerini incelemiş ve kitosanın gen dağıtım, hücre kültürü ve doku mühendisliği için bir destek malzemesi olarak iyi bir aday olduğu kanısına varmışlardır [31].

1.4. Kitosan İle İlgili Literatür Çalışmaları

Kitosanın birçok petrokimyasal olan ve olmayan monomerlerle bileşikleri hazırlanmış ve metal tutma özellikleri incelenmiştir. Biyopolimerlerin birçok alanda kullanımlarının yanı sıra atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır. Ağır metal iyonları genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevreyi kirletici unsurlardır. Bunların ortamdaki uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan reçine polistiren temelli sülfonik asit reçinesidir. Bu reçinelerin sodyum tuzu, evlerde ve endüstriyel su yumuşatma sistemlerinde demir, mangan, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların uzaklaştırılmasında kullanılır. Sülfonik asit reçinesi katyonların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, farklı metal katyonları için seçici değildir. Bu yüzden bu reçine,

metal iyonları içeren bir karışımdan seçici olarak bir metalin ayrılmasında kullanılamaz [32].

Biyopolimerler düşük derişimlerdeki (ppm veya ppb seviyesinde) ağır metallerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların bir grubudur. Bu adsorbanların seçiciliği ve verimliliği iyon değişim mekanizmalarına ve şelasyona bağlıdır [33].

Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir [34].

Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukoaminde yer alan amino grubu, III. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir;

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilik özelliği vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.
- Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir [35].

Bazı çalışmalarda kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği bildirilmiştir [36].

Huang ve arkadaşları, pH-duyarlı poli(metakrilik asit) (PMAA) çapraz bağlı kitosan (CCS) mikroküreler geliştirerek sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırmayı başarmış ve adsorpsiyon kapasitesinin, beş döngü tekrarı ile hemen hemen hiç değişmeden kaldığını gözlemlemişler. Batch adsorpsiyon sonuçları, pH 5 değerinin üzerinde gözlenen optimal uzaklaştırmayla PMAA ile aşılannmış CCS mikroküreleri tarafından kadmiyum adsorpsiyonu üzerinde çözelti pH değerlerinin önemli bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlar. pH 5 te PMAA ile aşılannmış kitosan

mikroküreler üzerinde Langmuir izotermiyle türetilen Cd(II)'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1.3 mmol/g bulunmuştur [37].

Heidari ve arkadaşları, Kitosan-Metakrilamit(MAA) nanoparçacıkları (CS-MAA) hazırlayarak bu nanopartiküllerin fiziko-kimyasal özellikleri Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) kullanılarak incelenmiştir. Çözelti pH'ının, başlangıç metal konsantrasyonunun, temas süresinin ve adsorbanın adsorpsiyon prosesi üzerindeki dozajının etkilerini incelemişler. Langmuir izotermiyle elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonları için 11.30, 1.84 ve 0.87 mg/g olarak bulunmuştur [38].

Shen ve arkadaşları, gözenekli cam boncuklar üzerinde desteklenen kitosan hazırlayarak, bunun saf kitosan topraklarından farklı olarak çeşitli türlerde ağır metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri ve kapasiteleri belirlenmiş, hazırlanan adsorban hızlı kinetik, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve iyi rejenerasyon performansı gösterdiği için kitosanla desteklenen gözenekli cam boncuklar, yüksek mekanik mukavemete, geniş bir yüzey alanına ve suda belirgin bir şişmeye neden olmakta ve gelecekte pratik kullanım için olanaklar sunacağını belirtmişler. Gözenekli cam boncuklar üzerinde desteklenen kitosan, sırasıyla Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ ve Cd^{2+} için 2.47, 7.27, 8.84, 5.15 ve 4.29 mmol/g varan kapasiteye sahip ağır metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kabiliyeti göstermiştir [39].

Sing ve arkadaşları, kitosan-g-poli(metilmetakrilat) (Ch-g-PMMA) mikrodalga ile aşılıyarak sentezlemiş ve mikrodalgada sentezlenen bu aşı kopolimerinin, sulu çözelti içindeki Zn^{2+} iyonları için verimli adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu bulunmuş, pH ve Zn^{2+} konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir [40].

Muna ve arkadaşları, kitosan (CS) üzerine 2-hidroksietilakrilat (HEA) aşılı polimerizasyonunu, sulu bir çözelti içinde gerçekleştirmiştir. Başlatıcı, HEA konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve graft-polimerizasyon süresinin etkileri, aşılama yüzdesi ve aşılama verimliliği gibi aşılama parametrelerini belirlemeye çalışmışlar. Kitosan-HEA, geniş bir pH aralığında çözünürken, modifiye olmayan kitosanın, sadece dar bir pH aralığında suda çözündüğünü görmüşlerdir [41].

Lv ve arkadaşları, akrilonitril (AN) ile kitosanın aşı kopolimerini sentezleyerek, reaksiyonu etkileyen faktörler ayrıntılı olarak incelemiş, konsantre nitrik asit çözeltisi ve NaSCN çözeltisinin aşıkopolimeri için iyi çözücü olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu kopolimerinin film oluşturma özelliğine sahip olduğu görülmüş ve aşı kopolimerinin bir çeşit fonksiyonel katkı maddesi olarak akrilik elyafların üretilmesi için umut verici olduğunu ileri sürmüşlerdir [42].

Lavanya ve arkadaşları, kitosan ile maleik anhidrit ve metakrilik asit monomerleri kullanarak kitosan-g-maleik anhidrit-g-metakrilik asit kopolimerini sentezlemiş ve aşı kopolimerinin oluşumunu FTIR analizi ve XRD yöntemleri kullanarak kanıtlamışlar. Hazırlanan aşı kopolimeri, sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılması ve elde edilmesi için kullanıldı ve optimum adsorpsiyon parametreleri, çeşitli pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu altında değerlendirildi. Kitosan-g-maleikanhidrit-g-metakrilik asit kopolimerinin, ağır metallerin bakırın ve kurşunun sulu çözeltiden ayrılmasında çok verimli olduğu elde ettikleri sonuçlardan gözlemlenmiştir [43].

Zhuang ve arkadaşları, uranyumu sulu çözeltiden uzaklaştırmak için daha temiz ve çevre dostu bir adsorpsiyon malzemesi olan kitosan kullanmışlar. Manyetik amidoksim fonksiyonelleştirilmiş kitosan boncukları sentezlenerek, karakterize edilmiş ve uranyumun adsorpsiyonu için uygulamışlar. 117.65 mg/g lik adsorpsiyon kapasitesi, esas olarak amidoksim gruplarının koordinasyon yeteneğinden dolayı, pH 6'da elde edilmiş ve 21.7 emu/g lık bir Ms ile manyetik adsorbanlar, manyetik alanla sulu çözeltiden hızlı bir şekilde ayırabilmişler [44].

Sutirman ve arkadaşları, bu çalışmalarında tek metal iyon çözeltilerinden çapraz bağlanmış kitosan boncuklarının aşılı poli (metakrilamid) (Kitosan-g-PMAM) ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılma davranışlarını araştırmış ve modifiye kitosanın, metal iyonlarının uzaklaştırılması için ümit vaat eden bir adsorban olduğu kanıtına varmışlar. Yapılan deneyler, çözeltinin pH'nın adsorpsiyonda önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Cu(II) ve Cd(II) 'nin adsorpsiyonunun sırasıyla pH 4 ve pH 5'te optimum olduğu bulunmuş ve Langmuir denklemine göre Cu(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 140.9 mg/g ve 178.6 mg/g olarak bulunmuştur [45].

Sutirman ve arkadaşları, çapraz bağlanmış kitosan taneciklerini N-vinil-2-pirolidon (NVP) ile aşılıyarak sıcaklık, reaksiyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve

monomer konsantrasyonu gibi aşı kopolimerizasyonu üzerindeki önemli değişkenler optimize edilmiş ve sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmışlar. Elde etikleri sonuçlarda, bakır iyonlarının tanecikler üzerine adsorpsiyonunun, maksimum kapasitesi (q_{max}) 122 mg/g olan Langmuir modeli ile iyi bir şekilde uyumlu olduğunu görmüşlerdir [46].

Kyzas ve arkadaşları, Süksinik anhidridin (SUC) kitosan (CS) ile aşılamış ve hem tek bileşenli hem de ikili çözeltilerde bir bazik boyanın (CR olarak adlandırılan Remarcyl Red TGL) ve bir ağır metalin (Zn) adsorpsiyon mekanizmasını araştırmışlar. Bu çalışmada simüle edilmiş atık sulardan Zn ve CR'nin eşzamanlı olarak uzaklaştırılması için çoklu adsorban olarak test edilmiş ve bu adsorbanın yeniden kullanılması bir dizi 40 döngü sıralı adsorpsiyon ve desorpsiyon modülleri ile kanıtlamışlar [47].

Samuel ve arkadaşları, kitosan aşılanmış grafen oksit (CS-GO) nanokompozit malzemeyi ultrasonik ısınlama tekniği ile hazırlayarak, Cr (VI) 'nın CS-GO nanokompozit üzerinde başarılı adsorpsiyon kapasitesinde minimum kayıp ile 10 adede kadar geri dönüştürülebilirliğini kanıtlamışlar. pH 2 de, 104.16 mg/g lık adsorpsiyon kapasitesi, yaklaşık 7 saatlik temas süresinde elde etmişler [48].

Tarım, yaptığı tez çalışmasında kitosanı ve modifiye kitosanları sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanmıştır. Modifiye kitosanlar, kitosan-HEMA ve kitosan-kil, krom konsantrasyondaki performansları karşılaştırmış. Modifiye kitosanlar ve modifiye edilmemiş kitosana ait adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç krom iyonu konsantrasyonları, sıcaklık, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkilerini karşılaştırmıştır [49].

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli hacimlerde üç veya dört ağızlı rodajlı reaksiyon balonları, normal ve vakum destilasyon düzeneği, geri soğutucu, damlatma hunisi, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, deney tüpü, baget, pipet.
- Polimerizasyon için; termostatlý yağ banyosu, özel tüp ve balonlar.
- IR spektrumları için; MATTSON 1000 FT-IR Spektrometre (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.
- Element analizleri için; LECO-932 Microelemental Analiz Cihazı (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.
- Tutulan metal miktarının tespiti için; ATI UNICAM 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Tartımlar için Elektronik Terazi: Chyo J.L. 180 model.
- Kurutma işlemi için; Elektro-Mag M 50 model Etüv kullanıldı.
- Karıştırma için (Jubbo ET 401) marka magnetik karıştırıcı kullanıldı.
- Çözücüleri uzaklaştırmak için evaporatör.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaktifler : Kristal kitosan sırasıyla; seyreltik NaOH, su, seyreltik CH₃COOH, su, deiyonize su, metanol ve asetonda yıkanarak kurutuldu. Potasyumtersiyerbütoksit, klorasetilklorür, 2,2'-bipiridin olduğu gibi kullanıldı.

Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler : Akrilamit, Metakrilamit, Diasetonakrilamit olduğu gibi kullanıldı.

Çözücüler : Çöktürme ve yıkama işleminde kullanılan asetonitril, N,N-dimetilformamit (DMF), kloroform, su + etanol + HCl karışımı, deiyonize su, aseton ve dietileter çözücüleri olduğu gibi kullanıldı.

Metal iyonu sağlamak için Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Cd(CH₃COO)₂·2H₂O metal tuzları kullanıldı.

IR çekiminde tüm katı maddeler için KBr olduğu gibi kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Aldrich veya Fluka markadır.

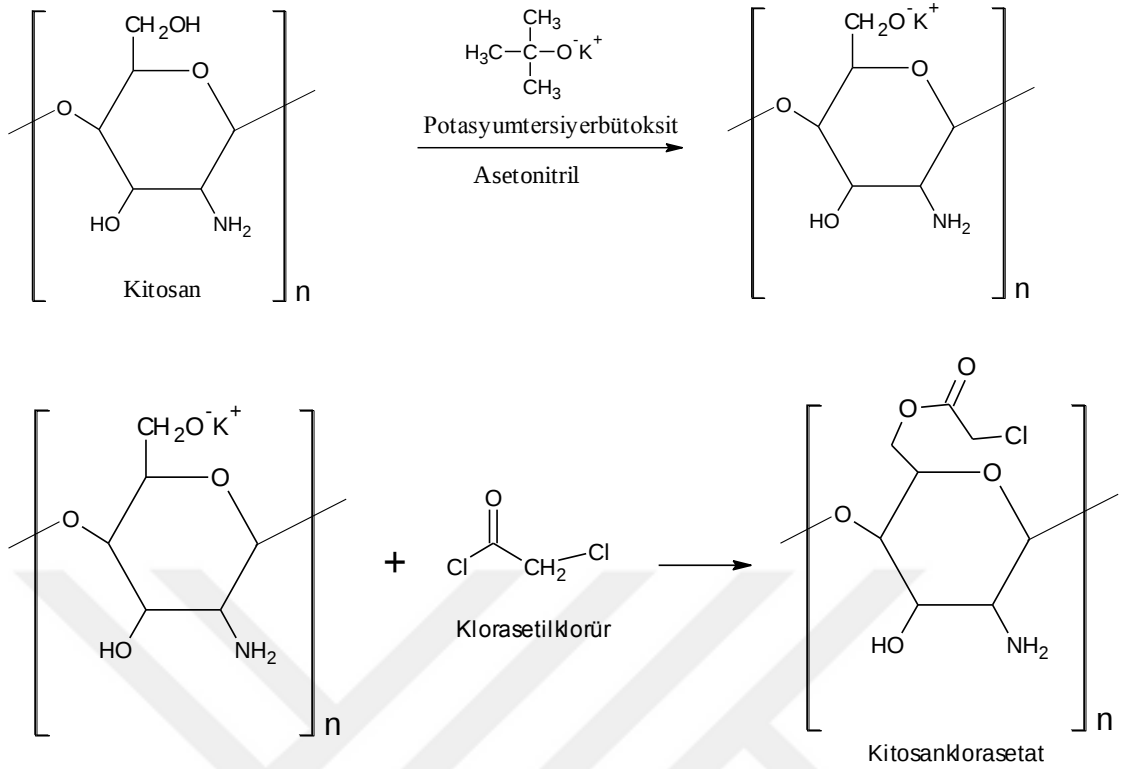
2.3. Aşı Kopolimerlerin Hazırlanması

Çalışmanın tamamı Kimya bölümü fizikokimya laboratuvarında gerçekleştirildi. Kontrollü radikalik polimerizasyon çeşitlerinden olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) için başlatıcı haline getirilecek kitosan, adı geçen polimerizasyon şartlarında akrilamit (AA), metakrilamit (MAM) ve diasetonakrilamit (DAAM) monomerleri ile aşılansak kitosan'ın aşk kopolimerleri elde edildi. Elde edilen aşk kopolimerleri karakterize edebilmek için FTIR, Elemental Analiz aletleri kullanıldı.

2.4. Kristal Kitosanın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yoluyla Aşılansması

2.4.1. Kitosanklorasetat Başlatıcısının Sentezi

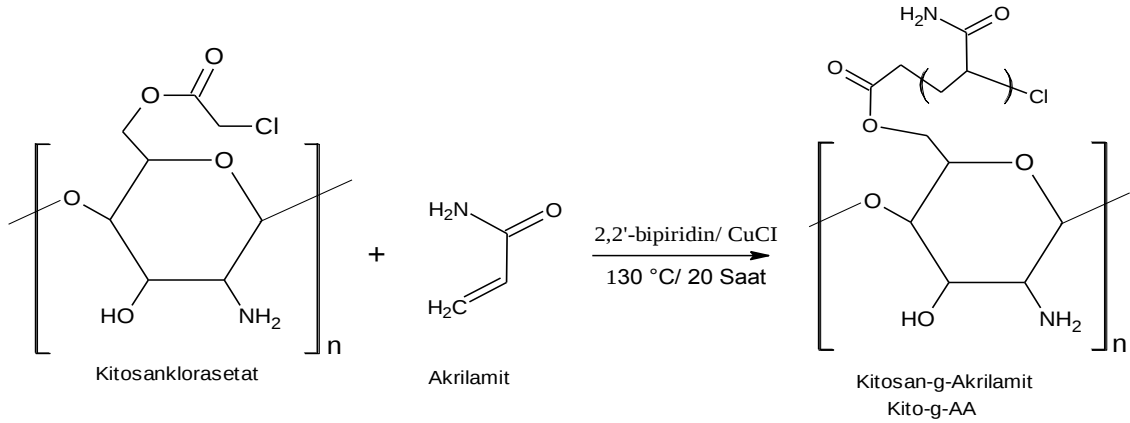
4,06 gr kristal kitosan alınarak reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 50 mL asetonitril eklenerek bir gece reaksiyon balonunda bekletildi. Şişen kitosan üzerine 50 mL asetonitril'de çözünmüş 0,07 mol potasyumtersiyerbütoksit ilave edildi. Reaksiyon sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında 4 saat sürdürüldü (Şekil 2.1). Sonra damlatma hunisinde, 50 mL asetonitril'de çözünmüş 0,20 mol klorasetilklorür oda sıcaklığında sürekli karıştırılan reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon, 12 saat geri soğutucu altında kaynatılarak tamamlandı. Karışım soğutulup süzöldü ve ayrılan çökelek sırasıyla; su, etanol, aseton ve dietileter'de yıkandı ve etüvde kurutuldu.



Şekil 2.1. Kitosanklorasetat başlatıcısının sentezi

2.4.2. Kitosan-g-Akrilamit (Kito-g-AA) Aşı Kopolimerinin Sentezlenmesi

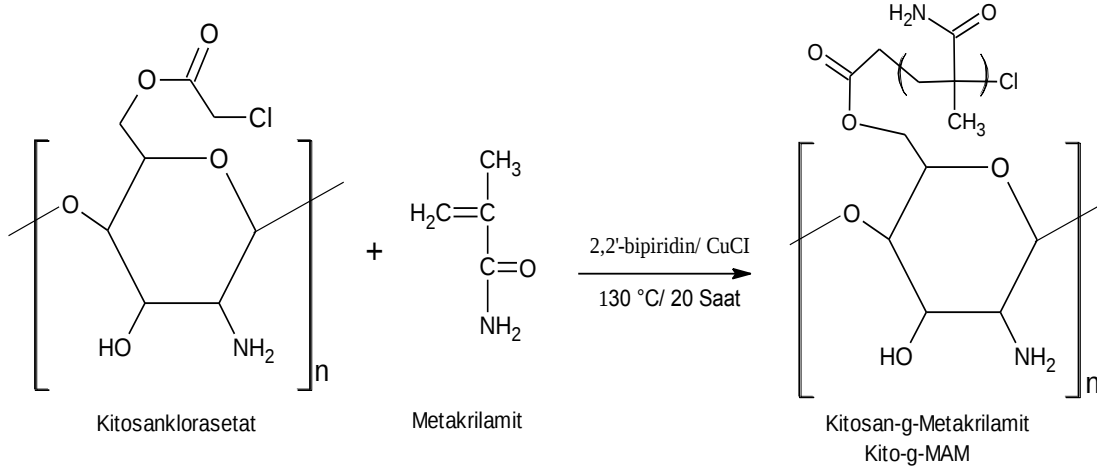
Polimer tüpüne istenen miktarda CuCl ve 2,2'-bipiridin konuldu. Bunların üzerine 15 mL N,N-dimetilformamit (DMF) eklenerek kompleks oluşturuldu ve bu kompleks argon gazı altında (degaz) yaklaşık 2-3 dakika karıştırıldı (Şekil 2.2). Daha sonra polimer tüpüne kitosanklorasetat ve bir miktar DMF eklenerek tekrar bir süre argon gazı altında karıştırıldı. Son olarak yeteri kadar DMF'de çözülen akrilamit polimer tüpüne ilave edildi ve son kez argon gazı altında yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Degaz işleminden hemen sonra polimer tüpünün kapağı yağlanarak kapatıldı, çevresindeki çıkıntılar lastik ya da teflon bant ile sarılarak sıcaklığı daha önceden termometre ile 130 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna spor vasıtasıyla daldırıldı ve 20 saat sürekli karıştırılarak aşılama işlemi tamamlandı. Aşı polimerizasyonundaki madde miktarları; kitosanklorasetat (mol olarak Cl içeriği esas alındı), CuCl, 2,2'-bipiridin ve monomer için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alındı. Karışım soğutulup süzöldükten sonra çökelek sırasıyla; DMF, asetonitril, kloroform, su + etanol + HCl karışımı, su, aseton ve dietileter'de yıkanıp etüvde kurutuldu.



Şekil 2.2. Kitosan-g-akrilamit (Kito-g-AA) aşısı kopolimerinin sentezi

2.4.3. Kitosan-g-Metakrilamit (Kito-g-MAM) Aşısı Kopolimerinin Sentezlenmesi

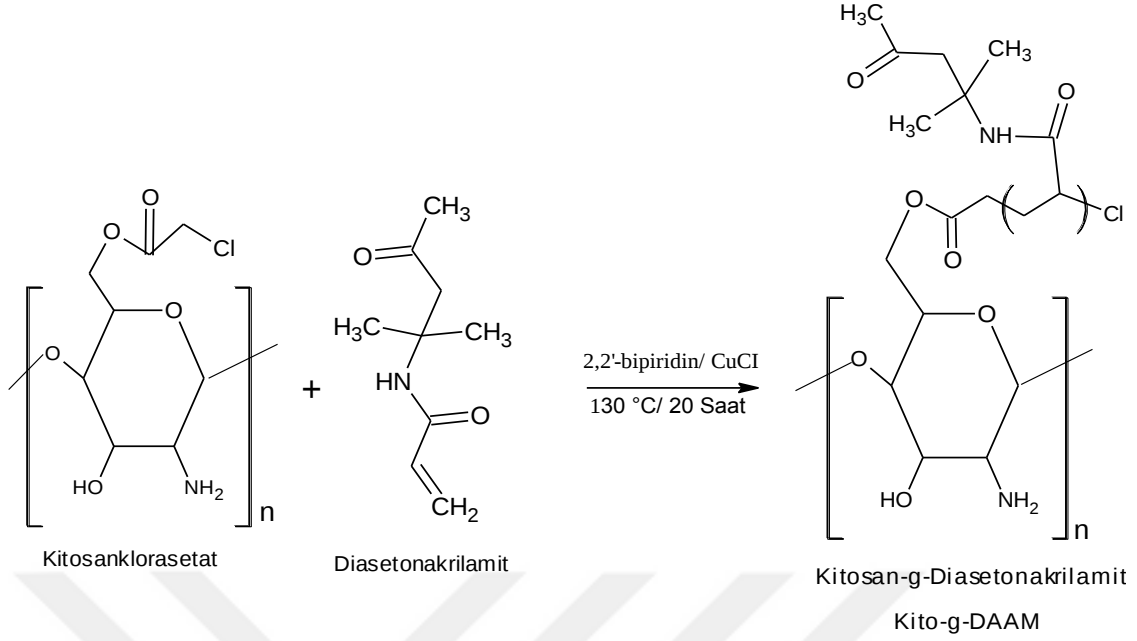
Polimer tüpüne istenen miktarda CuCl ve 2,2'-bipiridin konuldu. Bunların üzerine 15 mL N,N-dimetilformamit (DMF) eklenerek kompleks oluşturuldu ve bu kompleks argon gazı altında (degaz) yaklaşık 2-3 dakika karıştırıldı (Şekil 2.3). Daha sonra polimer tüpüne kitosanklorasetat ve bir miktar DMF eklenerek tekrar bir süre argon gazı altında karıştırıldı. Son olarak yeteri kadar DMF'de çözülen metakrilamit polimer tüpüne ilave edildi ve son kez argon gazı altında yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Degaz işleminden hemen sonra polimer tüpünün kapağı yağlanarak kapatıldı, çevresindeki çıkıntılar lastik ya da teflon bant ile sarılarak sıcaklığı daha önceden termometre ile 130 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna spor vasıtasıyla daldırıldı ve 20 saat sürekli karıştırılarak aşılama işlemi tamamlandı. Aşısı polimerizasyonundaki madde miktarları; kitosanklorasetat (mol olarak Cl içeriği esas alındı), CuCl, 2,2'-bipiridin ve monomer için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alındı. Karışım soğutulup süzöldükten sonra çökelek sırasıyla; DMF, asetonitril, kloroform, su + etanol + HCl karışımı, su, aseton ve dietileter'de yıkanıp etüvde kurutuldu.



Şekil 2.3. Kitosan-g-metakrilamit (Kito-g-MAM) aşısı kopolimerinin sentezi

2.4.4. Kitosan-g-Diasetonakrilamit (Kito-g-DAAM) Aşısı Kopolimerinin Sentezlenmesi

Polimer tüpüne istenen miktarda CuCl ve 2,2'-bipiridin konuldu. Bunların üzerine 15 mL N,N-dimetilformamit (DMF) eklenerek kompleks oluşturuldu ve bu kompleks argon gazı altında (degaz) yaklaşık 2-3 dakika karıştırıldı (Şekil 2.4). Daha sonra polimer tüpüne kitosanklorasetat ve bir miktar DMF eklenerek tekrar bir süre argon gazı altında karıştırıldı. Son olarak yeteri kadar DMF'de çözülen diasetonakrilamit polimer tüpüne ilave edildi ve son kez argon gazı altında yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Degaz işleminden hemen sonra polimer tüpünün kapağı yağlanarak kapatıldı, çevresindeki çıkıntılar lastik ya da teflon bant ile sarılarak sıcaklığı daha önceden termometre ile 130 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna spor vasıtasıyla daldırıldı ve 20 saat sürekli karıştırılarak aşılama işlemi tamamlandı. Aşısı polimerizasyonundaki madde miktarları; kitosanklorasetat (mol olarak Cl içeriği esas alındı), CuCl, 2,2'-bipiridin ve monomer için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alındı. Karışım soğutulup süzöldükten sonra çökelek sırasıyla; DMF, asetonitril, kloroform, su + etanol + HCl karışımı, su, aseton ve dietileter'de yıkanıp etüvde kurutuldu.



Şekil 2.4. Kitosan-g-diasetonakrilamit (Kito-g-DAAM) aşırı kopolimerinin sentezi

2.5. Aşı Kopolimerlerinin Metal Tutması

Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının 500 ppm'lik stok sulu çözeltileri, bu iyonların asetat tuzlarından hazırlandı.

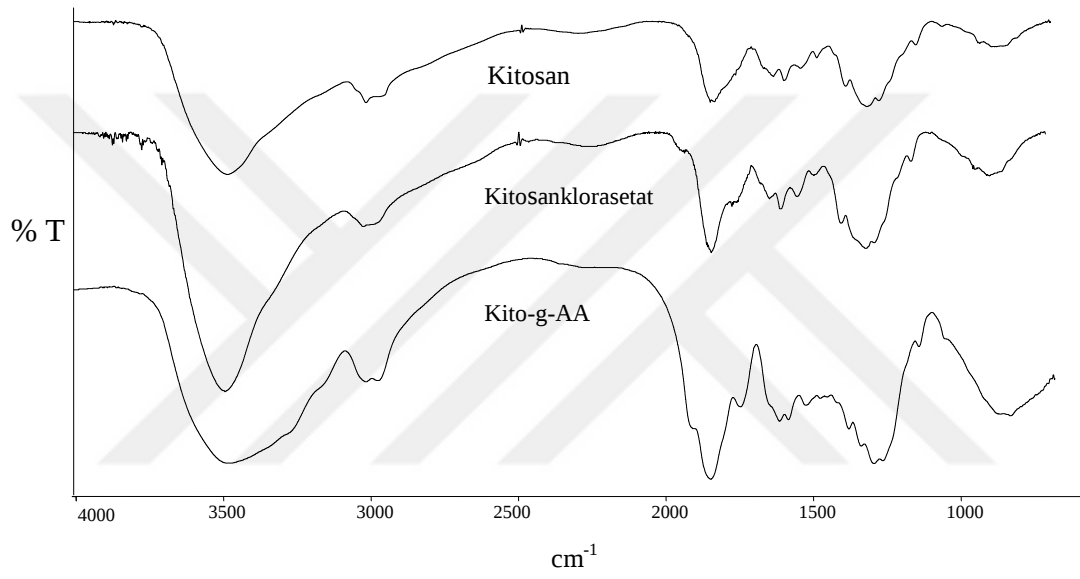
100 mg aşırı kopolimeri, 5 mL 500 ppm'lik stok çözelti, ortamın pH'ını 6,2'de sabit tutmak için CH_3COOH / CH_3COONa tampon çözeltisinden 10 mL ve 35 mL saf su ilavesiyle hazırlanan 50 ppm 50 mL metal iyonu çözeltisi erlene konularak ağzı kapatıldı. Çözelti oda sıcaklığında, sürekli karıştırılarak 24 saat bekletildi. Polimerler, çözeltiden süzülerek ayrıldı ve metal çözeltisi saf suyla seyreltilerek atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla metal iyonu konsantrasyonu tespit edildi. Bunun için değişik konsantrasyonlarda hazırlanan metal çözeltilerinin kalibrasyon eğrileri kullanıldı.

3. BULGULAR

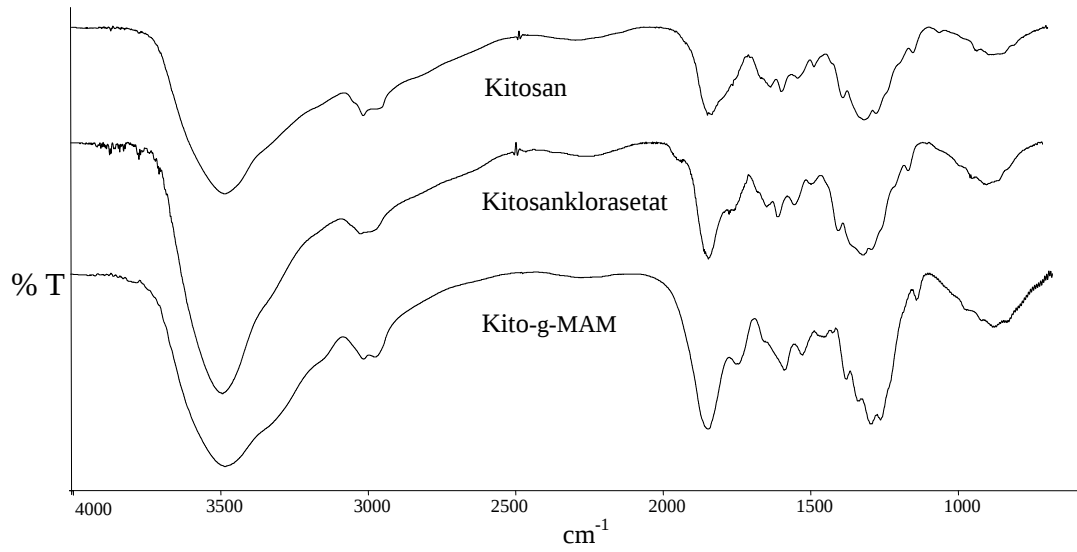
3.1. Aşı Kopolimerlerinin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler

3.1.1. IR spektrum değerlendirilmesi

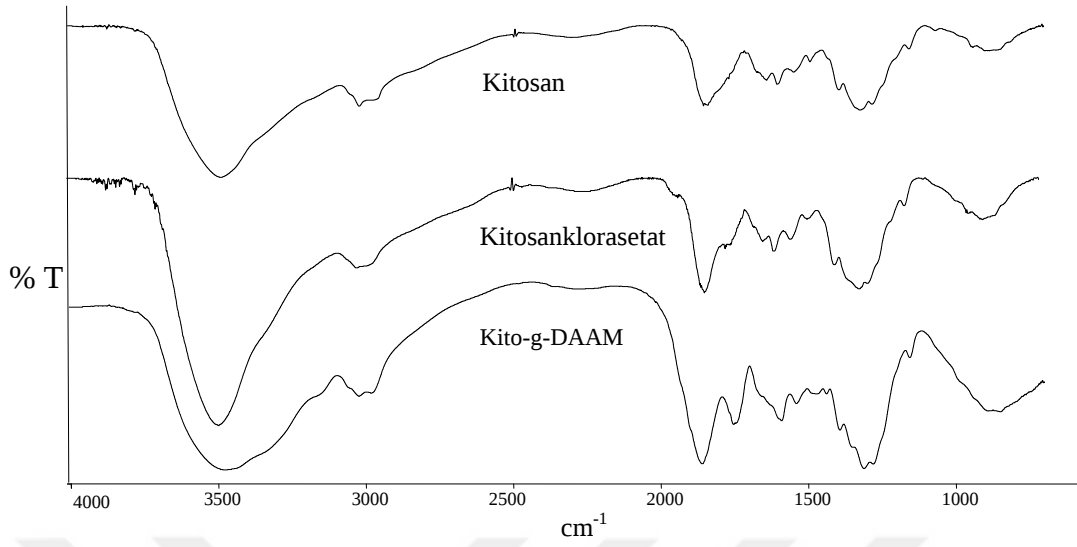
Kitosan (Kito-OH), Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.1.-3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-AA IR spektrumları

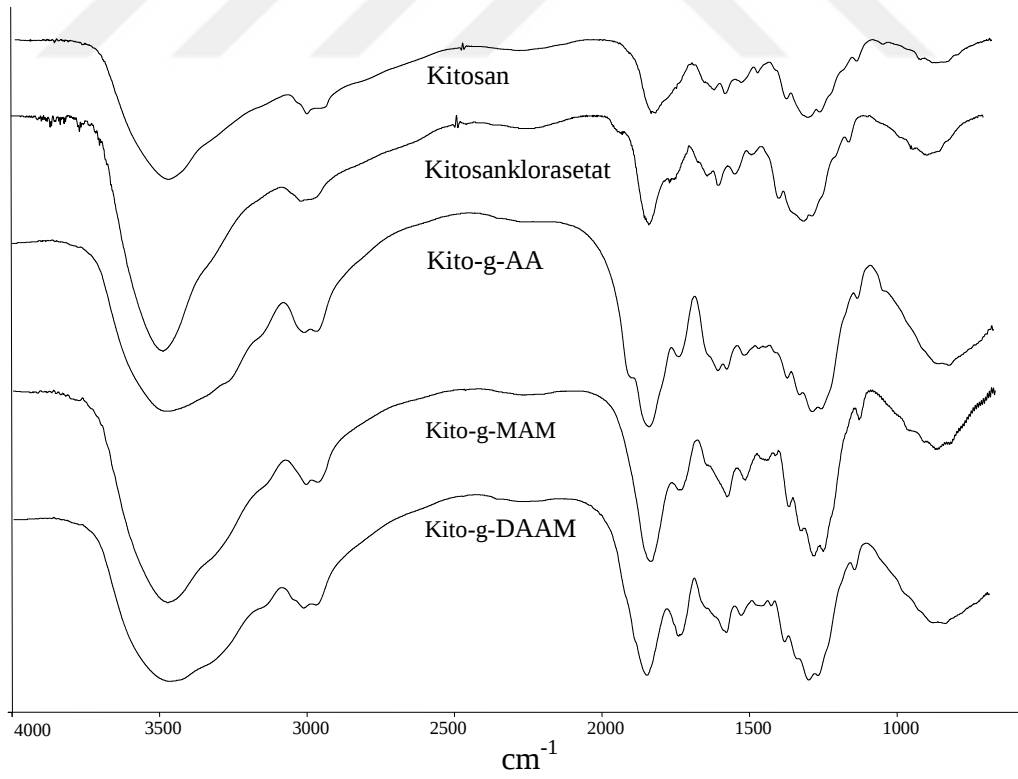


Şekil 3.2. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-MAM IR spektrumları



Şekil 3.3. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve Kito-g-DAAM IR spektrumları

Kitosan (Kito-OH), Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.4.'de ve değerlendirmeleri Tablo 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.4. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları

Tablo 3.1. Kito-OH, Kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin IR değeriendirilmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Kitosan	3500-3200 1255	O-H gerilmesi, N-H gerilmesi C-O-C gerilmesi
Kitosanklorasetat	1745 795	Ester C=O gerilmesi C-Cl gerilmesi
Kito-g-AA	1725 1628	Ester C=O gerilmesi Amit C=O gerilmesi
Kito-g-MAM	1720 1650	Ester C=O gerilmesi Amit C=O gerilmesi
Kito-g-DAAM	1720 1660	Ester C=O gerilmesi Amit C=O gerilmesi

3.1.2. Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 3.2’de verilen polimerlerin elementel analiz sonuçlarına göre aşağıdaki formüller yardımıyla, kitosandaki -CH₂OH gruplarının klorasetilklorür ile süstitüsüyonu yani kitosanın mol olarak yüzde süstitüsüyonu (y), kitosanın her bir aşı kopolimerindeki monomerlerinin, ağırlık fraksiyonu (x) ile kitosanklorasetat birimine oranı (n) hesaplandı (eşitlik 1).

$$Y = \frac{A - B}{C - D} \times 100 \quad (1)$$

Y = Kitosanın ağırlıkça yüzde süstitüsüyonu

A = Kitosanklorasetatın deneysel karbon yüzdesi

B = Kitosanın deneysel karbon yüzdesi

C = % 100 süstitüsyon gerçekteştiğinde Kitosanklorasetatın teorik karbon yüzdesi

D = Kitosandaki teorik karbon yüzdesi

Kitosanklorasetatın teorik karbon yüzdesi 40,42 ve kitosandaki teorik karbon yüzdesi 44,72 olarak bulunmuştur.

$$Y = \frac{41,11 - 42,16}{40,42 - 44,74} \times 100$$

$$Y = 24,42$$

Kitosanın ağırlıkça yüzde süstitüsüyonu 24.42 olarak hesaplandıktan sonra molca yüzde süstitüsüyon (y) eşitlik 2'den yararlanılarak hesaplandı.

$$y = \frac{Y/237,5}{Y/237,5 + (100 - Y)/161} \times 100 \quad (2)$$

161 = Kitosanda tekrar eden birim ağırlığı

237,5 = % 100 süstitüsüyon gerçekleştiğinde Kitosanklorasetatın birim ağırlığı formülü kullanılarak

$$y = \frac{24,42 / 237,5}{\frac{24,42}{237,5} + \frac{(100 - 24,42)}{161}} \times 100$$

$$y = 17,98$$

Kitosanın mol olarak yüzde süstitüsüyonu 17.98 bulundu.

Kitosanın herbirindeki monomerlerinin ağırlık fraksiyonu (x) olmak üzere eşitlik 3 kullanılarak aşı kopolimerlerinin deneysel karbon yüzdeleri hesaplandı.şılanmış

$$E = (1 - x)A + F..x \quad (3)$$

E = Aşı kopolimerlerinin deneysel karbon yüzdesi

F = Monomerlerinin teorik karbon yüzdesi

Aşı kopolimerlerinde monomer biriminin kito-aşı kopolimer birimine oranı (n) eşitlik 4 yardımıyla hesaplandı.

$$n = \frac{x / M_m}{(1 - x) / M_{ort}} / y \quad (4)$$

$$M_{ort} = y.237,5 + (1 - y).161$$

M_m = Amit monomerinin moleköl ağırlığı

Yukarıdaki denklemler kullanılarak Kito-g-AA için x ve n değerleri örnek olarak hesaplanmıştır.

x değeri ;

$$E = (1-x)A + Fx$$

$$E = A - Ax + Fx$$

$$E - A = (F - A)x$$

$$x = \frac{E - A}{F - A}$$

$$x = \frac{45,23 - 41,11}{50,70 - 41,11}$$

$$x = 0,43$$

n değeri ;

$$M_{ort} = y \cdot 237,5 + (1-y)161$$

$$M_{ort} = 17,98 \times 237,5 + (1-17,98) \cdot 161$$

$$M_{ort} = 1536,47$$

Akrilamit için M_m (Molekül ağırlığı) değeri 71,077 g/mol.

$$n = \frac{\frac{x}{M_m}}{\frac{(1-x)}{M_{ort}}} / y$$

$$n = \frac{\frac{x}{M_m} \times \frac{M_{ort}}{(1-x)}}{y}$$

$$n = \frac{\frac{0,43}{71,07} \times \frac{1536,47}{(1-0,43)}}{17,98}$$

$$n = 0,91$$

Kito-g-AA'ya ait (x) ve (n) değerleri için yukarıda yapılan işlemler Kito-g-MAM ve Kito-g-DAAM içinde yapılarak bulunan sonuçlar Tablo 3.2. de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi

Polimer	Elementel Analiz		Monomerlerin Ağırlık Fraksiyonu (x)	Monomer Birimi / kitosanklorasetat birimi (n)
	%C	%H		
Kitosan	42,16	6,68	-	-
Kitosanklorasetat	41,11	6,32	-	-
Kito-g-AA	45,23	6,80	0.43	0.91
Kito-g-MAM	47,26	6,95	0.40	0.67
Kito-g-DAAM	47,49	7,17	0.28	0.20

3.1.3. Aşı Kopolimerlerinin Metal Tutma Miktarının Belirlenmesi

Belli miktarlarda metal iyonu içeren standart çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerine karşı metal konsantrasyonu grafiğe geçirilmesiyle doğru denklemleri elde edildi. Deneyde kullanılan stok çözeltilerin, deney sonunda belli seyreltmeler sonucu okunan absorbans değerleri,doğru denkleminde yerine konularak çözeltinin deney sonunda metal iyonu miktarı bulundu. Aşağıdaki formüller yardımıyla polimerlerin tuttuğu metal iyonu miktarı (mg) ile yüzdesi (%) belirlendi ve Tablo 3.3.'de gösterildi.

Polimerin Tuttuğu Metal İyonu Miktarı (mg) = $m_i - m_s$

Polimerlerin tuttuğu metal iyon yüzdesi (%) eşitlik 5'den hesaplandı.

$$\text{Polimerin Tuttuğu Metal İyonu Yüzdesi (\%)} = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

m_i = Başlangıçta çözeltide bulunan metal iyonu miktarı,

m_s = Deney sonunda çözeltide kalan metal iyonu miktarı.

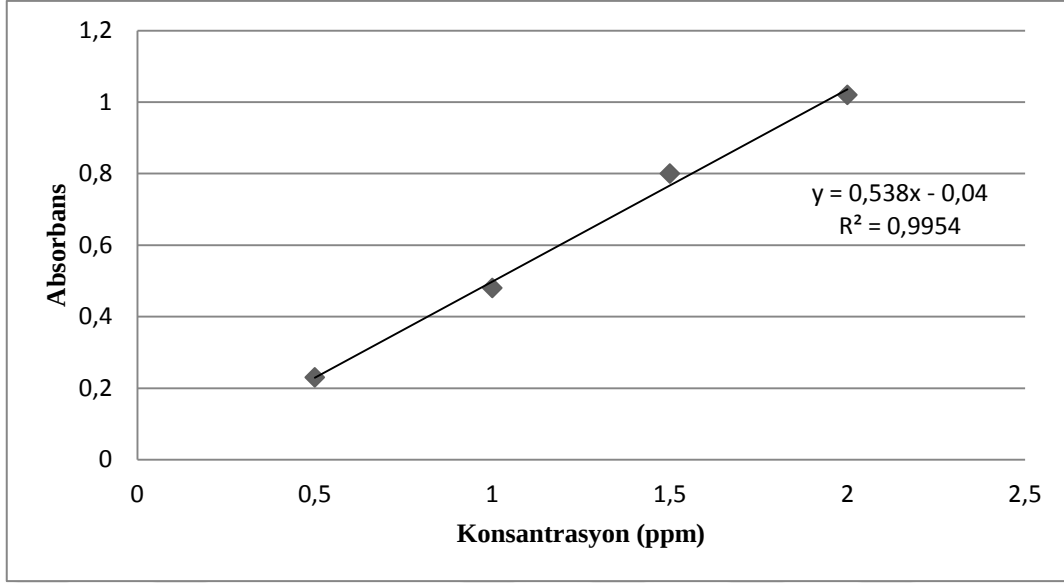
Kito-g-AA aşı kopolimerinin Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarını tutma miktarı ve yüzdelерinin hesabı örnek olarak şöyle yapıldı:

Cu^{2+} metal iyonu tutma miktarı ve yüzdesinin belirlenmesi için;

Cu^{2+} metal iyonu içeren çözeltiden 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm ve 2 ppm 50 mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları okunup konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçilerek, Cu^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi ve doğru denklemi elde edildi. Hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları değerleri Tablo 3.3.'de, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5.'de gösterildi.

Tablo 3.3. Cu^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorbans değerleri

Konsantrasyon (ppm)	0.5	1	1.5	2
Absorbans	0.23	0.48	0.80	1.02



Şekil 3.5. Cu^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi

Belirtilen şartlarda Kito-g-AA aşı kopolimeriyle karıştırılan başlangıçta 50 ppm 50 mL'lik Cu^{2+} metal iyonu çözeltisinin, aşı kopolimerinden arındırıldıktan sonraki metal iyonu konsantrasyonunu bulmak için bu çözeltiden 1 mL alınıp 50 mL'ye seyreltilti. Seyreltik çözeltinin absorbans değeri AAS'de $31,8 \times 10^{-2}$ okundu.

Cu^{2+} metal iyonu için verilen kalibrasyon eğrisindeki doğru denklemi kullanılarak;

$$y = 0,538x - 0,04$$

$$31,8 \times 10^{-2} = 0,538x - 0,04$$

$$x = 0,665 \text{ \{1 mL'deki konsantrasyon (ppm)\}}$$

50 mL'deki konsantrasyon değerimiz ise,

$$0,665 \times 50 = 33,25 \text{ ppm bulundu.}$$

Başlangıçtaki 50 ppm 50 mL'lik Cu^{2+} metal iyonu çözeltisindeki Cu^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{50\text{mg}}{1\text{L}} = 2,5 \text{ mg } \text{Cu}^{2+} \text{ (m}_i\text{)}$$

Kito-g-AA aşı kopolimeri ile etkileşimi sonucunda 50 mL'lik çözeltide kalan Cu^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{33,25\text{ppm}}{1\text{L}} = 1,66 \text{ mg } \text{Cu}^{2+} (m_s)$$

$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu } \text{Cu}^{2+} \text{ metal iyonu miktarı (mg)} &= m_i - m_s \\ &= 2,5 - 1,66 \\ &= 0,84 \text{ mg} \end{aligned}$$

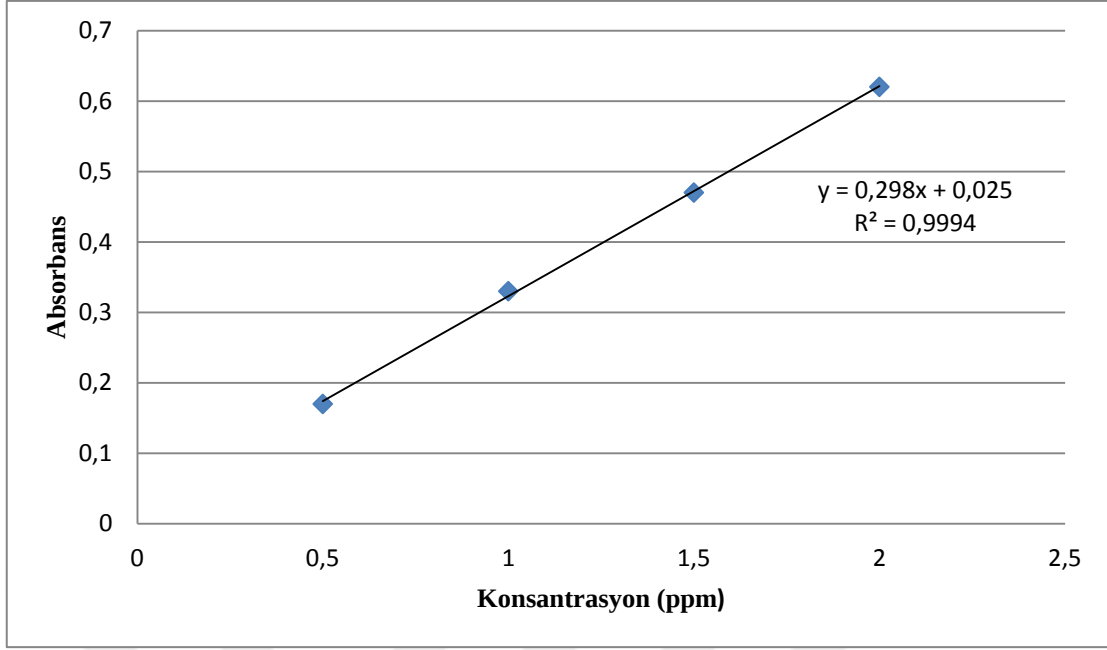
$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu } \text{Cu}^{2+} \text{ metal iyonu yüzdesi (\%)} &= \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \\ &= \frac{2,5 - 1,66}{2,5} \times 100 \\ &= \%33,6 \end{aligned}$$

Co^{2+} metal iyonu tutma miktarı ve yüzdesinin belirlenmesi için;

Co^{2+} metal iyonu içeren çözeltiden 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm ve 2 ppm 50 mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları okunup konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçilerek, Co^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi ve doğru denklemi elde edildi. Hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları değerleri Tablo 3.4.'de, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6.'de gösterildi.

Tablo 3.4. Co^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorbans değerleri

Konsantrasyon (ppm)	0.5	1	1.5	2
Absorbans	0.17	0.33	0.47	0.62



Şekil 3.6. Co²⁺ metal iyonu için kalibrasyon eğrisi

Belirtilen şartlarda Kito-g-AA aşı kopolimeriyle karıştırılan başlangıçta 50 ppm 50 mL'lik Co²⁺ metal iyonu çözeltisinin, aşı kopolimerinden arındırıldıktan sonraki metal iyonu konsantrasyonunu bulmak için bu çözeltiden 1 mL alınıp 50 mL'ye seyreltildi. Seyreltik çözeltinin absorbans değeri AAS'de $23,2 \times 10^{-2}$ okundu.

Co²⁺ metal iyonu için verilen kalibrasyon eğrisindeki doğru denklemi kullanılarak;

$$y = 0,298x + 0,025$$

$$23,2 \times 10^{-2} = 0,298x + 0,025$$

$$x = 0,694 \text{ \{1 mL'deki konsantrasyon (ppm)\}}$$

50 mL'deki konsantrasyon değerimiz ise,

$$0,694 \times 50 = 34,7 \text{ ppm bulundu.}$$

Başlangıçtaki 50 ppm 50 mL'lik Co²⁺ metal iyonu çözeltisindeki Co²⁺ miktarı (mg):

$$50 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{50 \text{ mg}}{1 \text{ L}} = 2,5 \text{ mg Co}^{2+} (m_i)$$

Kito-g-AA aşı kopolimeri ile etkileşimi sonucunda 50 mL'lik çözeltide kalan Co^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{34,7\text{ ppm}}{1\text{L}} = 1,74\text{ mg Co}^{2+} (\text{m}_s)$$

$$\begin{aligned}\text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu Co}^{2+} \text{ metal iyonu miktarı (mg)} &= m_i - m_s \\ &= 2,5 - 1,74 \\ &= 0,76\text{ mg}\end{aligned}$$

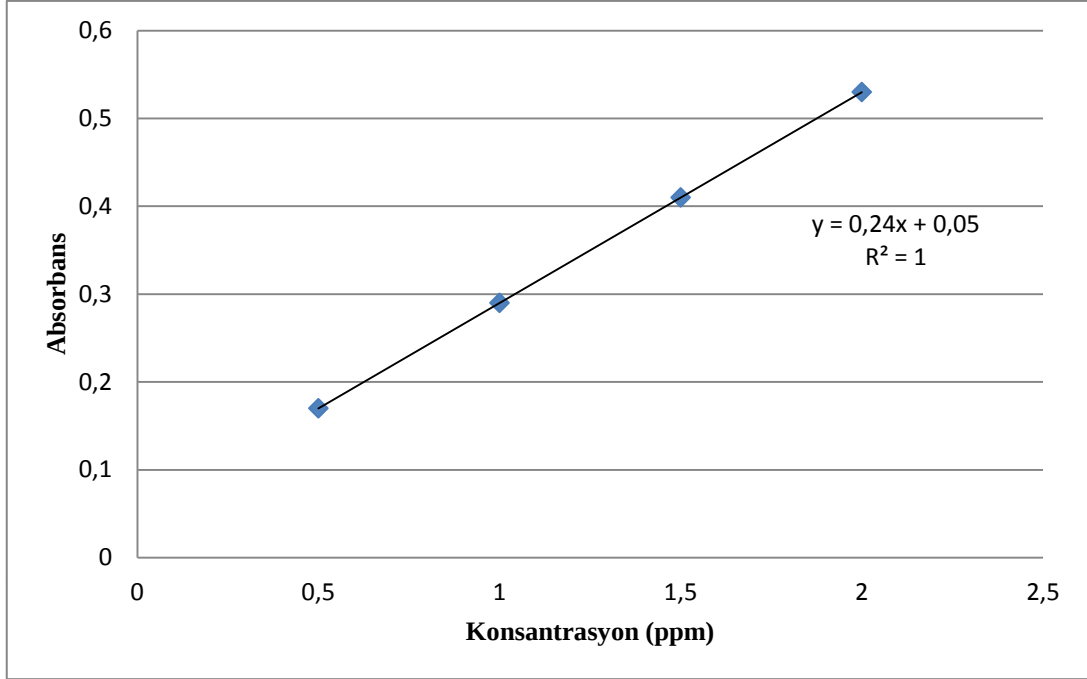
$$\begin{aligned}\text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu Co}^{2+} \text{ metal iyonu yüzdesi (\%)} &= \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \\ &= \frac{2,5 - 1,74}{2,5} \times 100 \\ &= \%30,4\end{aligned}$$

Ni^{2+} metal iyonu tutma miktarı ve yüzdesinin belirlenmesi için;

Ni^{2+} metal iyonu içeren çözeltiden 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm ve 2 ppm 50 mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları okunup konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçilerek, Ni^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi ve doğru denklemi elde edildi. Hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları değerleri Tablo 3.5.'de, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.7.'de gösterildi.

Tablo 3.5. Ni^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorbans değerleri

Konsantrasyon (ppm)	0.5	1	1.5	2
Absorbans	0.17	0.29	0.41	0.53



Şekil 3.7. Ni^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi

Belirtilen şartlarda Kito-g-AA aşı kopolimeriyle karıştırılan başlangıçta 50 ppm 50 mL'lik Ni^{2+} metal iyonu çözeltisinin, aşı kopolimerinden arındırıldıktan sonraki metal iyonu konsantrasyonunu bulmak için bu çözeltiden 1 mL alınıp 50 mL'ye seyreltildi. Seyreltik çözeltinin absorbans değeri AAS'de $21,3 \times 10^{-2}$ okundu.

Ni^{2+} metal iyonu için verilen kalibrasyon eğrisindeki doğru denklemi kullanılarak;

$$y = 0,24x + 0,05$$

$$21,3 \times 10^{-2} = 0,24x + 0,05$$

$$x = 0,680 \text{ \{1 mL'deki konsantrasyon (ppm)\}}$$

50 mL'deki konsantrasyon değerimiz ise,

$$0,680 \times 50 = 34 \text{ ppm bulundu.}$$

Başlangıçtaki 50 ppm 50 mL'lik Ni^{2+} metal iyonu çözeltisindeki Ni^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{50\text{mg}}{1\text{L}} = 2,5 \text{ mg Ni}^{2+} \text{ (m}_i\text{)}$$

Kito-g-AA aşı kopolimeri ile etkileşimi sonucunda 50 mL'lik çözeltide kalan Ni^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{34\text{ppm}}{1\text{L}} = 1,7 \text{ mg Ni}^{2+} (\text{m}_s)$$

$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu Ni}^{2+} \text{ metal iyonu miktarı (mg)} &= m_i - m_s \\ &= 2,5 - 1,7 \\ &= 0,8 \text{ mg} \end{aligned}$$

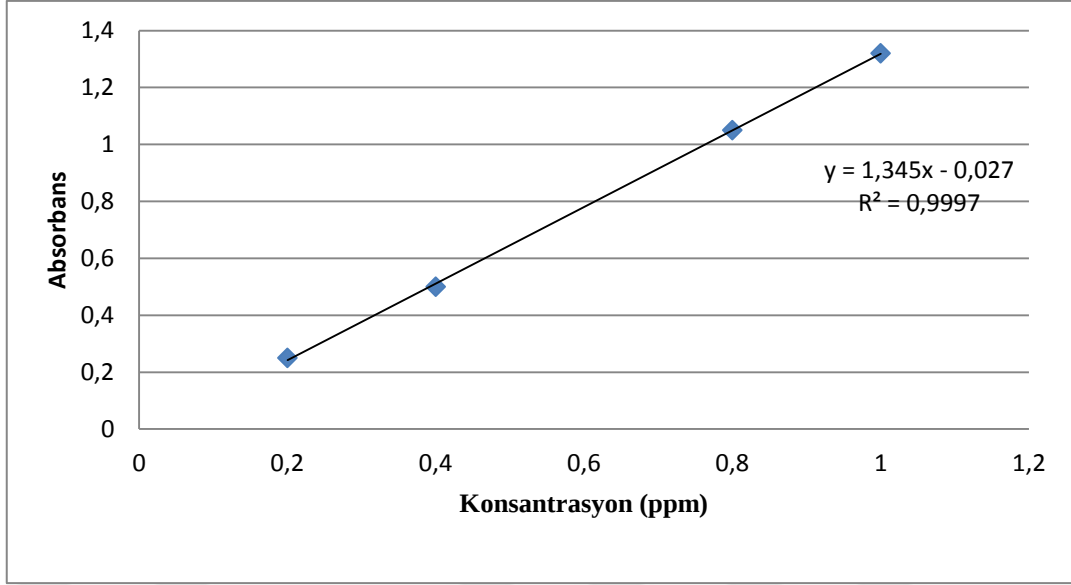
$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aşı kopolimerinin tuttuğu Ni}^{2+} \text{ metal iyonu yüzdesi (\%)} &= \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \\ &= \frac{2,5 - 1,7}{2,5} \times 100 \\ &= \%32 \end{aligned}$$

Cd^{2+} metal iyonu tutma miktarı ve yüzdesinin belirlenmesi için;

Cd^{2+} metal iyonu içeren çözeltiden 0.2 ppm, 0.4 ppm, 0.8 ppm ve 1 ppm 50 mL'lik standart çözeltiler hazırlandı. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları okunup konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçilerek, Cd^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi ve doğru denklemi elde edildi. Hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları değerleri Tablo 3.6.'de, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.8.'de gösterildi.

Tablo 3.6. Cd^{2+} standart çözeltisinin belirli konsantrasyonlarının absorbans değerleri

Konsantrasyon (ppm)	0.2	0.4	0.8	1
Absorbans	0.25	0.50	1.05	1.32



Şekil 3.8. Cd^{2+} metal iyonu için kalibrasyon eğrisi

Belirtilen şartlarda Kito-g-AA aşı kopolimeriyle karıştırılan başlangıçta 50 ppm 50 mL'lik Cd^{2+} metal iyonu çözeltisinin, aşı kopolimerinden arındırıldıktan sonraki metal iyonu konsantrasyonunu bulmak için bu çözeltiden 1 mL alınıp 50 mL'ye seyreltili. Seyreltik çözeltinin absorbans değeri AAS'de $102,7 \times 10^{-2}$ okundu.

Cd^{2+} metal iyonu için verilen kalibrasyon eğrisindeki doğru denklemi kullanılarak;

$$y = 1,345x - 0,027$$

$$102,7 \times 10^{-2} = 1,345x - 0,027$$

$$x = 0,784 \text{ \{1 mL'deki konsantrasyon (ppm)\}}$$

50 mL'deki konsantrasyon değerimiz ise,

$$0,784 \times 50 = 39,2 \text{ ppm bulundu.}$$

Başlangıçtaki 50 ppm 50 mL'lik Cd^{2+} metal iyonu çözeltisindeki Cd^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{50\text{mg}}{1\text{L}} = 2,5 \text{ mg } \text{Cd}^{2+} \text{ (m}_i\text{)}$$

Kito-g-AA aş1 kopolimeri ile etkileşimi sonucunda 50 mL’lik çözeltide kalan Cd^{2+} miktarı (mg):

$$50\text{mL} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{39,2\text{ ppm}}{1\text{L}} = 1,96 \text{ mg Cd}^{2+} (m_s)$$

$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aş1 kopolimerinin tuttuğu Cd}^{2+} \text{ metal iyonu miktarı (mg)} &= m_i - m_s \\ &= 2,5 - 1,96 \\ &= 0,54 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kito-g-AA aş1 kopolimerinin tuttuğu Cd}^{2+} \text{ metal iyonu yüzdesi (\%)} &= \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \\ &= \frac{2,5 - 1,96}{2,5} \times 100 \\ &= \%21,6 \end{aligned}$$

Yukarıda Kito-g-AA aş1 kopolimeri için örnek olarak yapılan metal tutma işlemleri kitosan, kitosanklorasetat, Kito-g-MAM ve Kito-g-DAAM için ayrı ayrı yapılarak okunan absorbans değeri Tablo 3.7.’de ve tutulan metal miktarları ppm ve mg cinsinden hesaplanarak sırasıyla Tablo 3.8. ve Tablo 3.9.’da gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin AAS’de okunan absorbands değerleri

Polimer	Absorbans Değerleri			
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
Kitosan	41.6×10^{-2}	24.9×10^{-2}	23.3×10^{-2}	128.3×10^{-2}
Kitosanklorasetat	46.6×10^{-2}	26.3×10^{-2}	24.1×10^{-2}	125.3×10^{-2}
Kit-AA	31.8×10^{-2}	23.2×10^{-2}	21.3×10^{-2}	102.7×10^{-2}
Kit-MAM	35.3×10^{-2}	22.5×10^{-2}	21.6×10^{-2}	97.4×10^{-2}
Kit-DAAM	43.6×10^{-2}	22.7×10^{-2}	20.84×10^{-2}	114.3×10^{-2}

Tablo 3.8. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı (ppm)

Polimer (100 mg)	Tutulan Miktar (ppm)			
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
Kitosan	7.6	12.4	11.8	1.3
Kitosanklorasetat	3.0	10.0	10.2	2.4
Kit-AA	16.8	15.3	16.0	10.8
Kit-MAM	13.5	16.4	15.4	12.8
Kit-DAAM	5.8	16,1	17.0	6.5

Tablo 3.9. Kito-OH, Kitosanklorasetat ile aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı (mg)

Polimer (100 mg)	Cu ²⁺ Tutulan miktar		Co ²⁺ Tutulan miktar		Ni ²⁺ Tutulan miktar		Cd ²⁺ Tutulan miktar	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Kitosan	0.38	15.2	0.62	24.8	0.59	23.6	0.06	2.4
Kitosanklorasetat	0.15	6.0	0.50	20.0	0.51	20.4	0.12	4.8
Kito-g-AA	0.84	33.6	0.76	30.4	0.80	32.0	0.54	21.6
Kito-g-MAM	0.67	26.8	0.82	32.8	0.77	30.8	0.64	25.6
Kito-g-DAAM	0.29	11.6	0.80	32.0	0.85	34.0	0.32	12.8

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Toz kitosanın aşılmasında ATRP yöntemi kullanıldı. ATRP yöntemi için gerekli kitosanklorasetat başlatıcısı sentezlendi.

Kitosanklorasetat'ın IR spektrumunda kitosan'ın IR spektrumundan farklı olarak 1745 cm^{-1} de ester C=O gerilme piki ve 795 cm^{-1} 'de C-Cl gerilme titreşimlerine ait pikler ile elementel analizde karbon yüzdesine dayalı hesaplamalar sonucu bulunan 17.98 mol olarak yüzde süstitüsyon derecesine sahip kitosanklorasetat başlatıcısının sentezlendiği görüldü [51,52].

Kito-g-MAM'ın IR spektrumunda toz kitosana göre $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H gerilme titreşiminin biraz da olsa azalması ve 1650 cm^{-1} 'de ise amit C=O gerilme titreşim piklerinin görülmesi yapının oluştuğuna işaret eder.

Yine kitosanklorasetat başlatıcısının ATRP yöntemiyle akrilamit (AA) monomeriyle aşılması sonucu elde edilen aşı kopolimeri Kito-g-AA ile kitosanklorasetatın IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 3.1); kitosanklorasetatın 1745 cm^{-1} 'deki ester C=O gerilme piklerinin olduğu ve Kito-g-AA aşı kopolimerinin 1628 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme piklerinin oluşumu ve 1725 cm^{-1} 'deki ester C=O gerilme piklerinin kitosanklorasetat ester C=O gerilme piklerine nazaran şiddetinde bağıl azalma göstermesi aşılamanın oluşumunu göstermektedir. Kito-g-MAM aşı kopolimeri için Şekil 3.2. de yapılan karşılaştırmada kitosanklorasetatın 1745 cm^{-1} 'deki ester C=O gerilme piklerinin olduğu ve Kito-g-MAM aşı kopolimerinin 1650 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme piklerinin oluşumu ve 1720 cm^{-1} 'deki ester C=O gerilme piklerinin kitosanklorasetat ester C=O gerilme piklerine nazaran şiddetinde azalma göstermesi aşılamanın oluşumunu göstermektedir. Kito-g-DAAM aşı kopolimeri için Şekil 3.3. te gösterildiği gibi Kito-g-MAM aşı kopolimerinin 1720 cm^{-1} 'deki ester C=O gerilme piklerinin kitosanklorasetat ester C=O gerilme piklerine nazaran şiddetinde azalma göstermesi ve 1660 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme piklerinin oluşumu aşılamanın oluşumunu göstermektedir. Genel itibariyle elde edilen aşı kopolimerlerinin IR spektrumundaki amit pikleri kitosanklorasetatın IR spektrum piklerine göre oluşum göstermesi kitosanın aşılmasına kanıt olarak gösterilebilir. Ayrıca aşı

kopolimerlerindeki ester pikleri kitosanklorasetat ester piklerine nazaran bağıl olarak azalma göstermesi de yine aşı kopolimerlerinin oluştuğuna işaret eder [50,53].

Elementel analiz sonuçlarına göre aşı kopolimerlerinde monomerlerin ağırlık fonksiyonları (x) ve başlatıcı birimi başına düşen monomer birimi (n) formüller yardımıyla hesaplandı [51,52]. Kito-g-AA aşı kopolimerinde (x) ve (n) değerlerinin diğer iki aşı kopolimerine göre en yüksek olması AA'nın diğer iki monomerden daha fazla etkin olduğu düşüncesine götürebilir. Ayrıca Kito-g-DAAM aşı kopolimerinde (x) ve (n) değerlerinin diğer iki aşı kopolimerlerine göre çok düşük olması da DAAM monomerinin AA ve MAM monomerlerine göre molekül yapısının büyük olması ve bu molekül büyüklüğünün reaksiyona olan etkisi gösterilebilir. Ayrıca ATRP yöntemiyle aşılama ortamındaki monomer konsantrasyonu fazla olacağından, aşı kopolimerinde ki (x) ve (n) değerlerinin o derece yüksek olması beklenir.

Toz kitosan, kitosanklorasetat ve aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma işlemleri oda sıcaklığında pH = 6.2'de yapıldı. Bahsedilen şartlar kitosanın bazı aşı kopolimerlerinin metal tutması için literatürde olduğu gibi optimum şartlardır [37,38,44,45]. Polimerlerin metal iyonu (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) tutma değerleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla bulundu. Kito-g-AA aşı kopolimerinin diğer polimerlerden daha fazla metal iyonu tuttuğu görülmektedir. Buna; Kito-g-AA aşı kopolimerinin en fazla aşılama yüzdesine sahip olmasıyla birlikte aşılama kullanılan AA monomerinin MAM ve DAAM'ye göre metal iyonu tutma eğiliminin fazla olması sebep olarak gösterilebilir [37-39,44,45].

Kitosan ve elde edilen aşı kopolimerlerinin metal iyonu (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) tutma eğiliminin pH 6-6,2 de maksimuma ulaştığı görülmektedir. Kitosan ve kitosan aşı kopolimerleri kullanılarak sulu çözeltilerden metal iyonları uzaklaştırılabilir. Kitosanın metal tutma kapasitesi benzer amit monomerleri ile modifiye edilerek artırılabilir.

Metal iyonlarını (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) tutma çalışmalarına bakıldığında, aşı kopolimerlerden Kito-g-AA'nın Cu^{2+} iyonuna, Kito-g-DAAM'nin Ni^{2+} iyonuna, Kito-g-MAM'nin de Co^{2+} ve Cd^{2+} 'ye karşı metal tutma kapasitesinin en yüksek olduğu görülmüştür. Genel itibariyle elde edilen verilerde metallerin polimerlere tutunma sıralaması $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ şeklindedir. Ni^{2+} 'nin tutunma eğiliminin diğer metaller nazaran daha fazla olduğu ve Cd^{2+} 'nin ise en düşük olduğu görülmektedir. Bu bağlamda sulu çözeltilerden metal iyonlarını (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) uzaklaştırmada

Kito-g-AA, Kito-g-DAAM, Kito-g-MAM kopolimerlerinin kitosana nazaran metal tutma işlemlerinde kullanılması daha uygundur. Nüfus ve sanayileşmenin artışına bağlı olarak bunların doğaya neden oldukları kirliliklerde de artışlar görülmekle beraber aynı zamanda bu kirliliği azaltmak için çalışmalarda yapılmaktadır. Bu çalışmalarla özellikle endüstri atıklarından ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılarak doğaya verilen zararlar minimum seviyeye indirilebilir ve bu metallerin geri kazanılarak tekrar kullanılması için etkin yöntemlerden biri olarak görülebilir. Yapılan ve yapılacak olan çalışmalarda, kitosan ve türevlerinin metal uzaklaştırmada bir dizi döngü halide tekrar tekrar kullanılabilmesi bizlere maliyet ve kullanım açısından bir çok avantaj sağlayacaktır. Ayrıca gelişen teknolojiyle bunlara çeşitli özellikler (farklı pH veya sıcaklık aralıklarında sadece belli metalleri tutma gibi) kazandırılabilir. Sonuç olarak kitosan ve kitosan aş kopolimerlerinin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasının kolay ve maliyetinin ucuz olması bu çalışmalarda pratik kullanım için olanaklar sunmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Keleş, H., 2000. Jelatin Üzerine Metil Metakrilatın KMnO_4 ve FeCl_3 Başlatıcılarıyla Aşı Kopolimerizasyonu, *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [2] Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [3] Matyjaszewski K., 1998. *Controlled radical polymerization*, Ed., American Chemical Society: Washington.
- [4] Percec V., Asgarzadeh FJ., 2001. Metal-catalyzed living radical graft copolymerization of olefins initiated from the structural defects of poly(vinyl chloride), *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **39**, 1120-1135.
- [5] Wang, J.,S., Matyjaszewski, K., J., 1995. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Am. Chem. Soc.*, 5614.
- [6] Mardare D., Matyjaszewski, K., 1994. Living radical polymerization of vinyl-acetate, *Macromolecules*, **27**, 645-649.
- [7] Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., Gaynor S.,G., 1998. Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2289-2292.
- [8] Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., 1998. Living random copolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-Type "Block-Random" copolymers, *Macromolecules*, **31**, 5582- 5587.
- [9] Wang X.,S., Luo N., Ying S.,K., 2000. The synthesis of ABA block copolymers by means of 'living'/controlled radical polymerization using hydroxy-terminated oligomers as precursor, *Eur. Polym. J.*, **36**, 149-156.
- [10] Wang X.,S., Luo N., Ying SK., 1999. Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates, *Polymer*, **40**, 4157-4161.
- [11] Angot S., Murthy K.,S., Taton D., Ginanou Y., 1998. Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: Synthesis of well-defined polystyrene stars, *Macromolecules*, **31**, 7218-7225.
- [12] Matyjaszewski, K., 1999. Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Eur. J.*, **5** (11), 3095-3102.
- [13] Kirk O., 1967. *Pectic Substances*, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **14**, 636 – 651.
- [14] French, D., 1984. *Organization of starch granules*, In *starch: Chemistry and Technology*, Whistler, R .L. ; Bemiller, J. N. ; Paschall, E. F. ; Eds. ; Academic Press: London, 183 – 247.

- [15] Zobel, H.F., 1988. Molecules to granules: a comprehensive starch review, *Starch/ Starke*, **40** (2), 44 – 50.
- [16] Kumar, M.N.V.R., 2000. “ A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.*, **46** : 1 – 27.
- [17] Guang, W.Y., 2002. The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, *Ph.D. Thesis, Hong Kong Polytechnic University*.
- [18] Sugimoto, M., Morimoto, M., Sashiwa, H., Saimoto H., Shigemasa Y., 1998. Preparation and characterization of water-soluble chitin and chitosan derivatives, *Carbohydrate Polymers*, **36**(1), 49-59.
- [19] Muzzarelli, R.A.A., 1997. Human enzymatic activities related to the therapeutic administration of chitin derivatives. *Cell Molecular and Life Science*, **53**(1), 131–140.
- [20] Xie, W., Xu, P.,X., Liu, Q., Xue, J., 2002. Graft-copolymerization of methylacrylic acid onto hydroxypropyl chitosan. *Polymer Bulletin*, **49**(1), 47–54.
- [21] Ohya, Y., Takei, T. ve Ouchi, T., 1992. Thermosensitive release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel microspheres coated with lipid multilayers, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **7**, 242-256,
- [22] Ohya, Y., Kombasyashi, H., Shiratani, M. ve Ouchi, T., 1994. Release behavior of 5- fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5- fluorouracil coated with polysaccharides and their cell-specific cytotoxicity, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, **A31**, 629-642.
- [23] Ouchi, T., Banda, T., Fujimoto, M., ve Hamamoto, S., 1989. Synthesis and antitumor-activity of chitosan carrying 5-fluorouracils, *Makromolekulare Chemie-Makromolekulare Chemistry And Physics*, **190**, 1817-1825.
- [24] Yoshida, H., Yoshikawa, M., ve Kataoka, T., 1994. Parallel transport of bsa by surface and pore diffusion in strongly basic chitosan, *Aiche Journal*, **40**, 2034-2044.
- [25] Kawamura, Y., Yoshida, H., Asai, S., Kurahashi, I. ve Tanibe, H., 1997. Effect of chitosan concentration and precipitation bath concentration on the material properties of porous crosslinked chitosan beads, *Separation Science and Technology*, **32**, 1959-1974.
- [26] Seo, T., Ohtake, H., Kanbara, T., Yonetake, K. ve Ijuma, T., 1991. Preparation and permeability properties of chitosan membranes having hydrophobic groups, *Macromolekulare Chemie-Macromolekulare Chemistry and Physics*, **192**, 2447-2467,
- [27] Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T., 2003. Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer*, **44**, 1057–1065
- [28] Illum, L., 1998. *Chitosan and its use as a Pharmaceutical excipient*, *Pharmaceutical Research*, **15**, 1326–1331.
- [29] Chen, R. H., Tsaih, M. L., 1998. Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, **23**, 135–141.

- [30] Başer, B., 2007. Kitosan Üzerine Tarak Tipi Aşılınmış poli(N,N-dimetilakrilamit) ve poli(akrilamit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve DNA Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bil. Ens.*, Ankara.
- [31] Jayakumar, R., Prabakaran, M., Reis, R.L., Mano, J.F., 2005. Graft copolymerized chitosan-present status and applications, *Carbohydrate Polymers*, **62**, 142–158.
- [32] Akkaya, R., 2005. Kitosan ve Poliakrilamit-kitosan Kompozitine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, C.Ü. Fen Bil. Ens.*, Sivas.
- [33] Crini, G., Torri, G., Martel, B., Weltrowski, M., Morcellet, M., ve Cosentino, C., 1997. Synthesis, NMR study and preliminary sorption properties of two n-benzyl sulfonated chitosan derivatives,. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, **16**, 681–689
- [34] Monterio, O.A.C., Airoidi, C., 1999. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, 212–219.
- [35] Inoue, K., Yoshizuka, K., Ohto, K., 1999. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, **388**, 209–218.
- [36] Guibal, E., Jansson-Charrier, M., Saucedo, I., ve Leclercq, P., 1995. Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan-effect of the structure on the diffusion properties, *Langmuir*, 591–598.
- [37] Huang, L., Yuan, S., Lva, L., Tan, G., Liang, B., Pehkonen, S.O., 2013. Poly(methacrylic acid)-grafted chitosan microspheres via surfaceinitiated ATRP for enhanced removal of Cd(II) ions from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **405**, 171–182.
- [38] Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., Heikkinen, H., 2013. Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan–MAA nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules*, **61**, 251– 263.
- [39] Shen, C., Wang, Y., Xu, J., Luo, G., 2013. Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery, *Chemical Engineering Journal*, **229**, 217–224.
- [40] Singh, V., Tripathi, D.N., Tiwari, A., Sanghi, R., 2006, Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn²⁺ ion binder, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 35–41.
- [41] Muna, G.A., Nurkeeva, Z.S., Dergunov, S.A., Nama, I.K., Maimakov T.P., Shaikhutdinov, E. M., Lee, S.C., Park, K., 2008. Studies on graft copolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate onto chitosan, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 389–395.
- [42] Lv, P., Bin, Y., Li, Y., Chen, R., Wang, X., Zhao, B., 2009. Studies on graft copolymerization of chitosan with acrylonitrile by the redox system, *Polymer*, **50**, 5675–5680.

- [43] Lavanya, R., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., Saranya, M., Sudha, P.N., Anil, S., 2017. Adsorptive removal of copper (II) and lead (II) using chitosan-*g*-maleic anhydride-*g*-methacrylic acid copolymer, *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 1495-1508.
- [44] Zhuang, S., Cheng, R., Kang, M., Wang, J., 2018. Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads, *Journal of Cleaner Production*, **188**, 655-661.
- [45] Sutirman, Z.A., Sanagi, M.M., Karim, K.J.A., Ibrahim, W.A.W., Jume, B.H., 2018. Equilibrium, kinetic and mechanism studies of Cu(II) and Cd(II) ions adsorption by modified chitosan beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, **116**, 255-263.
- [46] Sutirman, Z.A., Sanagi, M.M., Karim, J.A., Naim, A.A., Ibrahim, W.A.W., 2018. New crosslinked-chitosan graft poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, **107**, 891-897.
- [47] Kyzas, G.Z., Siafaka, P.I., Pavlidou, E.G., Chrissafis, K.J., Bikiaris, D.N., 2015. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures, *Chemical Engineering Journal*, **259**, 438-448.
- [48] Samuel, M.S., Bhattacharya, J., Raj, S., Santhanam, N., Singh, H., Singh, N.D.P., 2019. Efficient removal of Chromium(VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, **121**, 285-292.
- [49] Tarım, E., 2011. Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması, *Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta
- [50] Temüz, M.M., 2003. Aşı Kopolimerlerinde Yapı Özellik İlişkisi, *Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [51] Akelah, A., Sherrington, D.C., 1981. Synthesis of some vinyl derivatives of cellulose and their grafting copolymerization with styrene, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 3377-3384.
- [52] Bojanic, V., Jovanovic, S., Tabakovic, R., and Tabakovic, I., 1996. Synthesis and electrochemistry of grafted copolymers of cellulose with 4-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, 1-vinyl-2-pyrrolidinone, and 9-vinylcarbazole, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1719-1725.
- [53] Coşkun, M., Temüz, M.M., 2005. Graft copolymerization of poly(styrene-co-p-chloromethylstyrene) with methyl methacrylate and acryloylmorpholine by atom transfer radical polymerization: Graft copolymer characterization and monomer reactivity ratios, *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, **43**, 3771-3777.

ÖZGEÇMİŞ

1989 Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2008 yılında başladığı Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2012 yılında bitirdi. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılından itibaren Polis Memuru olarak görev yapmakta olup evli ve 1 çocuk babasıdır.

Emrullah ÇATALDAŞ