T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARİDES VE PAVURYA KABUKLARINDAN KİTOSAN ÜRETİMİ VE BARYUM, KADMİYUM, NİKEL VE TİTANYUM ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Etkinnur ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

Temmuz, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARİDES VE PAVURYA KABUKLARINDAN KİTOSAN ÜRETİMİ VE BARYUM, KADMİYUM, NİKEL VE TİTANYUM ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Etkinnur ÇELİK tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Karides ve Pavurya Kabuklarından Kitosan Üretimi ve Baryum, Kadmiyum, Nikel ve Titanyum Adsorpsiyonunda Kullanılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Etkinnur ÇELİK

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2021-4333-02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme, değerli hocama,

değerli arkadaşlarıma…

Ve kendime…

TEŞEKKÜR

Parçası olduğum Yıldız Teknik Üniversitesi'nde 2013'ten beri geçirdiğim yıllar içerisinde bana eğitim hayatımda destek olan, bilgilerini eksik etmeyen ve her daim beni doğru yola yönlendiren değerli hocalarıma, aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Maddi manevi desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili annem ve babam Sibel Çelik ve Ata Kemal Çelik, pes etmeme izin vermeyen; neşe kaynağım sevgili kardeşim Nisanur Çelik'in varlıklarından dolayı minnettarım.

Tez sürecimle daha yakından tanıma fırsatı bulduğum sayın Doç. Dr. Azmi Seyhun Kıpçak hocamın bilgisi, iyiliği, yol göstericiliği ve destekleri için kendisine teşekkürlerimi sunarım. Yine bu süreçte bilgilerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, çalışmamı ilerletmemde büyük emeği olan sayın Arş. Gör. Zehra Özden Özyalçın'a destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans hayatımda beni destekleyen ve bir şekilde hayatıma dokunarak emeği ve desteği geçen, zorlu süreçlerde moral ve motivasyon sağlayan tüm arkadaşlarıma, dostlarıma, iş arkadaşlarıma ve yöneticilerime teşekkür ederim.

Tüm zorluklara rağmen pes etmeyen kendime teşekkür ederim.

Etkinnur ÇELİK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi Genel Bakış 1
1.2 Tezin Amacı 5
1.3 Hipotez 6
2 KABUKLU DENİZ ÜRÜNLERİ 7
2.1 Kabuklu Deniz Ürünleri: Karides ve Yengeç 7
2.2 Karides (Caridea) 8
2.3 Yengeç (Pavurya) 9
3 KİTOSAN 10
3.1 Kitosan Nedir? 10
3.2 Kitosanın Kullanım Alanları 13
3.3 Uygulama Esnasında Kitosan Üzerine Etki Eden Parametreler 14
4 AĞIR METAL GİDERİMİ 17
4.1 Ağır Metal Kirliliği ve Atık Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri 17
5 ÇALIŞMADA KULLANILAN AĞIR METALLER 22
5.1 Nikel (Ni) 22
5.2 Kadmiyum (Cd) 23
5.3 Titanyum (Ti) 25
5.4 Baryum (Ba) 26
6 HAZIRLIKLAR 28
6.1 Karides ve Yengeç Kabuklarından Kitosan Eldesi 28
6.2 Adsorpsiyon Aşaması 39
7 SONUÇ VE ÖNERİLER 45
7.1 Karides ve Pavurya Kabuklarından Elde Edilen Kitosan Verimi 45
7.2 FT-IR ile Kimyasal Bağ İncelemesi 51
7.3 ICP-OES Analizi 55

KAYNAKÇA **65**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **77**

SİMGE LİSTESİ

USD	Amerikan Doları
Cu	Bakır
Zn	Çinko
rpm	Dakikada bir devir
Da	Dalton
Fe	Demir
ft	Feet
g	Gram
Cd	Kadmiyum
kg	Kilogram
Cr	Krom
Pb	Kurşun
L	Litre
m	Metre
ppm	Milyonda bir birim
mol	Molekül
Ni	Nikel
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
cm^3	Santimetreküp
cP	Santipoise
Ti	Titanyum
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
DD	Deasetilasyon Derecesi
FT-IR	Forruer Dönüşümlü
GAC	Granüler Aktif Karbon
HCN	Hidrosiyanik Asit
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik (Optik) Emisyon Spektrumu
PDC	Pridinyum Dikromat
Vd.	Ve diğerleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Caridea 8
Şekil 2.2 Brachyura 9
Şekil 3.1 Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapısı 11
Şekil 3.2 Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen kitosanın kimyasal yapısı 12
Şekil 4.1 Adsorplanan madde ve adsorplayıcı 19
Şekil 5.1 Nikel - Periyodik tablo 22
Şekil 5.2 Kadmiyum – Periyodik tablo 23
Şekil 5.3 Titanyum – Periyodik tablo 235
Şekil 5.4 Baryum – Periyodik tablo 236
Şekil 6.1 Karides (sol) ve yengeç (sağ) 28
Şekil 6.2 Yıkanmış kabuklar: karides (solda) ve yengeç (sağda) 29
Şekil 6.3 Kurutulmuş kabuklar: karides (solda) ve yengeç (sağda) 29
Şekil 6.4 Kurutulmuş +60 tanecik boyutlu karides kabukları 30
Şekil 6.5 Kurutulmuş +60 tanecik boyutlu yengeç kabukları 30
Şekil 6.6 Kullanılan çözeltiler 31
Şekil 6.7 Deproteinizasyon sırasında karides kabukları 32
Şekil 6.8 Süzülen deproteinize -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları 32
Şekil 6.9 -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları ile çözelti karışımı 33
Şekil 6.10 Demineralizasyon sırasında yengeç kabukları 33
Şekil 6.11 Süzülen demineralize -60 +40 tanecik boyutlu yengeç kabukları 34
Şekil 6.12 Kurutulan demineralize yengeç kabukları -40 +18 tanecik boyutu (solda) ve -60 +40 tanecik boyutu (sağda) 34
Şekil 6.13 Kurutulan demineralize yengeç kabukları +60 tanecik boyutu (solda) ve karides kabukları -40 +18 tanecik boyutu (sağda) 35
Şekil 6.14 Kurutulan demineralize karides kabukları -60 +40 tanecik boyutu (solda) ve +60 tanecik boyutu (sağda) 35
Şekil 6.15 Deasetilasyon sırasında karides kabukları 36
Şekil 6.16 Süzülen deasetile -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları (solda) ve yengeç kabukları (sağda) 36
Şekil 6.17 Kurutulan deasetile yengeç kabukları -40 +18 tanecik boyutu (solda) ve -60 +40 tanecik boyutu (sağda) 37
Şekil 6.18 Kurutulan deasetile yengeç kabukları +60 tanecik boyutu (solda) vekarides kabukları +60 tanecik boyutu (sağda) 37

Şekil 6.19 Kurutulan deasetile karides kabukları -60 +40 tanecik boyutu (solda) ve 40 +18 tanecik boyutu (sağda) 37

Şekil 6.20 FT-IR numuneleri 38

Şekil 6.21 Ağır metal adsorpsiyonu (1) 40

Şekil 6.22 Ağır metal adsorpsiyonu (2) 40

Şekil 6.23 Ağır metal adsorpsiyonu (3) 41

Şekil 6.24 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sırasında +60 tanecik boyutlu karides numuneleri 41

Şekil 6.25 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sırasında +60 tanecik boyutlu yengeç numuneleri 42

Şekil 6.26 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sonrası numuneleme 42

Şekil 6.27 ICP-OES için hazırlanan numuneler 43

Şekil 7.1 Karides kabuklarının a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 51

Şekil 7.2 Yengeç kabuklarının a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 52

Şekil 7.3 Karides kabuklarından elde edilen kitinin a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 52

Şekil 7.4 Yengeç kabuklarından elde edilen kitinin a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 52

Şekil 7.5 Karides kabuklarından elde edilen kitosanın a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 524

Şekil 7.6 Yengeç kabuklarından elde edilen kitosanın a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları 55

Şekil 7.7 Karides kabuklarının -40 +18 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 60

Şekil 7.8 Karides kabuklarının -60 +40 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 60

Şekil 7.9 Karides kabuklarının +60 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 61

Şekil 7.10 Yengeç kabuklarının -40 +18 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 62

Şekil 7.11 Yengeç kabuklarının -60 +40 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 63

Şekil 7.12 Yengeç kabuklarının +60 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları 64

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kitosanın kullanım alanları 14
Tablo 6.1 ICP-OES analizi cihaz şartları 14
Tablo 7.1 Deproteinizasyon verim sonuçları 46
Tablo 7.2 Demineralizasyon verim sonuçları 467
Tablo 7.3 Deasetilasyon verim sonuçları 467
Tablo 7.4 Karides ve yengeç kabuklarından elde edilen kitosanın verim yüzdeleri…...50
Tablo 7.5 Karides ve yengeç eldesi kitosanların baryum konsantrasyonları 56
Tablo 7.6 Karides ve yengeç eldesi kitosanların titanyum konsantrasyonları 57
Tablo 7.7 Karides ve yengeç eldesi kitosanların kadmiyum konsantrasyonları 58
Tablo 7.8 Karides ve yengeç eldesi kitosanların nikel konsantrasyonları 59

ÖZET

Karides ve Pavurya Kabuklarından Kitosan Üretimi Ve Baryum, Kadmiyum, Nikel Ve Titanyum Adsorpsiyonunda Kullanılması

Etkinnur ÇELİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

Dünya genelinde endüstriyel, teknolojik gelişmeler ve insan nüfusunun artması sonucunda çevre kirliliği, gelecek nesiller için bir tehdit haline gelmiştir. Çevre kirliliğinin büyük bir kısmını su kirliliği oluşturmaktadır. Su kirliliğinin etkilerini azaltmak için tamamen sürdürülebilir olmayan birçok geri dönüşüm yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin maliyeti yüksektir ve süreçler tamamlandıktan sonra daha fazla kirliliğe neden olabilmektedir. Bu çalışmada, karides ve pavurya kabuklarından üretilen kitosanın adsorplama davranışı incelenmiştir. Elde edilen kitosan, suda Baryum, Kadmiyum, Titanyum ve Nikel ağır metallerinin adsorpsiyonu için sürdürülebilir bir yöntemdir. Farklı hammadde ve +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları, kitosan üretiminin parametreleri olarak seçilmiştir. Üretim 80 °C'de deproteinizasyon, demineralizasyon ve deasetilasyon olarak üç adımda gerçekleştirilmiştir. Her adımda, farklı tanecik boyutu ve kitosan hammaddeleri için verim hesaplanmıştır. Elde edilen kitosan, 20 ppm Baryum, Kadmiyum, Nikel ve Titanyum ağır metal stok solüsyonları ile suda adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon, 0,1 g ağırlığında farklı hammaddeden elde edilen kitosan ile her bir tanecik boyutu için 1, 2 ve 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon sonrası ağır metal çözeltileri ICP-OES analizi ile

adsorpsiyon miktarı eldesi için incelenmiştir. Tüm tanecik boyutlarındaki karides ve yengeç eldesi kitosanların, Ba, Ti, Cd ve Ni ağır metalleri ile 1,2 ve 3 saatlik adsorpsiyon sonuçları incelenerek ağır metal konsantrasyonları ile adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. Farklı parametrelerle elde edilen veriler ağır metaller arasında kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kirlilik, kitosan, verim, adsorpsiyon, ağır metal

ABSTRACT

Barium, Cadmium, Nickel and Titanium Adsorption Study of Chitosan Produced From *Caridea* and *Brachyura* Shells

Etkinnur ÇELİK

Department of Chemical Engineering

Masters Degree Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK

As a result of increase in industrial, technological developments and human population around the world, environmental pollution became a threat for future generations and water pollution takes a big part of the environmental pollution. In order to decrease the effects of the water pollution, many recycling methods have developed which are not fully sustainable. These methods have high cost and can cause more pollution after the processes complement. In this study, the chitosan produced from *Caridea* and *Brachyura* shells and its behavior as an adsorbent material was examined. This chitosan is a sustainable method for adsorption of Barium, Cadmium, Titanium and Nickel heavy metals in the water. The difference of raw material and shell particle size were choosen as parameters of chitosan production: +60, -60 +40 and -40 +18 mesh. The production was accomplished in three steps: deproteinazation, demineralization and deacetylation at 80 °C. In each step, the yield was calculated and compared for the chitosan in different meshes and raw materials. The acquired chitosan was used as an adsorbent material in the water with 20 ppm Barium, Cadmium, Nickel and Titanium heavy metal stock solutions. The adsorption was carried out 0.1 g of chitosan with each different meshes and raw materials for 1, 2 and 3 hours. After the filtration, the heavy metal solutions were examined with ICP-OES analysis in order to obtain the amount of adsorption. The 1,2

and 3 hour adsorption results of shrimp and brachyura based chitosan in Ba, Cd, Ti and Ni heavy metal solutions investigated and adsorption amounts were calculated. The obtained data were compared between heavy metals depending on the different parameters.

Keywords: Pollution, chitosan, adsorption, yield, heavy metal

1
GİRİŞ

1.1 Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi Genel Bakış

Geçmişten günümüze hızlı bir şekilde artan dünya nüfusu ve artan bu nüfusun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesi, gerekli kılınmıştır. Gelişen teknoloji ise beraberinde doğal kaynakları hızla tüketen endüstrileşmeyi getirmiştir (Hacısalihoğlu, 2018). Ekosistem bileşenlerinin olumsuz yönde etkilendiği, enerji ve madde döngülerinin bozulduğu çarpık kentleşme, sanayileşme ve hızla artan nüfus ile gelen çevre problemleri; hava, toprak, su ve gürültü kirliliği olarak sınıflandırılmıştır (Sönmezay, 2011).

Endüstriyel atık suların ağır metal iyonları ile doğal içeriklerinin yok olması çevre sorunlarının başında gelmektedir. Ekolojik döngü ile su ve topraktan canlı organizmalara geçen ve biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilemeyen bu ağır metal iyonları (demir, nikel, kadmiyum, bakır, cıva, arsenik, kurşun, baryum, titanyum vb.) deri hastalıkları, merkezi sinir sistemi bozuklukları gibi çok çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Canlı yaşamına bu derecede tehdit oluşturan, belirli dozlar ile organizma üzerinde zehir etkisi gösteren ağır metallerin su ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Kaya, 2011). Adsorpsiyonun, sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olması ile birlikte kullanılan adsorbanın ucuz, çevre dostu ve kolay bulunabilir olması da yöntemin ekonomikliğini ortaya koymaktadır (Tarım ve Göde, : 1). Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlardan aktif karbon, en yüksek kullanım oranına sahip olmasına rağmen, aktif karbonun geri kazanımındaki zorluklar ve pahalı olması araştırmacıları yeni, doğal, ucuz ve yerel adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir (Özcan vd., 2009). Biyobozunur bir adsorban olarak kitosan; bol bulunması, toksik olmaması, doğal yollardan elde edilebilmesi, düşük alerjen ve yüksek kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması bakımından bilimsel çalışmalarda ilgi çekmektedir (Parlayıcı, 2018).

Çeşitli ağır metaller içeren atık su; madencilik faaliyetleri, metal kaplama tesisleri, gübre imalatları veya elektronik cihaz imalat işlemleri gibi birçok kaynaktan deşarj edilmektedir (Rorrer vd., 1993; Yang ve Zall, 1984). Bunlar genellikle düşük konsantrasyonlarda

toksik olduklarından ve biyolojik olarak parçalanamadıklarından, ağır metallerin giderek daha sıkı hale gelen çevresel kalite standartlarını karşılamak için kontamine sudan fiziksel olarak uzaklaştırılmaları gerekmektedir (Rorrer vd., 1993). Özellikle şelatlama reçinesi kullanılan adsorpsiyon teknikleri, yaygın ve uygulanabilir teknolojiler olarak tanıtılmıştır (Deans ve Dixon, 1992; Yang ve Zall, 1984).

Kitosan, düşük konsantrasyonlarda neredeyse tüm grup III geçiş metal iyonlarına seçici olarak bağlandığı, ancak grup I ve II alkali ve toprak alkali metal iyonlarına bağlanmadığından atık sudan ağır metal iyonlarının ayrıştırılması için çok çekicidir (Muzzarelli, 1973; 1997). Kitosan zincirindeki amino grupları, geçiş metal iyonları için bir şelasyon alanı (metal iyonunun daha büyük bir moleküle bağlanarak çözünebilir bir kompleks yapı oluşturma durumu) görevi görür (Rorrer vd.,1993).

Muzzarelli (1973), geçiş metal iyonlarının şelatlanması için kitin, kitosan ve diğer polimerlerin etkinliğini belgelemiştir. Kitosanın güçlü bir şelatlayıcı ajan olduğunu ve yüksek amino grubu nedeniyle test edilen tüm polimerler arasında en iyi toplama kabiliyetini sergilediğini belirtmiştir.

Masri ve diğerleri (1974), kitosanın şelatlama kabiliyetini diğer bazı materyallerin, yani ağaç kabuğu, aktifleştirilmiş kanalizasyon çamuru ve poli(p-aminostiren) ile karşılaştırmış ve kitosanın daha yüksek şelatlama kabiliyetine sahip olduğunu doğrulamıştır.

Yang ve Zall (1984), kitin, kitosan ve üç balık türüne ait (sinarit, pisi balığı ve morina balığı) pulların, metalleri (Cu, Zn, Cr(III), Cd ve Pb) uzaklaştırmak için potansiyel olarak yararlı malzemeler olduğunu; ancak kitosanın iç partiküllerinden difüze olarak çözünenlerin, test edilen diğer adsorbanlardan nispeten daha hızlı olduğunu keşfetmişlerdir.

Jha vd. (1988), 1.5, 5.0 ve 10.0 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında pH 6.5'te zamanla Cd alımını incelemiş ve sorpsiyon hızının başlangıçta çok hızlı olduğunu ve 4 saat sonra belirgin şekilde azaldığını bulmuştur. Bu çalışmaya göre, kitosanın amino grupları başlangıçta kadmiyum koordinasyon bölgeleri olarak hareket ettiği ve ilk hızlı alımdan sonra metalin daha yavaş uzaklaştırma hızının, kadmiyumun kompleks metal iyonları tarafından bağlanmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Peniche-Covas vd. (1992) ise cıva iyonlarında adsorpsiyon başlangıç hızının daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Maddelerin gözenekli adsorbanlar tarafından çözeltiden adsorpsiyonu ile ilgili üç ardışık aşama vardır: adsorbatın adsorbanın dış yüzeyine taşınması, adsorbatın adsorbanın gözeneklerine difüzyonu ve çözünen maddenin adsorbanın iç yüzeylerinde adsorpsiyonu. Genel olarak, bir adsorbanın yüzeyine çözünenin adsorpsiyonu, diğer iki işlemle karşılaştırıldığında daha hızlıdır. Ayrıca yeterli karıştırma sağlanırsa dış direnç düşüktür (Yang ve Zall, 1984). Kitosan tarafından bakırın adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, partikül içi difüzyonun hızı belirleyen bir adım olduğunu göstermiştir (Yang ve Zall, 1984). Bu mekanizma daha sonra Cu ve Hg iyonları için sırası ile McKay ve diğerleri. (1986) ve Peniche-Covas vd. (1992) tarafından çalışılmıştır.

Kitosandaki serbest amino grubunun, metal iyonlarını bağlamada kitin içindeki asetil gruplarından çok daha etkili olduğu düşünülmüştür (Eiden vd., 1980; Maruca vd., 1982; Muzzarelli ve Tubertini, 1969; Suder ve Wightman, 1983; Yang ve Zall, 1984). Bu bilgiden yola çıkarak, kitosanın daha büyük serbest amino grubu içeriğine sahip olmasının daha yüksek metal iyonu adsorpsiyon oranları vermesi gerektiğini düşünebiliriz.

Yang ve Zall (1984), kitosanın, kitinden beş ila altı kat daha fazla miktarda metali şelatlayan birçok serbest amino grubuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Eiden vd. (1980), kitin üzerindeki Pb(II) adsorpsiyonunun kitosan üzerindekinin yaklaşık %21'i olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, Deans ve Dixon (1992), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarını sudan 1, 10 ve 100 ppm'de uzaklaştırmak için bir dizi farklı işlevselleştirilmiş biyopolimerin karşılaştırmalı etkinliklerini inceleyerek metal iyonu için optimal bir biyopolimer olmadığını gözlemlemiştir. Sonuçlar, metal iyonunun özellikleri, konsantrasyonu ve adsorbanın yapısına bağlı değişiklik göstermiştir. Örneğin, l ppm'de Cu ve Pb için en iyi adsorbanın sırasıyla kitosan ve kitin olduğu bulunmuştur. 10 ve 100 ppm'deki Pb için ise, karboksimetilselüloz hidroksamik asit en iyi performans göstermiştir. Bu çalışma ile araştırmacılar, her uygulama için ideal adsorban seçiminin belirlenmesi gerektiği sonucuna varmışlardır.

Kitosanın adsorpsiyon yeteneği, kristallik, deasetilasyon ve hidrofiliklik gibi birçok başka faktöre bağlıdır (Kurita vd., 1979). Muzzarelli ve Tubertini (1969) adsorpsiyonun temas süresine, sıcaklığa, pH'a, incelenen iyonun konsantrasyonuna ve mevcut diğer iyonların konsantrasyonuna bağlı olduğundan bahsetmiştir.

Fizikokimyasal özellikler veya kitosan kaynakları ile metal bağlama özelliği arasındaki ilişki yine önemli noktalardan biridir. Madhavan ve Nair (1978), sırasıyla 155, 430 ve 902 cP viskoziteli üç kitosanın metal bağlama (Zn, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn) özelliklerini, %1 asetik asit çözeltisi içinde %1'lik bir konsantrasyonda olacak şekilde incelemiştir. Ancak kitosanın metal bağlama özelliğinin viskozite özelliklerinden etkilenmediği bulunmuştur. Nair ve Madhavan (1982), yengeç (*Scylla serrata*), karides (*Penaeus indicus*), kalamar (*Loligo sp.)* ve squilla (peygamber devesi karidesi türü) (*Oratosquilla nepa*) gibi dört farklı hammaddeden hazırlanan kitosanların metal (Fe, Co, Ni, Hg, Cu) bağlama özelliklerini araştırmışlardır. İncelenen bu dört kitosan, adsorpsiyon hızında kayda değer değişiklikler göstermemiştir. Kurita vd. (1979), homojen bir hidroliz işleminin, aynı derecede deasetilasyon ile heterojen bir işlemle hazırlanandan daha yüksek metal iyonları adsorpsiyon oranına sahip bir kitosan ürünü verebileceğini bulmuştur.

Partikül boyutu, kitosanın metal adsorpsiyon kapasitesini de etkileyebilir. Parçacık boyutunun azalması, Cd (II) (Jha vd. 1988; Rorrer vd. 1993), Cr(III) (Maruca vd., 1982) ve Cr(VI) (Udaybhaskar vd., 1990) için adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Öte yandan, McKay vd. (1986), partikül boyutu (0.21-1.0 mm) olan kitosanın birim kütlesi başına Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinde sadece küçük bir değişiklik bulmuşlardır. Azalan partikül boyutu ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış, metalin tercihen dış yüzeyde adsorbe edildiğini ve partiküle tam olarak nüfuz etmediğini göstermiştir.

Masri ve Randall (1978), gerçek atık arıtımında toksik metal iyonlarını uzaklaştırmak için kitosanın etkinliğini göstermiştir. Arıtılan atıklar; elektro-kaplama ve metal terbiye işlemlerinden (esas olarak HCN ve Cr, Cd, Zn, Pb, Cu, Fe ve Ni tuzlarından kaynaklanan bertaraf sorunları ile), bir nikel tuzu üretim tesisinden (nikel ve alkalinin bertarafı), bir kurşun pil üretim tesisinden (sülfürik asit ve kurşun tuzlarının bertarafı) ve dikromatın banyoya dahil edildiği yünlü kumaşlar için bitmiş boya banyosundan (kromun atılması) gelmekteydi. Kitosan, bakır, kadmiyum, demir, çinko, kurşun ve nikel tuzları ve sülfürik asit içeriğini azaltmada etkili olduğunu görmüşlerdir. Örneğin, nikel atığının kitosan (1 saat boyunca 2 gr/500 mL) ile işlenmesi, nikel iyon içeriğini 7,2'den 1,2 ppm'ye düşürmüştür. Kurşun-pil atıklarının kitosan (1 saat boyunca 2 gr/50 mL) ile muamele edilmesi kurşun konsantrasyonunu 1.8'den 0.5 ppm'nin altına ve demir konsantrasyonunu 30'dan 8.7 ppm'ye düşürmüştür.

Coughlin ve diğerleri (1990), galvanik atıksuyu arıtmak için kitosan kullanma potansiyelini incelemiştir. Bu çalışmada kısmen deasetillenmiş kitin (partiküllerin iç

bölgelerini önemli ölçüde deasetile etmeden partiküllerin dış çevresinde deasetillenmiş PDC) bir metal iyonu kompleksleştirici malzeme olarak kullanılmıştır. PDC'nin geçiş metal iyonları (Cu, Ni, Cr) için yararlı bir sorbent olduğu ve neredeyse nispeten saf kitosan kadar etkili olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, Coughlin vd. (1990), bu yaklaşımın, geleneksel çökeltme işleminden ekonomik olarak daha elverişli olduğu sonucuna varmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması ile dünya genelinde mücadele edilen sürdürülebilirlik ve geri dönüşüm fenomenlerinin bilimsel yaklaşım ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda çevre kirliliğinin alt dalı olan su kirliliğine neden olan spesifik ağır metallerin doğal bir adsorban yolu ile sürdürülebilir bir şekilde atık sulardan giderilmesi ve yine aynı adsorban maddenin doğada geri dönüşümü sağlama çalışması gerçekleştirilmiştir.

Deniz kirliliğine sebep olan su ürünleri işleme fabrikalarının atıklarının denizlere yeniden verilmesi ile değerli kimyasal yapılara sahip, bileşence zengin kaynakların kayıp olması kaynak israfı olmak ile birlikte sürdürülebilirlik için bir dezavantaj haline gelmektedir. Özellikle kabuklu deniz canlılarının kabuk yapısında bulunan kitosan, toksik olmayan ve doğal yollarla parçalanabilen bir polisakkarittir. Bu sebeple dünya genelinde de gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında yaygın bir şekilde adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyeti ve kolay işlenebilirliği kitosanı cazip bir adsorban madde konumuna getirmiştir.

Atık sularda canlı yaşamını tehlikeye atan ve yüksek oranda çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin giderilmesi için gerçekleştirilen pek çok yöntemin oldukça yüksek maliyete sahip olması, yeniden arıtma prosesleri gerektirmesi gibi sebepler, adsorpsiyon çalışmalarımıza doğal bir yöntem belirleme perspektifi kazanmamızı, bu sebeple kabuklu deniz canlılarından elde edilecek kitosan gibi doğal bir maddenin kaynak israfının da yaşanmaması adına yöntem olarak belirlenmesini gerekli kılmıştır.

Bu tez çalışması ile kitosanın atık sulardan ağır metal giderimindeki etkinliğinin literatürdeki kapsamının genişletilmesi, böylelikle kullanımının yaygınlaşması amaçlanmıştır. Aynı zamanda kitosan üretiminde kullanılan farklı parametrelerin elde edilen kitosan miktarına etkisi izlenerek, geniş sektörlerde kullanımı olan kitosanın üretim safhalarına katkı sağlanması hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Dünya nüfusundaki artış ve buna bağlı kentleşme, sanayileşme ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte atık yönetimi konusunda çeşitli regülasyonlar ve bunlara bağlı yöntemler geliştirilmiştir. Aynı zamanda nüfus artışı ile artan ve gelişen gıda tüketimine bağlı atıkların yönetimi için de geliştirilen yöntemleri de hesaba katacak olursak; sürdürülebilirlik ve atık yönetimi adına kitosan ile ortak nokta yakalamamız mümkündür. Kabuklu deniz canlıların kabuklarında bulunan kitinin işlenmesi ile elde edilebilen kitosan doğal bir polisakkarittir ve oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. İşlenerek kitosana dönüştürülen kitinin bu deniz canlılarından eldesi ile su ürünleri işleme tesislerinin atık yönetimine katkı sağlanabilir. Endüstri kuruluşlarının ağır metal içerikli atıklarının canlı yaşamına oldukça büyük zarar verme potansiyeline sahip olması nedeniyle bu ağır metaller yüksek su kirletici olarak bilinmekte ve atık sulardan giderilmeleri gerekmektedir. Kitosanın yüksek adsorban özelliklere ve düşük maliyete sahip olması atık suların arıtma proseslerinde kullanılarak bir çok sanayi kuruluşunun ağır metal atıklarının yönetim sürecinde kullanılabilir.

Kitosan eldesinde kullanılan tüm parametreler kitosanın adsorpsiyon performansını etkileyebilmektedir. Bu nedenle partikül boyutu, karıştırma hızı, sıcaklık gibi parametreler her bir adımda özel olarak takip edilmelidir. Ek olarak, kitosanın adsorpsiyon performansının farklı ağır metallerle farklı sonuçlar vereceği unutulmamalıdır.

2
KABUKLU DENİZ ÜRÜNLERİ

2.1 Kabuklu Deniz Ürünleri: Karides ve Yengeç

Kabuklu deniz ürünleri (kabuklular, yumuşakçalar, dekapodlar ve kafadanbacaklılar), eski ve modern uygarlıklar için popüler bir gıda maddesi olmuştur. Taze kabuklu deniz ürünleri, mükemmel bir protein kaynağı ve iyi bir mineral kaynağıdır. Çoğu kabuklu deniz hayvanı yağ, kolesterol ve sodyum bakımından düşüktür. Hasat edildikten sonra, tüm kabuklu deniz ürünleri çok çabuk bozulur. Tüketiciyi bozulmanın etkilerinden korumak için pek çok türü canlı olarak pişirilir. Kabuklu deniz hayvanlarını kıyı bölgelerinden uzağa taşırken karadan saatler veya günler uzakta olan balıkçı gemilerinde genellikle buzlanma veya dondurma yöntemi kullanılır. Çoğu kabuklu deniz hayvanı için kısa ve yumuşak pişirmeden yararlanılır; yüksek ısıda parçalanabilirler, kauçuksu hale gelebilirler.

Karides ve yengeç; protein, kalsiyum, vitaminler açısından zengin besinlerdir ve çeşitli bileşenlerle, çeşitli ülkelerde gıda ürünü olarak oldukça popüler ve önemli bir şekilde tüketilmektelerdir. Kuzeydoğu kıyısı, yıl boyunca ılık sıcaklıklarda geniş kıyı sularına sahip olduğu için karides yetiştiriciliği için ideal bir ortam olarak kabul edilir.

Pasifik Okyanusu'ndaki bir karides türü, 80'lerde Brezilya'da tanıtılarak yerel iklim koşullarına mükemmel adaptasyonlarından sonra kuzeydoğuya yayılmıştır. Örneğin Brezilya Karides Çiftçileri Derneği'nden alınan istatistiksel veriler, bu türlerin Brezilya üretiminin 1998 ile 2005 yılları arasında arttığını ve üretimlerinin yılda 7.000'den 65.000 tona çıktığını göstermektedir. Karides kafasının ve kabuğunun toplam ağırlığının yaklaşık %40'ını oluşturduğu düşünüldüğünde, artan karides üretimi büyük miktarda katı atık üretmekte ve bu da güçlü bir çevresel etki ile sonuçlanmaktadır.

Yine Brezilya’da yengeç, Brezilya'da halk arasında mangrovlarda daha büyük öneme sahip kabuklu *Uçá-crab* olarak bilinir ve 14. yüzyılın başlarında Brezilya'da yaşayan Cizvitler ve Portekizli gezginler tarafından raporlarda alıntılanmıştır. Ülkenin kıyı bölgelerinde aranan kabuklu türleri ve etleri pişirilerek tüketilir. Brezilya mangrovlarında yengeç yakalama faaliyeti bu bölgelerde yaşayan nüfusun en önemli geçim kaynaklarından biridir.

Kabuklu deniz ürünleri endüstrisinden kaynaklanan yıllık atık üretimi yaklaşık 39.000 tondur. Karides üretiminden elde edilen kalıntı, yaklaşık %15 ila %20 kitin, %25 ila %40 protein ve %40 ila %55 kalsiyum karbonat içerir. Yengeç kalıntıları, N, P, Ca ve Mg gibi yüksek düzeyde besin değeri içerir. Atıklar genellikle yeraltına gömülür veya deniz veya nehirlere atılarak çevre sorunlarına neden olur.

Kitin üretimi şu anda ABD (Oregan, Washington, Virginia), Japonya ve Antarktika'daki birkaç balıkçı filosu dahil olmak üzere dünyanın çeşitli yerlerindeki konserve fabrikalarında israf edilen karides ve yengeç kabuklarından yapılmaktadır. Polimer ayrıca Hindistan, Norveç, Kanada, İtalya, Polonya, Şili ve Brezilya'da daha küçük ölçekte üretilmektedir.

2.2 Karides (Caridea)

Karides her tür su habitatında bulunur ve denizel bir türdür. Tanımlanan türlerin yaklaşık dörtte biri tatlı suda bulunur. Macrobrachium rosenbergii gibi ticari olarak önemli birkaç türü içerir ve Antarktika hariç her kıtada bulunurlar. Deniz türlerini 5.000 m'ye (16.000 ft) kadar olan derinliklerde ve tropik bölgelerden kutup bölgelerine kadar görmek mümkündür.



Şekil 2.1 Caridea

Habitattaki büyük çeşitliliğe ek olarak, *Caridea* (Şekil 2.1), tam olarak büyüdüğünde birkaç milimetre uzunluğundaki türlerden, bir ayak uzunluğunda büyüklüğündekilere kadar, biçim bakımından büyük farklılıklar gösterir. İkincil olarak karideslerin bir çift saplı gözü vardır, ancak bazen sefalotoraksı koruyan kabukla örtülürler. Kabuk ayrıca, ağız bölümlerinin hareketiyle suyun pompalandığı solungaçları da çevrelemektedir.

2010 yılında, tüm karides ve karides türlerinin (3,5 milyon ton) küresel su ürünleri yetiştiriciliği, küresel vahşi avlanmayı (3,2 milyon ton) biraz aştı. Su ürünleri yetiştiriciliğine önemli ölçüde hiçbir *Caridean* dahil edilmedi, ancak vahşi doğada yaklaşık 430.000 ton ele geçirildi. Yani, küresel vahşi avlanmanın yaklaşık %13'ü veya tüm karideslerin toplam üretiminin yaklaşık %6'sı *Caridean*lardı.

2.3 Yengeç (Pavurya)

Yengeçler, tipik olarak çok kısa çıkıntılı bir "kuyruğa" (karın) sahip olan, *Brachyura* (Şekil 2.2) alt takımının dekapod kabuklularıdır. Tüm dünya okyanuslarında, tatlı suda ve karada yaşarlar, genellikle kalın bir dış iskeletle kaplıdırlar ve tek bir kıskaçları vardır. İlk olarak Jura Dönemi'nde ortaya çıkmışlardır.



Şekil 2.2 Brachyura

Yengeçler genellikle, esas olarak yüksek oranda mineralize kitinden oluşan ve bir çift şela (pençe) ile donanmış kalın bir dış iskelet ile kaplıdır. Yengeçlerin boyutları, birkaç milimetre genişliğinden 4 m'ye (13 ft) kadar bacak açıklığına kadar değişir.

Yengeçler dünyanın tüm okyanuslarında, tatlı sularda ve karada, özellikle tropik bölgelerde bulunur. Yaklaşık 850 tür tatlı su yengeci bulunmaktadır.

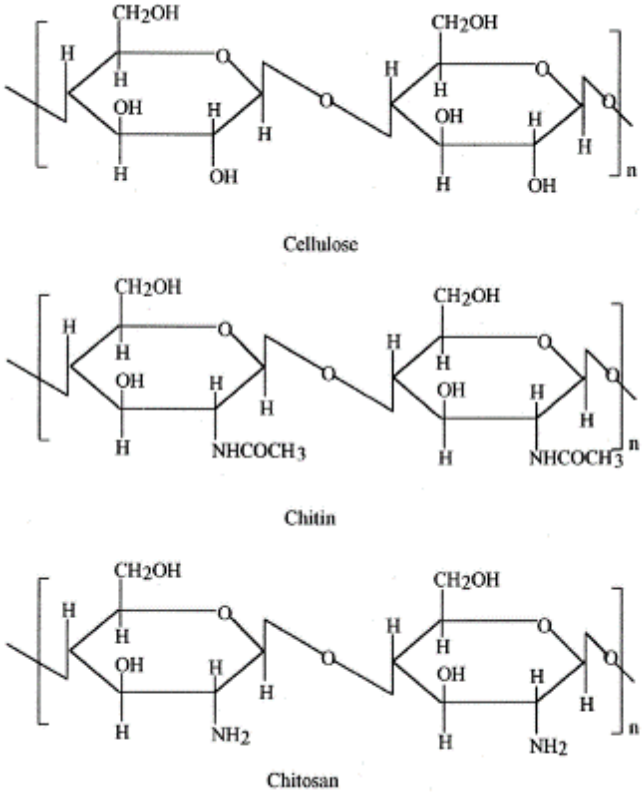
Yengeçler, dünya çapında yakalanan, yetiştirilen ve tüketilen tüm deniz kabuklularının %20'sini oluşturur ve bu miktar yıllık 1,5 milyon ton tutarındadır.

3
KİTOSAN

3.1 Kitosan Nedir?

Doğada bol miktarda bulunan bir mukopolisakarit olan ve kabukluların, böceklerin vb. canlıların destekleyici malzemesi olan kitin, 2-asetamido-2-deoksi-b-D-glikozdan oluşmaktadır. Kitin, kitinaz tarafından parçalanabilir. Azot varlığına rağmen immünojenisitesi son derece düşüktür. Çözünürlüğü ve düşük kimyasal reaktivitesi ile selüloza benzeyen yüksek oranda çözünmeyen bir malzemedir. Bir asetamido grubu içinde C-2 hidroksil pozisyonuna sahip selüloz olarak kabul edilebilir. Selüloz gibi, doğal olarak yapısal bir polisakkarit olarak işlev görür.

Kitin beyaz, sert, elastik olmayan, azotlu bir polisakkarittir ve kıyı bölgelerindeki yüzey kirliliğinin ana kaynağıdır. Kitosan, kitinin N-deasetillenmiş türevidir, ancak bu N-deasetilasyonu neredeyse hiçbir zaman tamamlanmamıştır. Bu nedenle kitin ve kitosan arasında N-deasetilasyon derecesi ile ilgili keskin bir isimlendirme tanımlanmamıştır (Muzzarelli, 1973; Zikakis 1984). Selüloz, kitin ve kitosan yapıları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

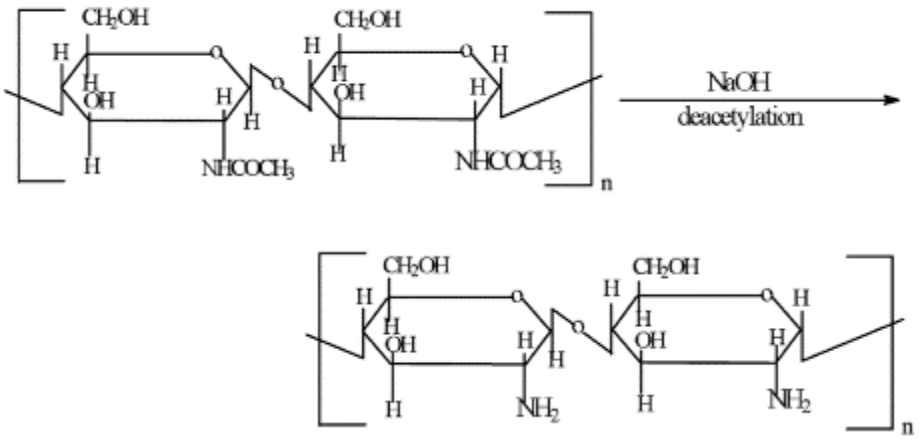


Şekil 3.3 Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapısı

Kitin ve kitosan, sentetik yolla elde edilmiş selüloza (%1,25) kıyasla yüksek nitrojen yüzdeleri (%6,89) nedeniyle ticari açıdan ilgi çekicidir. Bu durum kitini yararlı bir şelatlama maddesi yapar (Muzzarelli, 1973). Günümüz polimerlerinin çoğu sentetik malzemeler olduğundan; biyo-uyumlulukları ve biyo-bozunurlukları selüloz, kitin, kitosan ve bunların türevleri gibi doğal polimerlere göre çok daha sınırlıdır. Bununla birlikte, doğada bol bulunan bu malzemeler, aynı zamanda, reaktivite ve işlenebilirliklerinde bir sınırlama sergilemektedir (Mass vd., 1998; Illum, 1998). Bu açıdan kitin ve kitosan, bu doğal polimerlerin biyo-uyumluluk, biyo-bozunabilirlik, toksik olmama, yüksek adsorpsiyon özellikleri vb. gibi özelliklere sahip olması nedeniyle uygun fonksiyonel materyaller olarak önerilmektedir.

Son zamanlarda, potansiyel bir polisakkarit kaynağı olarak kitosan oldukça dikkat çekmektedir (Nishimura vd., 1991). Kimyasal modifikasyonlarla (Toffey vd., 1996; Kim vd., 1994; Crini vd., 1997) kitosanın fonksiyonel türevlerini hazırlamak için çeşitli çabalar bildirilmiş olsa da, çok azı genel organik çözücülerde (Sakamoto vd., 1995; Knaul ve Creber, 1997) ve bazı ikili çözücü sistemlerinde (Sakamoto vd., 1994; Tseng vd., 1995) çözünürlüğe ulaşmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş kitin ve kitosan yapıları,

genel organik çözücülerde iyileştirilmiş çözünürlükle sonuçlanan daha pek çok çalışma tarafından da rapor edilmiştir (Kurita vd., 1992; Kurita vd., 1991, Luyen ve Rossbach, 1995; Qurashi vd., 1992; Kubota, 1997; Hirano, 1978; Urbanczyk ve Lipp-Symonowicz, 1994; Kurita vd., 1993; Holme ve Hall, 1991).



Şekil 3.4 Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen kitosanın kimyasal yapısı

Kitin ve kitosan üretimi şu anda Oregon, Washington, Virginia ve Japonya'daki konserve endüstrileri ve Antarktika'daki çeşitli balıkçı filoları tarafından atılan yengeç ve karides kabuklarına dayanmaktadır. Birçok ülke, Norveç, Meksika ve Şili gibi, kullanılmamış büyük kabuklu kaynaklarına sahiptir (Muzzarelli vd., 1984). Gıda endüstrisi atığı olarak elde edilen kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarından kitosan üretimi, özellikle karotenoidlerin geri kazanımını içeriyorsa, ekonomik olarak uygundur. Çünkü kabuklar, şimdiye kadar sentezlenmemiş olan ve su ürünleri yetiştiriciliğinde, özellikle somon balığı için bir balık yemi katkı maddesi olarak pazarlanan ve bir karotenoid olan astaksantin içerir.

Karides kabuklarından 1 kg %70 deasetillenmiş kitosan üretmek için nitrojen, işlem suyu (0,5 t) ve soğutma suyuna (0,9 t) ek olarak 6,3 kg HCl ve 1,8 kg NaOH gerekmektedir. Üretim maliyetini hesaplamak için önemli noktalar ise işçilik ve konuma bağlı olarak değişen nakliyedir. Hindistan'da, Kerala'daki Merkez Balıkçılık Teknolojisi Enstitüsü, kitin ve kitosan üzerine araştırma başlatmıştır. Araştırmalarından, kuru karides atığının %23 ve kuru squilla-peygamber devesi karidesi türünün %15 kitin içerdiğini bulmuşlardır (Madhavan, 1974). Ayrıca, Hindistan'da ortalama bir kabuklu deniz hayvanı katı atık fraksiyonunun 60.000 ila 80.000 ton arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Madhavan vd., 1986 ve Gopakumar vd., 1997). Kitin ve kitosan artık ticari olarak Hindistan, Japonya,

Polonya, Norveç ve Avustralya'da üretilmektedir. Kitosanın dünya çapındaki fiyatı ise (küçük miktarlarda) Sigma Aldrich 2000 yılı fiyat listesine göre 10 g için 7,5 ABD Doları olarak bilinmektedir.

3.2 Kitosanın Kullanım Alanları

Biyoparçalanabilir özellikte olması nedeniyle alerjik ve toksik olmayan bu maddenin medikal ve farmasötik açıdan önemli kullanım alanları mevcuttur. Yara bandı yapımında kullanılan bu madde ayrıca yara tedavisini hızlandırmak için sargı bezi yapımında da kullanılır. Hemostatik özellikte olan bu polimer kan pıhtılaştırıcı özelliğe sahiptir. Film oluşturabilme gibi bir özelliğe sahip olması kitosanın yapay böbrek zarı yapımında kullanılmasını sağlamıştır. Tıpta cerrahi iplik, yapay deri, diş dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Kitine olan ilgi, insan vücut sıvılarında bulunan bir enzim olan lizozimin kimyasal davranış ve özelliklerinin incelenmesinden kaynaklanmaktadır (Muzzarelli, 1997). Son otuz yılda kitin ve kitin türevleri için çok çeşitli tıbbi uygulamalar bildirilmiştir (Whistler, 1983; Yalpani vd., 1992; Pariser ve Lombadi, 1980). Kitosanın yara iyileşmesinde fibroplaziyi inhibe etmek ve doku kültüründe doku büyümesini ve farklılaşmayı teşvik etmek için kullanılabileceği de öne sürülmüştür (Muzzarelli vd., 1999).

Kitinin zayıf çözünürlüğü, kullanımındaki en önemli sınırlayıcı faktördür. Bu sınırlamaya rağmen, kitin ve modifiye kitinlerin suni lifler için hammadde olarak kullanılması gibi çeşitli uygulamaları rapor edilmiştir (Ratke ve Hodson, 1994). Kitin ve kitosandan yapılan liflerin, emilebilir dikişler ve yara pansuman malzemeleri olarak faydalı oldukları görülmüştür (Nakajima vd., 1984; Kumar, 1999; Muzzarelli vd., 1997). Kitin dikişler, diğer emilebilir dikişlerles orunlu alanlar olan safra, idrar ve pankreas özsuyundaki saldırılara karşı direnç göstermektedir (Nakajima vd., 1984). Kitin ve kitosan liflerinden yapılan yara bezlerinin atık su arıtımında uygulamaları olduğu da iddia edilmiştir. Burada, kitosan tarafından şelasyon yoluyla ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması çok dikkat çekmektedir (Kumar vd., 1998). Giyim endüstrisinde çok daha geniş kapsamlı kullanımları uzun vadeli bir olasılık olabilir (Mark vd., 1985).

Kitosan kullanım alanları Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kitosanın kullanım alanları

Antimikrobiyal madde	• Tarımsal hammaddelerde bakteri ve küf gelişimi önleyici
Gıda endüstrisi	• Çevre ve gıda arasındaki nem transfer kontrolü • Antimikrobiyal bileşik kontrolü • Antioksidatif katkı maddesi • Gıda kaplama malzemesi • Şarap prosesi • Meyvelerde oluşan kararmaları önleyici • Solunum oranı kontrolü
Katkı maddesi	• Renk sabitleştirme • Doğal tatlandırıcıları arttırma • Meyve suları asidite kontrolü • Kas yapısı kontrol maddesi • Kalınlaştırıcı ve stabilize edici madde
Besinsel kalite	• Gastrit önleme • Kolesterol düşürme • Bebek besini içeriğinde kullanılma • Kabuklu canlılar ve balıkların yemi olarak • Yağ absorpsiyonu azaltma
Suyun saflaştırılması	• Pestisit, metal iyonları ve fenollerin tutulması • Renklendiricilerin uzaklaştırılması • Alkol ve suyun ayrıştırılmasında geçici kimyasal bağlar oluşturması
Diğer	• Enzim inaktivasyonu • Yara iyileştirmede keratinositlerin gelişimini destekleyici özelliğe sahip olması • Kağıt bazlı kartonların malzeme katkısı olması • Hayvan yemi • Atıksu arıtımı

3.3 Uygulama Esnasında Kitosan Üzerine Etki Eden Parametreler

Aynı doğal polisakkarit grubunda olan selüloz, kitin ve kitosan birbirinden farklı kimyasal ve fiziksel yapılara sahiplerdir. Örneğin kitosan, kitinin N-deasetilasyonundan elde edilmesine karşın kitin hidrofobik özellik göstererek kuvvetli asit çözeltilerinde çözünebilirken; kitosan seyreltik asit çözeltilerinde yüksek oranda çözünebilmektedir. Bu gibi farklılıklar aynı aileden olan bu polisakkaritlerin üretimi ve gösterdikleri performanları değiştirmektedir (Madhavan, 1992). Kitosan eldesi sonucunda kitosan

performansı üzerine etki eden parametreler; molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi, çözünürlük ve viskozite şeklinde sıralanabilir.

Molekül Ağırlığı: Kitosan için sentetik veya doğal polimerlerle uygulamada dikkat edilen parametre molekül ağırlığıdır. Piyasadaki kitosanın molekül ağırlığı atomik kütle birimince 100.000–1.200.000 Dalton arasında değişmektedir. Deasteliasyon koşulları (ortam, süre, sıcaklık, deasetilasyon için kullanılan NaOH konsantrasyonu) ve hammadde, kitin ve kitosanın molekül ağırlıklarını etkilemektedir. Ortamda çözünen oksijen, kitosanın parçalanmasına neden olarak molekül ağırlığını düşürebilmektedir (Leceta vd., 2013). Sıcaklığın 280ºC üzerinde olması durumunda kitosan termal olarak parçalanmaya başlamakta ve böylelikle molekül ağırlığında azalma meydana gelmektedir. Kitosan moleküler ağırlığının ölçümünde; kromatografi (Huei ve Hwa, 1996) Işık dağılımı (Light dispersion) (Muzzarelli, 1977) Viskozimetre (Maghami ve Roberts, 1988) yöntemleri kullanılmaktadır.

Deasetilasyon Derecesi: Belirli derecede (% 60 ve üzeri) deasetillenen kitinden kitosan elde edilmektedir. Kitin yapısındaki aminoasetil gruplarında asetil gruplarının (CH3-CO) uzaklaştırılması ve geride kalan amin grubu (NH2) kitosan bileşimi ise deasetilasyon işlemidir. Buradaki amino grup sayısının asetilamino grubuna oranı ise Deasetilasyon Derecesi (DD) olarak adlandırılmaktadır. Kitosanın deasetilasyon derecesi, çözünme özellikleri de dahil olmak üzere pek çok parametreye etkisi bulunmaktadır. (Dutta vd., 2011; Hosseinnejad ve Jafari, 2016).

Deasetilasyon derecesi, üretim şekli veya hammadde olarak kullanılan kabuklu deniz canlılarının cinsine göre % 56-99 oranları arasında değişiklik gösterebilmektedir (Belli ve Çelik, 2012).

Viskozite: Kitosan özelliklerine etki eden bir diğer parameter olan viskozite ise demineralizasyon süresine bağlı değişkenlik gösterebilmektedir. Demineralizasyon süresi arttıkça, viskozite düşmektedir. Yapılan çalışmalarda, depolama koşulu 4°C civarında olan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür (Chang vd., 2015).

Çözünürlük: Kitinin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile yarı kristalin yapısında olması nedeniyle seyreltik asitler ve organik çözeltilerde çözünmemektedir. Kitosan ise katyonik yapıya sahip olması nedeniyle pH<6 ortamında seyreltik organik

asitli çözeltilerde kolayca çözünebilmektedir ancak kitosan çözünürlüğü inorganik asitler içerisinde oldukça düşüktür. Kitosanın çözünmesi için genellikle formik asit, laktik asit ve asetik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır.

Çözünürlüğü de etkileyen çözücü konsantrasyonu, sıcaklık ve partikül büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar da iyi bir çözünürlük için kitosanın en az % 75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermektedir (Baxter vd., 1992; Niola vd., 1983).

4
AĞIR METAL GİDERİMİ

4.1 Ağır Metal Kirliliği ve Atık Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metaller, atom ağırlıkları 63,5 g/mol ile 200,6 g/mol arasında ve özgül ağırlığı 5,0 g/cm^3'ten büyük olan elementlerdir. Ağır metallerin çoğu, sağlık veya çevre için oldukça tehlikelidir. Endüstriyel atık sudaki ağır metaller arasında kurşun, krom, cıva, uranyum, selenyum, çinko, arsenik, kadmiyum, gümüş, altın ve nikel bulunmaktadır (Ahalya vd., 2003). Ağır metaller arasında insan sağlığına yönelik başlıca tehditleri kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik maruziyeti oluşturmaktadır. Bu metaller kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve insan sağlığı üzerindeki etkileri Dünya Sağlık Örgütü gibi uluslararası kuruluşlar tarafından düzenli olarak gözden geçirilmiştir. Akut ağır metal zehirlenmeleri, merkezi sinir fonksiyonuna, kardiyovasküler ve gastrointestinal (GI) sistemlere, akciğerlere, böbreklere, karaciğere, endokrin bezlerine ve kemiklere zarar verebilir. Kronik ağır metal maruziyeti, aynı sistemlerin çeşitli dejeneratif hastalıklarında rol oynar ve bazı kanser riskini artırabilir.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yönteme ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonunun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması bu metaller için ikincil kullanımda bir kaynak oluşturabilir (Kızılkaya vd., 2010). Ağır metal iyonlarının gideriminde; membran, koagülasyon, kimyasal çöktürme, oksidasyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon, filtrasyon, çözücü adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Srivastaya vd., 2016).

4.1.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme prosesleri, kimyasal reaktiflerin eklenmesi ve ardından çöken katıların temizlenen sudan ayrılması durumudur. Metallerin çökmesi, şap, kireç, demir tuzları ve diğer organik polimerler gibi pıhtılaştırıcıların eklenmesiyle sağlanır. Gopalratnam vd. (1988), bir hidroksit çökeltme ve havayla yüzdürme sistemi kullanarak

endüstriyel atık sulardan 80% oranında Zn, Cu ve Pb giderildiğini ve 96,2% oranında ise petrolün giderildiğini bulmuştur.

4.1.2 Elektrodiyaliz (Membran)

Elektro Diyaliz (ED), iyonların bir elektrik potansiyelinin etkisi altında yarı geçirgen zar yoluyla taşındığı bir zar işlemidir. Zarlar katyon veya anyon seçicidir, bu da temelde pozitif iyonların veya negatif iyonların akacağı anlamına gelir. Katyon seçici membranlar, negatif yüklü iyonları reddeden ve pozitif yüklü iyonların akmasına izin veren, negatif yüklü maddeye sahip polielektrolitlerdir.

4.1.3 Koalügasyon/Flokülasyon

Koagülasyon (pıhtılaşma) ve flokülasyon (topaklanma), içme suyu arıtımının yanı sıra atık su arıtımının da önemli bir parçasıdır. Pıhtılaşma, suya bir kimyasal veya koagülant eklendiğinde meydana gelen kimyasal reaksiyondur. Pıhtılaştırıcı, sudaki kolloidal materyalin topak adı verilen küçük kümeler halinde birleşmesini sağlar. Askıdaki madde daha sonra bu topaklara çekilir. Flokülasyon, topakların kolayca yerleşecek bir boyuta gelmesini ve büyümesini sağlamak için suyun yavaşça ve nazikçe karıştırılmasıdır. Randtke vd. (1997), organik kirleticilerin pıhtılaşma yoluyla uzaklaştırılmasında yer alan temel mekanizmaları gözden geçirmiştir. Kuo vd. (2001), şap pıhtılaşması sırasında çözünmüş organik maddenin uzaklaştırılmasında başlangıç pH ve bulanıklık, şap ve ozonlama öncesi dozlar ve flokülasyon süresinin etkilerini incelemiştir.

4.1.4 Ultrafiltrasyon

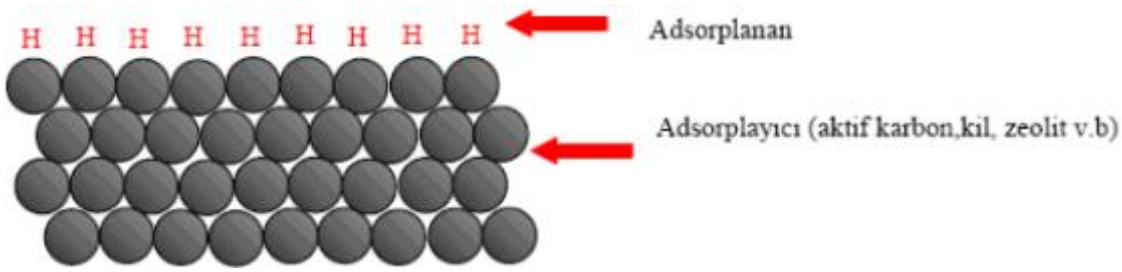
Ultrafiltrasyon, 0,1 ila 0,001 mikron aralığında gözenek boyutlarına sahip membranların kullanıldığı bir ayırma işlemidir. Tipik olarak, ultrafiltrasyon, yüksek moleküler ağırlıklı maddeleri, koloidal malzemeleri ve organik ve inorganik polimerik molekülleri uzaklaştırma prensibine dayanır. Partiküller, kolloidler ve makro-moleküller korunurken su ve düşük moleküler ağırlıklı maddelerin bir zardan geçtiği basınçla çalışan bir arıtma işlemidir. Parçacıkların veya zarın elektrik yükü ve yüzey kimyası saflaştırma verimliliğini etkileyebilse de, birincil çıkarma mekanizması boyut farkıdır.

4.1.5 Ters osmoz

Ters ozmoz işleminde selofan benzeri zarlar, kirli sudan arıtılmış suyu ayırır. Ters osmoz, membranın konsantre tarafına bir basınç uygulandığında, arıtılmış suyu seyreltik tarafa zorlar, konsantre taraftan itilen safsızlıklar, itilen suda yıkanır. Ters osmoz prosesleri için belirtilmiş uygulamalar arasında organik içerikli atık suların arıtılması, elektro-kaplama ve metal terbiye işlemlerinden kaynaklanan atık sular, kağıt hamuru ve kağıt, madencilik ve petrokimya, tekstil ve gıda işleme endüstrileri, radyoaktif atık su, belediye atıksuları ve kirlenmiş yeraltı suları yer almaktadır (Slater vd., 1983; Cartwright, 1985; Ghabris vd., 1989; Williams vd., 1990).

4.1.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözünen bir gaz veya sıvının katı veya sıvı adsorban yüzeyinde birikerek moleküler veya atomik bir film oluşturduğunda meydana gelen bir süreçtir (Şekil 4.1). Adsorpsiyon, çoğu doğal yollarla gerçekleşen fiziksel, biyolojik ve kimyasal bir sistemle çalışır ve aktif kömür, sentetik reçineler ve su arıtma gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyonun, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle atık su arıtımı için oldukça uygun olduğu düşünülmektedir (Yadanaparthi vd., 2009, Kwon vd., 2010). Adsorpsiyon, çeşitli endüstriyel atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Gottipati vd., 2012).



Şekil 4.5 Adsorplanan madde ve adsorplayıcı

Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbandır. Genellikle küçük topaklar veya toz halinde hazırlanan, grafit kafesli mikro kristalitlerden oluşan, oldukça gözenekli, amorf bir katıdır. Çok çeşitli toksik metalleri çıkarabilir.

Metal iyonlarının adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanlar arasında aktif karbon (Pollard vd. 1992, Satapathy vd. 2006), kil mineralleri (Wilson vd. 2006), biyomalzemeler, endüstriyel katı atıklar ve zeolitler (Wang vd. 2008) bulunmaktadır. Endüstriyel veya tarımsal işlemlerden kaynaklanan doğal malzeme veya belirli atıklar da düşük maliyetli adsorbanların kaynaklarından biridir. Genel olarak, bu malzemeler yerel olarak ve büyük miktarlarda kolaylıkla temin edilebilir. Bu nedenle ucuz ve oldukça düşük maliyete sahiplerdir (Mohana vd. 2007).

4.1.6.1 Kitosan ile Adsorpsiyon

Ağır metal iyonları giderimi yöntemlerinin yüksek maliyeti, ikincil kirliliğe sebep olması ve düşük metal konsantrasyonlarında etkin olmamaları, araştırmacıları alternatif yöntem arayışına itmiştir. Araştırmalar, adsorpsiyonun bu metotlara kıyasla düşük maliyetli ve daha verimli sonuçlar verdiğini göstermiştir (Gyliene vd. 2002). Doğal malzemelerin adsorban olarak kullanımı uzun süredir bilinmekte ve düşük maliyetinden dolayı önemini korumaktadır. Bu alanda kitosanın olağanüstü adsorpsiyon verimliliğiyle benzersiz bir biyosorbent olduğu ortaya çıkmıştır. Tükenmeyen kaynaklardan türetilen kitosan, toksik olmaması ve biyobozunurluğu ile adsorban olarak büyük ilgi görmektedir.

Kitosan, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında ve eklembacaklıların dış iskeletinde bol miktarlarda bulunan ve yeryüzünde selülozdan sonra en yaygın doğal biyopolimer olan kitinin deasetile edilmiş halidir. Kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH3) gruplarının amino (-NH2) gruplarına dönüştürülmesiyle deasetilasyon işlemi gerçekleştirilir (Bassi vd. 2000). Kitosan, geniş yüzey alanı, gözenekliliği ve dayanıklılığı ile çok etkili bir adsorban olduğu için endüstriyel kullanımı genelde bu amaca yöneliktir. Toksik olmaması ve biyoaktif özellikleri sayesinde kitosan, ilaç sanayi ve medikal uygulamalarda, gıda ambalajlarında ve su arıtım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Asandei vd. 2010).

4.1.6.2 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Ağır metallerde adsorpsiyon kinetiği pek çok parametre tarafından etkilenir. Üç aşamada gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin ilk adımı olarak çözünen maddelerin adsorban yüzeyinde tutunmasını sağlayacak maddeyi saran sıvı bir film içersinden geçmesi gerekmektedir. İkinci olarak adsorban yüzeyine tutunan maddelerin gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu olarak adlandırılan geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen maddelerin, adsorban madde

üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında pH, karıştırma hızı, sıcaklık, adsorplanan madde, adsorban türü ve çözücünün özellikleri gibi etmenler de bulunmaktadır.

pH: Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam pH'ı adsoprsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplanabildiklerinden, çözeltinin pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha yüksek oranda adsorplanabilirken organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanır.

Karıştırma hızı: Karıştırma hızı, adsorpsion prosesinde por difüzyonu ve film difüzyonununun adsorpsiyon hızını limitleyen etmendir. Karıştırma hızının düşük olması durumunda sıvı film kalınlığı artarak film difüzyonunu etkilemektedir. Bu durumda film difüzyonunun adsorpsiyon hızını sınırlandırması gerçekleşmektedir. Yeterli karışımda ise film difüzyonunun limiti normalleşirken por difüzyonu hızı limitleyen duruma gelmektedir. Bu nedenle genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

Sıcaklık: Adsorpsiyon performansını etkileyen bir diğer faktör olan sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artarken azaldıkçaadsorpsiyon azalmaktadır. Ancak ekzotermik bir proseste adsorpsiyon performansı sıcaklık azaldıkça artabilmektedir.

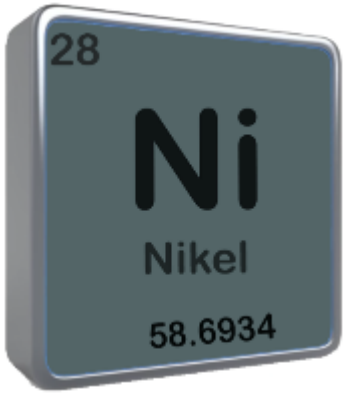
Adsorbentin özellikleri: Adsorpsiyon, adsorban maddenin yüzeyinde gerçekleştiğinden, adsorpsiyon performansı yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir. Adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olması, daha yüksek adsorpsiyon performansı göstereceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle adsorbanın geniş gözenek hacmine, geniş yüzey alanına, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ile parçacıklı bir yapıda olması gerekmektedir.

Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri: Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için molekülün çözücüden ayrılabilmesi ve adsorban yüzeyine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa bir başka deyişle hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma o denli az olur (Sewyandi vd. 2011).

5
ÇALIŞMADA KULLANILAN AĞIR METALLER

5.1 Nikel (Ni)

Nikel (Ni), gümüş beyazı, sert ve sünek bir metal olup, yerkabuğunda en bol bulunan 24. elementtir ve tahmini konsantrasyonu %0,008'dir (Kerfoot, 2005). Ni'nin atom numarası 28, elektron konfigürasyonu 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d8 4s2 ve atom kütlesi 58.7'dir.



Şekil 5.6 Nikel - Periyodik tablo

Ni normalde yüz merkezli bir kübik kristal kafes oluşturmaktadır. Bu konfigürasyonda Ni, oda sıcaklığında ferromanyetiktir. Ni'nin ferromanyetik olmayan altıgen bir formu da bilinmektedir. Ni'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, oluşumu, ekstraksiyonu ve saflaştırma yöntemleri Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry'de (Kerfoot, 2005) ayrıntılı olarak sunulmaktadır. Aynı kaynak Ni'nin bileşikleri ve alaşımları hakkında da detaylı bilgiler içermektedir (Lascelles vd., 2005; Strassburg, 2005).

Ni, Ni bileşikleri ve Ni alaşımları birçok endüstriyel ve ticari uygulamada kullanılmaktadır. Ni'nin çoğu, yüksek korozyon ve sıcaklık direnci özelliklerine sahip paslanmaz çelik, demir dışı alaşımlar ve Ni bazlı süper alaşımların üretimi için kullanılır (Reck vd. 2008). Ni alaşımları, endüstriyel makinelerden hassas elektroniklere kadar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı Ni bileşikleri ve kompleksleri, çeşitli sentezlerde etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır (Marafi ve Stanislaus, 2008; Perosa ve Tundo, 2005; Younkin vd., 2000).

Ni nispeten yüksek bir fiyata sahiptir. Ni fiyatındaki dalgalanma, diğer birçok metale benzer bir davranışa sahiptir. Örneğin, 1990 ve 2004 yılları arasında fiyatlar yaklaşık 5

ila 10 USD/kg arasında olmasına karşın 2005'te yaklaşık 17 USD/kg'a yükselmiştir. 2006 yılında, talepteki keskin artış nedeniyle (Reck vd., 2008), Ni'nin fiyatı yaklaşık 32 USD/kg'a düşmeden önce 50 USD/kg üzerine çıkmıştır. Temmuz 2012 itibari ile Ni fiyatı 16 ile 17 USD/kg arasında değişmektedir.

Yukarıda verilmiş bilgiler, Ni'nin geri dönüştürülmesi, metal değerlerinin geri kazanılması ve yeniden kullanılması ve aynı zamanda çevresel risklerin önlenmesi için farkındalık kazandırmak adına verilmiştir. Bu inceleme ile hem atık sulardan Ni'nin uzaklaştırılmasını hem de kullanılmış piller, kullanılmış katalizörler, boşaltma elektrolitleri ve diğerleri dahil olmak üzere çeşitli atıklardan geri kazanımına dikkat çekilmiştir.

Tehlike potansiyeli yüksek ağır metallerle yüklü büyük miktarlarda atık su oluşması nedeniyle, Nikel hem çevre hem de insan sağlığı için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Son yıllarda farklı fiziko-kimyasal arıtma teknikleri ortaya çıkmış, avantajları ve sınırlamaları bir dizi yeni ve kapsamlı inceleme gerçekleştirilmiştir (Barakat, 2011; Chen, 2004; Fu ve Wang, 2011; Kurniawan vd., 2006; Zamboulis vd., 2011). Bu teknikler arasında çökeltme, iyon yüzdürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve elektro-pıhtılaştırma, yüzdürme, diyaliz, iyonsuzlaştırma ve biriktirme dahil olmak üzere çeşitli elektrokimyasal arıtma teknikleri yer almaktadır.

5.2 Kadmiyum (Cd)



Şekil 5.7 Kadmiyum – Periyodik tablo

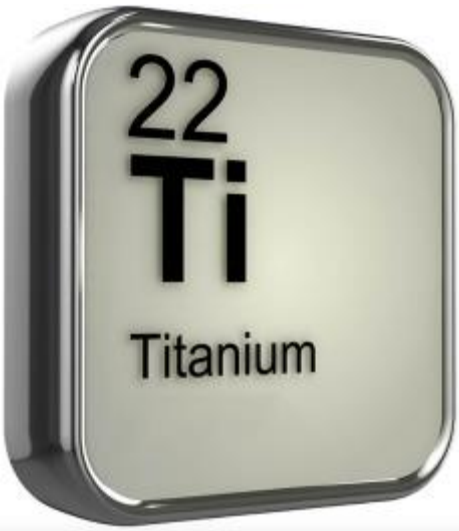
Kadmiyum en toksik ağır metallerden biri olarak çevrecilerin büyük ilgisini çekmektedir. Atık akımları ile çevreye kadmiyum salınımının başlıca kaynakları, elektrokaplama, eritme, alaşım üretimi, pigmentler, plastik, pil, madencilik ve arıtma işlemleridir (Holan vd., 1993; Volesky vd., 1993; Chong ve Volesky, 1995). Kadmiyum, canlı sistemlerde

kolayca birikmesi çevre üzerindeki olumsuz etkisi ile bilinmektedir. Kadmiyumdan kaynaklanan olumsuz sağlık etkilerinin insanlarda böbrek rahatsızlıkları, akciğer yetmezliği, kemik lezyonları, kanser ve hipertansiyon olduğu bildirilmiştir (Yin ve Blanch, 1989; Sharma, 1995). Adsorpsiyon yöntemi, hükumetlerin sıkı düzenlemelerince kadmiyumu dikte edilen seviyelere indirgemek için yeterince yüksek bir etkiye sahiptir (Gourdon vd., 1994). Bu durumda seyreltik sulu atıklardan eser miktarda toksik metallerin uzaklaştırılması için biyomateryal teknolojisinin uygulanmasına olan ilgi artmıştır. Algler, bakteriler, mantarlar, yüksek bitkiler ve bu organizmalardan türetilen ürünler dahil olmak üzere biyomalzemelerin, belirli kimyasal türleri ortadan kaldırdığı gösterilmiştir (Corder ve Reeves, 1994; Atkinson vd., 1998).

Yaygın kadmiyum kontaminasyonu ve düşük içme suyu miktarı göz önüne alındığında, atık suları boşaltmadan önce kadmiyumun giderilmesine önem verilmelidir. Bu amaçla filtrasyon, kimyasal çöktürme, pıhtılaşma, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran prosesi gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılabilir (Carolin vd., 2017; Rodriguez-Narvaez vd., 2917). Bu teknikler arasında adsorpsiyon, prosesin basitliği, yüksek verimliliği, kolay geri kazanımı ve maliyet düşüklüğü nedeniyle en popüler yöntemlerden biri olarak kabul edilmiştir. Bu amaç için ideal bir adsorban, yüksek yüzey alanına, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, mekanik stabiliteye sahip olmalı ve kolayca yenilenebilmelidir. Çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresi ve adsorban dozu gibi proses parametrelerinin de adsorpsiyon etkinliği üzerinde önemli etkileri vardır.

Yaygın olarak kullanılan aktif karbon ve iyon değişim reçineleri nispeten pahalı malzemeler olmasından dolayı zehirli kadmiyumun kirlenmiş sulardan uzaklaştırılma ihtiyacı da araştırmacıları düşük maliyetli alternatiflerin kullanımına yöneltmiştir. Doğal malzemeler veya sanayi ve tarımsal işlemlerden kaynaklanan belirli atıklar, düşük maliyetli adsorban kaynaklarındandır. Düşük maliyetli adsorbanlar terimi, bu malzemelerin kolayca ve yerel olarak büyük miktarlarda temin edilebilmesi, ucuzluğu ve satın alınabilirliği ile ilişkilidir. Kyzas ve Kostanoğlu (2014), bu tür malzemeler için "yeşil adsorbanlar" olarak adlandırılan yeni bir terim ortaya koymuşlardır.

5.3 Titanyum (Ti)



Şekil 5.3 Titanyum – Periyodik tablo

Titanyum (Ti), yerkabuğunda en bol bulunan dokuzuncu element ve en bol bulunan yedinci metaldir (Barksdale, 1968). Dünya çapında 600 milyon tonu aşan önemli rezervleri ile tahmini yıllık Ti metal üretimi 90 000 ton, titanyum dioksit (TiO_2) yıllık üretimi ise yaklaşık 4,3 milyon tondur (Emsley, 2001). Ti, metal alaşımlardan havacılık uygulamalarına ve biyomedikal cihazlara kadar çok sayıda endüstriyel uygulamaya sahipken, çıkarılan Ti'nin yaklaşık %95'i, Ti içeren cevherlerin karbon, klor, oksijen veya sülfürik asit ile işlenmesi yoluyla neredeyse saf TiO_2'ye rafine edilmektedir (Lomer vd., 2000). Atıl, biraz opak ve solmaya karşı dirençli olduğundan, TiO_2; boyalar, kağıtlar, plastikler, güneş kremleri ve hatta yiyecekler dahil olmak üzere çok çeşitli tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır (Lomer vd., 2000; Reijnders, 2006). Günlük insan TiO_2 alımının (ortalama boyut <200 nm) 5,4 mg/gün'ü aştığı tahmin edilmektedir (Lomer vd., 2000). İnsan kemiklerinde Ti bulunmasına rağmen TiO_2 tüketimi insanlarda ciddi bir birikime yol açmaktadır (Schroeder vd., 1963). Bu nedenle, insanlar, kanalizasyonla atık su arıtma tesislerine (AAT'ler) taşınacak olan yutulmuş TiO_2'yi vücutlarından atmalıdır.

TiO_2, nanoteknolojiye dayalı tüketici ürünlerinde kullanılan en sık rapor edilen mühendislik malzemeleri arasındadır (Aitken vd., 2006). Nanomalzeme içeren tüketici ürünlerinin doğrudan ve dolaylı kullanımları, mühendislik ürünü nanomalzemelerin evsel kanalizasyona salınmasına yol açmaktadır (Benn ve Wasterhoff, 2008; Nowack vd., 2007). Yakın tarihli bir çalışma, bina cephelerindeki boyalardan sentetik TiO_2 nanoparçacıklarının salındığına dair kanıtlar sunmuş ve bu çalışmada bir yağmur

fırtınasından sonra kentsel akışta önemli miktarda TiO_2 nanoparçacıkları ölçülmüştür (Kaegi vd., 2008). Bu nedenle, insanlardan atılıma ek olarak, güneşten koruyucular ve boyalardaki TiO_2'nin temizlenmesi veya kanalizasyon sistemlerine atılması önemlidir. ABD nüfusunun %80'inden fazlasına hizmet eden belediye tarafından yoğun bakteri topluluklarının (aktif çamur) kirleticileri emen ve ayrıştıran biyolojik arıtma kullanılmaktadır (Rittmann ve McCarty, 2001). Atık sularda Ti'nin kaynakları, oluşumu ve morfolojisi ile AAT'lerde Ti giderimini etkileyen faktörler hakkında daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır. Ayrıca, TiO_2 onlarca yıldır kullanıldığından, çevredeki nanomalzemelerin, özellikle TiO_2 gibi benzer malzemelere hizmet oluşturulmalıdır (Ritmann ve McCarty, 2001).

5.4 Baryum (Ba)



Şekil 5.4 Baryum – Periyodik tablo

Baryum, periyodik tablonun 2. grubuna ait alkali toprak metallerinden biridir. Atom bolluğu bakımından 19. sıradadır (Mason, 1952).

Yumuşak, gümüş renkli çok reaktif ve doğada serbest halde bulunmayan bir metaldir. Bununla birlikte, bileşikleri doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Başlıca mineralleri baryum sülfat ve baryum karbonattır. Baryum sülfat, doğada büyük tortular olarak bulunur. Baryum bileşiklerinin yıllık toplam üretiminin 6.106 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam dünya rezervlerinin 450.106 ton civarında olduğu düşünülmektedir (Kenneth, 1995).

Baryum tüm bileşiklerinde +2 oksidasyon durumuna sahiptir. Hemen hemen tüm okso-asitlerle kararlı tuzlar oluşturur. Isıtıldığında, halojenlerle kolayca birleşir.

Baryum ve baryum-alüminyum alaşımlarının kullanımı, televizyon resim tüplerinden, verici valflerinden ve vakum tüplerinden istenmeyen gazların son izlerini çıkarmaktır (Misumi vd., 1980). Baryum ve alüminyum alaşımları akkor lambalarda da kullanılmaktadır (Ward ve Illum, 1980). Baryum, tüplerin çalışma sıcaklıklarında düşük buhar basıncına sahip olduğu ve oksijen, nitrojen, hidrojen, karbon dioksit, su buharı gibi istenmeyen gazlara karşı çok reaktif olduğu için özellikle alıcı olarak çok uygundur.

Baryumun diğer birçok kullanımı literatürde tanımlanmıştır, ancak bunlar önemsizdir. Örneğin; rulman alaşımlarında, sürünme direncini arttırdığı kurşun-kalay lehimleme alaşımlarında (Paschen vd., 1969), bujiler için nikel alaşımlarında (Nikolaev ve Vasilev, 1980), yüksek kaliteli çelik için oksijen giderici olarak kullanılan kalsiyum, silikon, alüminyum ve mangan içeren alaşımlarda (Obinata vd., 1965) ve çelik ve dökme demir için aşılayıcı olarak kullanılmıştır. Baryum ayrıca iyi bir indirgeyici ajandır; bununla birlikte, yüksek atom kütlesi ve nispeten yüksek fiyatı nedeniyle normalde bu amaç için kullanılmamaktadır.

İyon değiştirme, kireç yumuşatma, konvansiyonel pıhtılaşma, aktif karbon adsorpsiyonu, ters ozmoz, elektrodiyaliz ve distilasyon gibi arıtma teknikleri baryumun uzaklaştırılması için gerekli arıtma teknikleri olarak tanımlanmıştır.

İyon değişimi ve kireç yumuşatmanın baryumu uzaklaştırmak için teknik olarak uygulanabilir, etkili ve nispeten ekonomik teknikler olduğu kanıtlanmıştır. Toz veya granüler aktif karbon (GAC) kullanılarak aktif karbon adsorpsiyonunun etkisiz olduğu kanıtlanmıştır (Gmelin, 1932). Ters ozmoz, elektrodiyaliz ve damıtmanın etkili arıtma teknikleri olduğu tahmin edilmektedir, ancak yüksek maliyetleri nedeniyle normalde ekonomik olmadıkları belirtilmiştir.

6
HAZIRLIKLAR

Deneyse hazırlıklar temelde iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda hammadde olan kabuklardan kitosan elde edilmiştir. İkinci adımda ise yengeç ve karides kabuklarından elde edilmiş kitosan ile ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

6.1 Karides ve Yengeç Kabuklarından Kitosan Eldesi

Karides ve yengeç (Şekil 6.1), balık pazarlarından taze olarak temin edilerek deneyler başlayana kadar 1050T model; Arçelik buzdolabında -18°C'deki buzlukta muhafaza edilmiş ve deneylerden bir gün önce buzdolabının alt kısmına (+4°C) indirilip buzlarının çözülmesi sağlanmıştır. Deneylerden iki saat önce de buzdolabından çıkartılıp desikatör içinde oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 6.8 Karides (sol) ve yengeç (sağ)

6.1.1 Kabukların Temizliği ve Öğütülmesi

Oda sıcaklığına gelen karides ve yengeç kabukları yapısındaki zar ve etinden ayrılarak (Şekil 6.2) saf su ile yıkanmış, KH-45 model etüvde kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma, kabuklarda herhangi bir doku bozunmasını önlemek amacıyla 40°C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.9 Yıkanmış kabuklar: karides (solda) ve yengeç (sağda)



Şekil 6.3 Kurutulmuş kabuklar: karides (solda) ve yengeç (sağda)

Kurutulan kabuklar (Şekil 6.3) daha sonra +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutlarına küçültülmek üzere öğütülmüştür. Öğütülen kabuklar +60, -60 +40 ve -40 +18 gözenekli eleklerden geçirilerek deneyler başlatılana kadar nemde koruma amacıyla desikatör içinde bekletilmiştir.



Şekil 6.4 Kurutulmuş +60, -60 +40, -40 +18 tanecik boyutlu karides kabukları



Şekil 6.5 Kurutulmuş +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutlu yengeç kabukları

Kurutulmuş ve öğütülerek istenilen gözenek boyutlarına getirilmiş karides ve yengeç kabukları (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5) daha sonra yapısındaki renk pigmentleri, protein, mineral ve tuzları ayırmak ve kitine dönüştürülmek üzere deproteinizasyon ve demineralizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Kitinin yapısındaki asetilamino grupların amin gruplarına dönüştürülmesi için ($-NH-CH_3-C=O \rightarrow NH_2$) ise son aşama olarak deasetilasyon işlemi uygulanmıştır.

6.1.2 Ağır Metal Çözeltisi Hazırlığı

Deproteinizasyon, demineralizasyon ve deasetilasyon işlemlerini gerçekleştirmek için gerekli çözeltiler sırası ile %2'lik NaOH, %2'lik HCl, ve %30'luk NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasal Merck Kimyasallarına ait hidroklorik asit %37'lik HCl EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur; sodyum hidroksit ise NaOH pellet EMPLURA® olarak seçilmiştir.

Deproteinizasyon için kullanılan %2'lik NaOH çözeltisi hazırlanırken 20 gr NaOH 1 L'lik balon joje içerisine alınarak saf su ile hacmine tamamlanmıştır.

Demineralizasyon için kullanılan %2'lik HCl çözeltisi hazırlanırken ise %37'lik HCl çözeltisinden 54 mL alınarak 1 L'lik balon jojeye eklenip hacmine saf sui le tamalanılmıştır.

Deasetilasyon için kullanılan %30'luk NaOH çözeltisi hazırlanırken ise 300 gr NaOH 1 L'lik balon joje içerisine alınarak saf su ile hacmine tamamlanmıştır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 Kullanılan çözeltiler

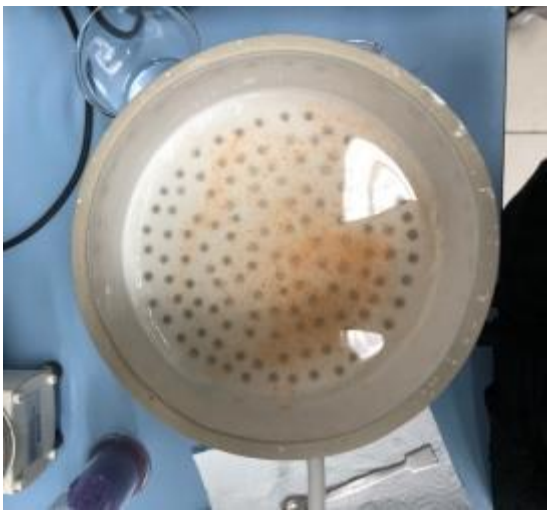
6.1.3 Deproteinizasyon

Yapısındaki protein ve diğer organik maddeleri, farklı tanecik boyutlarındaki karides ve yengeç kabuklarından ayrıştırmak için kullanılan deproteinizasyon adımında temizlenmiş ve öğütülmüş kabuklar 15±0,01 gram hassasiyetinde tartılarak %2'lik NaOH içeren çözelti ile 1:10 (g:mL) oranında muamele edilmiş ve 80 °C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcılarda 500 rpm'de karıştırılarak 2 saat süresince deproteinize edilmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 Deproteinizasyon sırasında karides kabukları

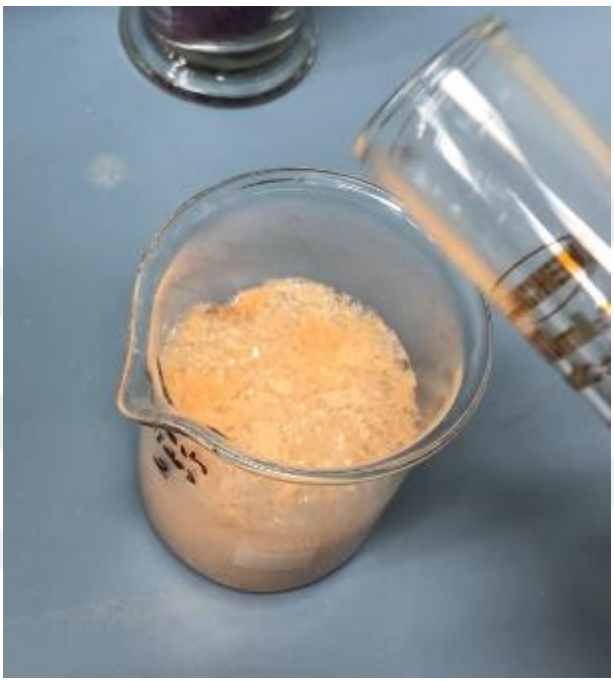
Deproteinizasyon sonrası karides ve yengeç kabukları 1 litre saf su ile yıkanarak vakum altında (Şekil 6.8) süzülmüştür. Süzülen materyaller 40 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece kurutularak verim hesabında kullanılmak üzere kuru tartımları alınmıştır.



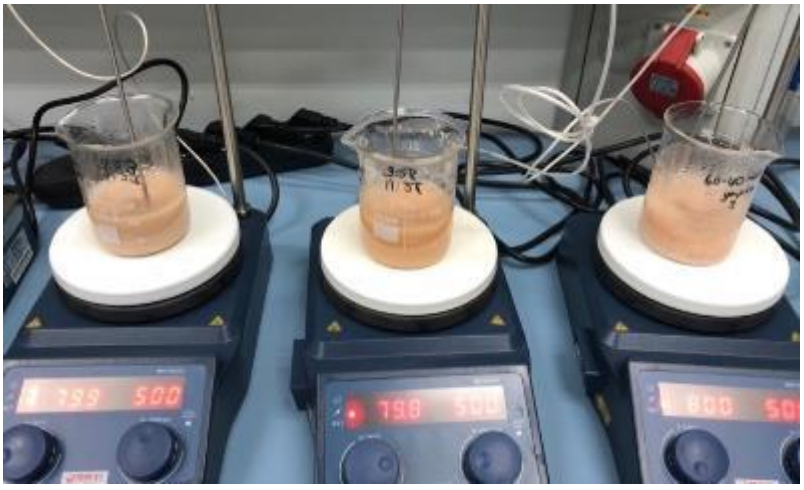
Şekil 6.8 Süzülen deproteinize -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları

6.1.4 Demineralizasyon

Deproteinizasyon sonrası elde edilen kuru materyal, üretimin ikinci adımı olan demineralizasyon adımında kullanılmak üzere desikatör içinde bekletilmiştir. Materyaller daha sonra demineralizasyon için gerekli olan %2'lik HCl içeren çözelti ile deproteinizasyon sonrası elde edilen kuru tartımlara göre 1:10 (g:mL) oranında muamele edilerek 80 °C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcılarda 500 rpm'de 2 saat süresince demineralize edilmiştir.



Şekil 6.9 -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları ile çözelti karışımı

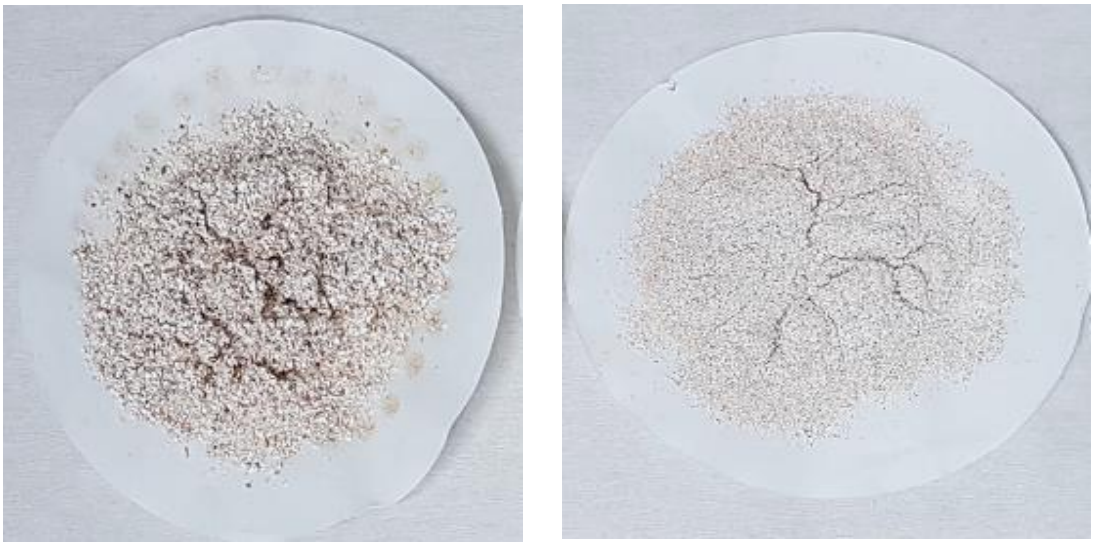


Şekil 6.10 Demineralizasyon sırasında yengeç kabukları



Şekil 6.11 Süzülen demineralize -60 +40 tanecik boyutlu yengeç kabukları

Demineralizasyon aşaması sonrası materyaller 1 litre saf su ile yıkanarak vakum altında süzülmüş, süzülen materyaller 40 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece kurutulmuştur. Bu aşama sonrası elde edilen materyaller kitindir. Kurutma tamamlanarak kuru tartımı alınan farklı tanecik boyutundaki karides ve yengeç kitini numuneleri deasetilasyon aşamasına alınmıştır.



Şekil 6.12 Kurutulan demineralize yengeç kabukları -40 +18 tanecik boyutu (solda) ve -60 +40 tanecik boyutu (sağda)



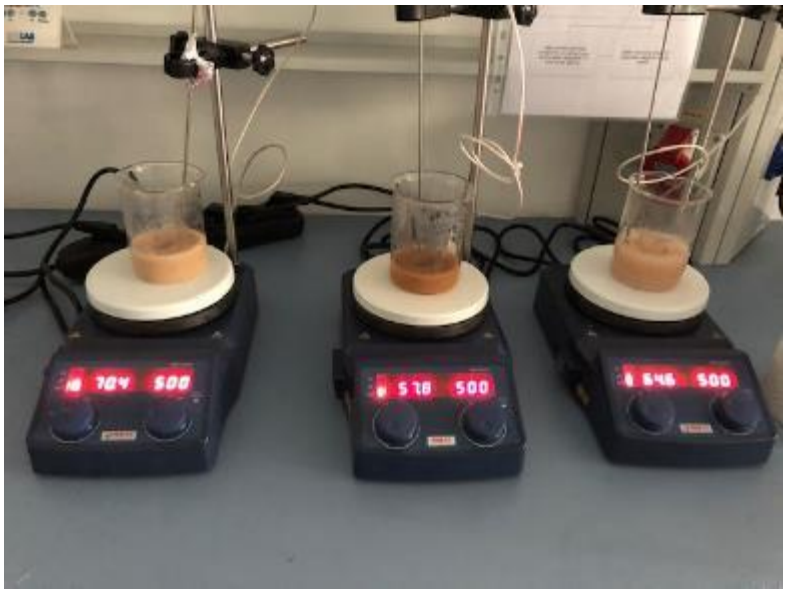
Şekil 6.13 Kurutulan demineralize yengeç kabukları +60 tanecik boyutu (solda) ve karides kabukları -40 +18 tanecik boyutu (sağda)



Şekil 6.14 Kurutulan demineralize karides kabukları -60 +40 tanecik boyutu (solda) ve +60 tanecik boyutu (sağda)

6.1.5 Deasetilasyon

Son adım olan deasetilasyon adımındaki amaç, kitin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grupların ayrıştırılarak kitosanın elde edilmesidir. Deasetilasyonun gerçekleştirilmesi için %30'luk NaOH çözeltisi kuru tartımı alınan karides ve yengeç kitini ile 1:10 (g:mL) oranında muamele edilmiş ve 80 °C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcılarda 500 rpm'de karıştırılarak 2 saat süresince deasetile edilmiştir.



Şekil 6.15 Deasetilasyon sırasında karides kabukları



Şekil 6.16 Süzülen deasetile -60 +40 tanecik boyutlu karides kabukları (solda) ve yengeç kabukları (sağda)

1 litre saf su ile yıkanan kitosan vakum altında süzüldükten sonra 40 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece kurutularak FT-IR spektrumu ile analiz edilmiştir



Şekil 6.17 Kurutulan deasetile yengeç kabukları -40 +18 tanecik boyutu (solda) ve -60 +40 tanecik boyutu (sağda)



Şekil 6.18 Kurutulan deasetile yengeç kabukları +60 tanecik boyutu (solda) vekarides kabukları +60 tanecik boyutu (sağda)



Şekil 6.19 Kurutulan deasetile karides kabukları -60 +40 tanecik boyutu (solda) ve 40 +18 tanecik boyutu (sağda)

6.1.6 FT-IR spektrumu

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, küçük yapısal değişikliklere duyarlı amino asitlerin ve kofaktörlerin titreşim özelliklerini araştırmaya yarayan bir tekniktir. Belirli bir reaksiyonda yer alan tek kimyasal gruplara karşılık gelen titreşimleri seçmek için reaksiyon kaynaklı FT-IR fark spektroskopisini kullanabiliriz. FT-IR spektrumu ile kimyasal grup veya molekülün spesifik yapısal özellikleri açısından yorumlamak mümkündür.



Şekil 6.20 FT-IR numuneleri

Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm^{-1}) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır.

Bir organik maddenin ışık dizisinde 3600–1200 cm^{-1} aralığına, 'fonksiyonel gruplar bölgesi' denir. İkinci bölge parmak izi bölgesi olarak tanımlanan 1200–700 cm^{-1} bölgesidir. Bu bölge, özellikle moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişikliklerini incelemekte kullanılır (Koca vd. 2007).

Bu çalışmada karides ve yengeç hammaddelerinin, bu hammaddelerden elde edilen kitin ve kitosanın FT-IR analizi gerçekleştirilerek maddelerin kimyasal yapısı incelenmiştir. MIR aralığında incelenen spektrumlar ile üretimin başarısı araştırılmıştır.

6.1.7 Üretim Verimi

Deproteinizasyon, demineralizasyon ve deasetilasyon adımları için kullanılan yüzde verim hesaplamaları sırasıyla denklem 6.1, 6.2 ve 6.3'te verilen şekilde hesaplanmıştır. Denklem 6.2'de elde edilen verim değeri, yengeç ve karides kabuklarından kitin üretimi için üretim verimini belirtmektedir. Denklem 6.3, ise kitinden kitosana dönüşüm verimliliğini göstermektedir.

Bu denklemlerle verimlilik hesabı ağırlık bazında hesaplanmıştır. Karides ve yengeç kabuklarının yapısındaki renk pigmentlerinin, mineral ve tuzların, protein yapılarının kitosan yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir. Uzaklaştırılma miktarları arttıkça ağırlık daha çok azalarak daha düşük üretim verimi elde edilecektir. Bu durumda saflık oranı artmış olacaktır.

$$\text{Deproteinizasyon Verimi } \% = \frac{\text{Kuru deproteinize kabuk (g)}}{\text{Kuru kabuk (g)}} \times 100 \qquad (6.1)$$

$$\text{Demineralizasyon Verimi (Kitin)}\% = \frac{\text{Kuru demineralize kabuk (g)}}{\text{Kuru deproteinize kabuk (g)}} \times 100 \qquad (6.2)$$

$$\text{Deasetilasyon Verimi (Kitosan)}\% = \frac{\text{Kuru deasetilize kabuk(g)}}{\text{Kuru demineralize kabuk (g)}} \times 100 \qquad (6.3)$$

6.2 Adsorpsiyon Aşaması

Ağır metal içeren stok su örnekleri hazırlandıktan sonra adsorpsiyon işlemi kesikli sistemde gerçekleştirilerek yengeç ve karides kabuklarından elde edilen kitosan miktarı 0,1 g belirlenerek kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyonuna denk gelen 50 ml'lik baryum, kadmiyum, titanyum ve nikel çözeltileri ile 1, 2 ve 3 saat süresince 500 rpm hızındaki karıştırıcılar ile karıştırılmıştır.



Şekil 6.21 Ağır metal adsorpsiyonu (1)



Şekil 6.22 Ağır metal adsorpsiyonu (2)



Şekil 6.23 Ağır metal adsorpsiyonu (3)

Ağır metallerin gideriminde karides ve yengeç kabuklarından elde edilen ve ağır metal çözeltileri ile muamele edilmiş 0,1 gram kitosan daha sonra vakum altında süzülmüştür. Süzülen çözeltiler 50 ml'lik numune şişelerine alınarak ICP-OES analizi ile ağır metal içerikleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.24 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sırasında +60 tanecik boyutlu karides numuneleri



Şekil 6.25 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sırasında +60 tanecik boyutlu yengeç numuneleri



Şekil 6.26 Ağır metal adsorpsiyonu sonrası filtrasyon sonrası numuneleme

6.2.1 ICP-OES analizi

Perkin Elmer Optima 2100 DV indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile analize alınan numuneler Şekil 6.27 verilmiştir.



Şekil 6.27 ICP-OES için hazırlanan numuneler

Cihazın ağır metallerin element analizlerinin gerçekleştiği şartlar ise Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 ICP-OES analizi cihaz şartları

RF gücü (W)	1300
Plazma gaz akış hızı (L dk^{-1})	15
Auxiliary gaz akış hızı (L dk^{-1})	0.2
Nebulizatör gaz akış hızı (L dk^{-1})	0.8
Numune akış hızı (L dk^{-1})	1.5
Görünüm modu (L dk^{-1})	Eksen
Okuma (L dk^{-1})	Pikin alanı
Denge süresi (s)	15

Tablo 6.1 ICP-OES analizi cihaz şartları (devamı)

Tekrarlama	3
Düzeltme	2-nokta (manuel nokta düzeltme)
Püskürtme odası	Scott tipi püskürtme odası
Nebulizatör	Çapraz-akım GemTip Nebulizatör
Dedektör	CCD
Püskürtme gazı	Nitrojen
Kayma gazı	Hava
Gaz	Argon

7
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç ve Öneriler bölümünde karides ve yengeç hammaddeli kitosanların üretim aşamasındaki kütle kaybına bağlı üretim verimi, ürünlerin kimyasal yapısının incelendiği FT-IR analizleri ve son olarak adsorpsiyon aşamasına ait ICP-OES analizleri ile elde edilmiş adsorpsiyon yüzdeleri belirtilmiştir.

7.1 Karides ve Pavurya Kabuklarından Elde Edilen Kitosan Verimi

Yengeç ve karides kabuklarından kitosan eldesi için gerçekleştirilen üç adımın verim hesabı her bir deneyin öncesi ve sonrası ağırlıklarının farkı alınarak hesaplanmıştır. Bu hesabın amacı, karides ve yengeç kabuklarının protein ve minerallerinden arınarak saflaştırılma miktarını sayısal olarak ölçebilmektir.

7.1.1 Deproteinizasyon Sonuçları

80 °C'de 500 rpm ve 2 saat süresince gerçekleştirilen deproteinizasyon işlemi sırasında karides ve yengeç kabuklarının renk pigmentleri, kabuklardan ayrılarak çözelti içerisinde çözünmüştür. Deproteinizasyon ile yapılarındaki protein ve organik maddeleri kaybeden karides ve yengeç kabuklarının madde kaybını ölçmek için işlem öncesi başlangıç tartımı ve deproteinizasyon sonrası alınan kuru ağırlıklar hesaplanmıştır. Karides ve yengeç kabuklarının verim hesabı Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1 Deproteinizasyon verim sonuçları

	Tanecik Boyutu	Başlangıç Tartımı (g)	Deproteinizasyon Sonrası Tartımı (g)	Tartım Farkı (g)	Yüzde (%)
Karides	+ 60	15,0015	10,0097	4,9918	66,72
	- 60 + 40	15,0004	10,1938	4,8066	67,96
	- 40 + 18	15,0011	10,5085	4,4926	70,05
	Ortalama	**15,0010**	**10,2373**	**4,7637**	**68,24**
Yengeç	+ 60	15,0027	13,3459	1,6568	88,96
	- 60 + 40	15,0077	13,9001	1,1076	92,62
	- 40 + 18	15,0088	14,0063	1,0025	93,32
	Ortalama	**15,0064**	**13,7508**	**1,2556**	**91,63**

Tablo 7.1 incelendiğinde; karides kabuklarının deproteinizasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için sırasıyla 15,0015 g, 15,0004 g ve 15,0011 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması 15,0010 g olan karides kabuklarının deproteinizasyon sonrası kuru tartımları 10,0097 g, 10,1938 g ve 10,5085 g olarak; ortalaması ise 10,2373 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 4,9918 g, 4,8066 g ve 4,4936 g ile ortalama 4,7637 g miktarında yapılarındaki protein ve organik maddelerin kaybı görülen karides kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %66,72, %67,96 ve %70,05 olarak belirlenmiştir. Karides kabuklarının deproteinizasyon sonrası verimi ortalama %68,24 olarak bulunmuştur.

Benzer şekilde Tablo 7.1 incelendiğinde; yengeç kabuklarının deproteinizasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için sırasıyla 15,0027 g, 15,0077 g ve 15,0088 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması olan 15,0064 g yengeç kabuklarının deproteinizasyon sonrası kuru tartımları 13,3459 g, 13,9001 g ve 14,0063 g olarak; ortalaması ise 13,7508 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 1,6528 g, 1,1076 g ve 1,0025 g ile ortalama 1,2556 g miktarında yapılarındaki protein ve organik maddelerin kaybı görülen yengeç kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %88,96, %92,62 ve %93,32 olarak belirlenmiştir. Yengeç kabuklarının deproteinizasyon sonrası verimi ortalama %91,63 olarak bulunmuştur.

Yengeç ve karides kabuklarının deproteinizasyon verimi değerlendirildiğinde, yengeç eldesi verim yüzdesinin karides verimlerine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumda en temel açıklama, karides kabuklarının yengeç kabuklarından daha fazla renk pigmenti içermeleri ve düşük yoğunlukları ile daha yüksek partikül yüzey alanlarına sahip olarak deproteinizasyona daha iyi yanıt vermeleridir. Karides kabuğundan çıkarılan

madde miktarı yengeç kabuğuna göre daha fazla olduğu için deproteinizasyon verimi daha düşük bulunmuştur.

Ayrıca, tanecik boyutları analiz edildiğinde, en fazla ağırlık kaybeden kabukların +60 tanecik boyutlu kabuklar olduğu görülmüştür. Bu noktada en az ağırlık kaybeden kabukların ise -40 ve +18 tanecik boyutlu olduğu keşfedilmiştir. Bunun nedeni, tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artışı gerçekleştiğinden birim kütle başına parçacık yüzey alanındaki artıştır. Kabuklardan uzaklaştırılan protein miktarı arttıkça nihai ürünün saflığı arttığı için hesaplanan verim saflıkla ters orantılıdır.

7.1.2 Demineralizasyon Sonuçları

80 °C'de 500 rpm ve 2 saat süresince gerçekleştirilen demineralizasyon işlemi sırasında karides ve yengeç kabuklarının yapısında kalan mineralller ayrılarak çözelti içerisinde çözünmüştür. Demineralizasyon ile yapılarındaki mineralleri uzaklaştırılan karides ve yengeç kabuklarının madde kaybını ölçmek için işlem öncesi kuru deproteinizasyon tartımları ve demineralizasyon sonrası alınan kuru ağırlıklar kullanılmıştır. Karides ve yengeç kabuklarının verim hesabı Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2 Demineralizasyon verim hesabı

	Tanecik Boyutu	Deproteinizasyon Tartımı (g)	Demineralizasyon Tartımı (g)	Tartım Farkı (g)	Yüzde (%)
Karides	+ 60	10,0097	5,6156	4,3941	56,10
	- 60 + 40	10,1938	7,2911	2,9027	71,52
	- 40 + 18	10,5085	7,7987	2,7098	74,21
	Ortalama	**10,2373**	**6,9018**	**3,3355**	**67,28**
Yengeç	+ 60	13,3459	8,5121	4,8338	63,78
	- 60 + 40	13,9001	10,0857	3,8144	72,56
	- 40 + 18	14,0063	10,8148	3,1915	77,21
	Ortalama	**13,7508**	**9,8042**	**3,9466**	**71,18**

Tablo 7.1 ve 7.2 verileri incelendiğinde deproteinizasyon sonrası tüm ürünler demineralizasyon aşamasında kullanıldığından işlem öncesi tartım olarak deproteinizasyon sonrası kuru tartımlar ile hesaplamaların gerçekleştirildiği görülmektedir.

Tablo 7.2' de karides kabuklarının demineralizasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için sırasıyla 10,0097 g, 10,1938 g ve 10,5085 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması 10,2373 g karides kabuklarının demineralizasyon sonrası kuru

tartımları 5,6156 g, 7,2911 g ve 7,7987 g olarak; ortalaması ise 6,9018 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 4,3941 g, 2,9027 g ve 2,7098 g ile ortalama 3,3355 g miktarında yapılarında mineral kaybı görülen karides kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %56,10, %71,52 ve %74,21 olarak belirlenmiştir. Karides kabuklarının demineralizasyon sonrası verimi ortalama %67,28 olarak bulunmuştur.

Benzer şekilde Tablo 7.2 incelendiğinde; yengeç kabuklarının demineralizasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için 13,3459 g, 13,9001 g ve 14,0063 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması 13,7508 g yengeç kabuklarının demineralizasyon sonrası kuru tartımları 8,5121 g, 10,0857 g ve 10,8248 g olarak; ortalaması ise 9,8042 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 4,8338 g, 3,8144 g ve 3,1915 g ile ortalama 3,9466 g miktarından yapılarında mineral kaybı görülen yengeç kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %63,78, %72,56 ve %77,21 olarak belirlenmiştir. Yengeç kabuklarının deproteinizasyon sonrası verimi ortalama %71,18 olarak bulunmuştur.

Karides ve yengeç bazlı numunelerin demineralizasyon verimliliği karşılaştırıldığında, verim yüzdelerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Karides ve yengeç bazlı numunelerde tanecik boyutu küçüldükçe mineral kaybı artmıştır. Bu sonuçlara göre, deproteinizasyon sonuçları ve demineralizayon sonuçlarının uyumlu olarak daha saf kitin ve kitosan elde etmek için daha düşük kabuk boyutlarının kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Yine burada belirlenen verim, deproteinizasyon aşamasında olduğu gibi saflıkla ters orantılıdır.

7.1.3 Deasetilasyon Sonuçları

80 °C'de 500 rpm ve 2 saat süresince gerçekleştirilen deasetilasyon işlemi sırasında karides ve yengeç kabuklarının yapısında kalan asetil gruplar çözelti içerisinde ayrıştırılmıştır. Deasetilasyon ile yapılarındaki asetil grupları uzaklaştırılan karides ve yengeç kabuklarının madde kaybını ölçmek için işlem öncesi kuru demineralizasyon tartımları ve deasetilasyon sonrası alınan kuru ağırlıklar kullanılmıştır. Karides ve yengeç kabuklarının verim hesabı Tablo 7.3'te verilmiştir.

Tablo 7.3 Deasetilasyon verim hesabı

	Tanecik Boyutu	Demineralizasyon Tartımı (g)	Deasetilasyon Tartımı (g)	Tartım Farkı (g)	Yüzde (%)
Karides	+ 60	5,6156	3,8014	1,8142	67,69
	- 60 + 40	7,2911	6,0499	1,2412	82,98
	- 40 + 18	7,7987	6,9591	0,8396	89,23
	Ortalama	**6,9018**	**5,6035**	**1,2983**	**79,97**
Yengeç	+ 60	8,5121	6,2822	2,2299	73,80
	- 60 + 40	10,0857	7,6271	2,4586	75,62
	- 40 + 18	10,8148	8,8509	1,9639	81,84
	Ortalama	**9,8042**	**7,5867**	**2,2175**	**76,76**

Tablo 7.2 ve 7.3 verileri incelendiğinde demineralizasyon sonrası tüm ürünler deasetilasyon aşamasında kullanıldığından işlem öncesi tartım olarak demineralizasyon sonrası kuru tartımlar ile hesaplamalar yapılmıştır.

Tablo 7.3 incelendiğinde; karides kabuklarının deasetilasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için sırasıyla 5,6156 g, 7,2911 g ve 7,7987 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması 6,9018 g karides kabuklarının deasetilasyon sonrası kuru tartımları 3,8014 g, 6,0499 g ve 6,9591 g olarak; ortalaması ise 5,6035 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 1,8142 g, 1,2412 g ve 0,8396 g ile ortalama 1,2983 g miktarında yapılarındaki asetil grupları uzaklaştırılan karides kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %67,69, %82,98 ve %89,23 olarak belirlenmiştir. Karides kabuklarının deasetilasyon sonrası verimi ortalama %79,97 olarak bulunmuştur.

Yine Tablo 7.3 incelendiğinde; yengeç kabuklarının deasetilasyon öncesi tartımları +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için 8,5121 g, 10,0857 g ve 10,8148 g olarak belirlenmiştir. Ortalaması 9,8042 g yengeç kabuklarının deasetilasyon sonrası kuru tartımları 6,2822 g, 7,6271 g ve 8,8509 g olarak; ortalaması ise 7,5867 g olarak bulunmuştur. Sırası ile 2,2299 g, 2,4586 g 1,9639 g ile ortalama 2,2175 g miktarında yapılarındaki asetil grupları uzaklaştırılan yengeç kabuklarının üretim yüzde verimleri +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için %73,80, %75,62 ve %81,84 olarak belirlenmiştir. Yengeç kabuklarının deproteinizasyon sonrası verimi ortalama %76,76 olarak bulunmuştur.

Karides ve yengeç hammaddeli kitinin deasetilasyon verimleri incelendiğinde, deproteinizasyon ve demineralizasyon aşamalarında gözlenenin aksine, yengeç bazlı kitinin deasetilasyon aşamasında karides bazlı kitine göre daha fazla materyal kaybettiği ortaya çıkmıştır. Parçacık boyutları açısından, daha küçük parçacık boyutlarının, deproteinizasyon de demineralizasyon aşamaları ile tutarlı olarak daha düşük verimlerle sonuçlandığı görülmüştür.

Tablo 7.1, 7.2 ve 7.3 verilerinin birleştirilmesiyle elde edilen Tablo 7.4'te kullanılan hammadde ve üretim aşamaları sonunda toplam verim sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 7.4 Karides ve yengeç kabuklarından elde edilen kitosanın verim yüzdeleri

Tanecik Boyutu	Hammadde	% Deproteinizasyon	% Demineralizasyon	% Deasetilasyon
+60	Karides	66,73	56,10	67,69
-60, +40	Karides	67,96	71,52	82,98
-40, +18	Karides	70,05	74,21	89,23
Toplam	**Karides**	**68,25**	**67,28**	**79,97**
+60	Yengeç	88,96	63,78	73,80
-60, +40	Yengeç	92,62	72,56	75,62
-40, +18	Yengeç	93,32	77,21	81,84
Toplam	**Yengeç**	**91,63**	**71,18**	**76,76**

Hesaplamalar sonucunda, her bir üretim adımı sonrası karides ve yengeç kabuklarının protein ile minerallerinden arınarak ağırlığının azalması ve buna bağlı her bir aşamada azalan yüzde (%) değerlere sahip bir tablo elde edilmesi gerekirken; deasetilasyon aşamasında artan bir tablo (karides için %67,28'den %73,30'a yükseliş, yengeç içinse %71,18'den %77,09'a yükseliş) görülmüştür. Bu durum, deasetilasyon sırasında karides ve yengeç kabuklarının yapısındaki protein, mineral ve organik bileşik yapılarının daha önceki adımlarda uzaklaştırılarak yalnızca asetil gruplarının uzaklaştırılmasına bağlı nispeten düşük ağırlık kaybına bağlı verim olarak yorumlanmıştır.

Yengeç ve karides ağırlık verim değerleri karşılaştırıldığında, gözlenen farklılığın temel nedeninin fizyolojik farklılıklar olduğu söylenebilir. Bu tür yengeç kabuklarının karides kabuklarına göre daha az renk pigmenti içermesi, daha yüksek yoğunluğa sahip olması ve daha az partikül yüzey alanına sahip olması, yengeç kabuklarının karides kabuklarına göre daha az malzeme kaybetmesine neden olarak yengeç bazlı ürünlerde daha yüksek üretim verimliliği elde edilmesini sağlamıştır. Farklı tanecik boyutlarının karides ve yengeç bazlı verim hesaplarına göre yengeç hammaddeli malzemeler her bir adımda daha yüksek verim sonuçlarına sahiptir. Karides kabuklarının yengeç kabuklarından daha yumuşak ve işlenebilir olması nedeniyle gerçekleştirilen deneyler esnasında her ne kadar

karides daha avantajlı görünse de kimyasal olarak yapısındaki organikleri çok daha kolay kaybedebildiğinden verim hesabının daha düşük olduğu görülmüştür.

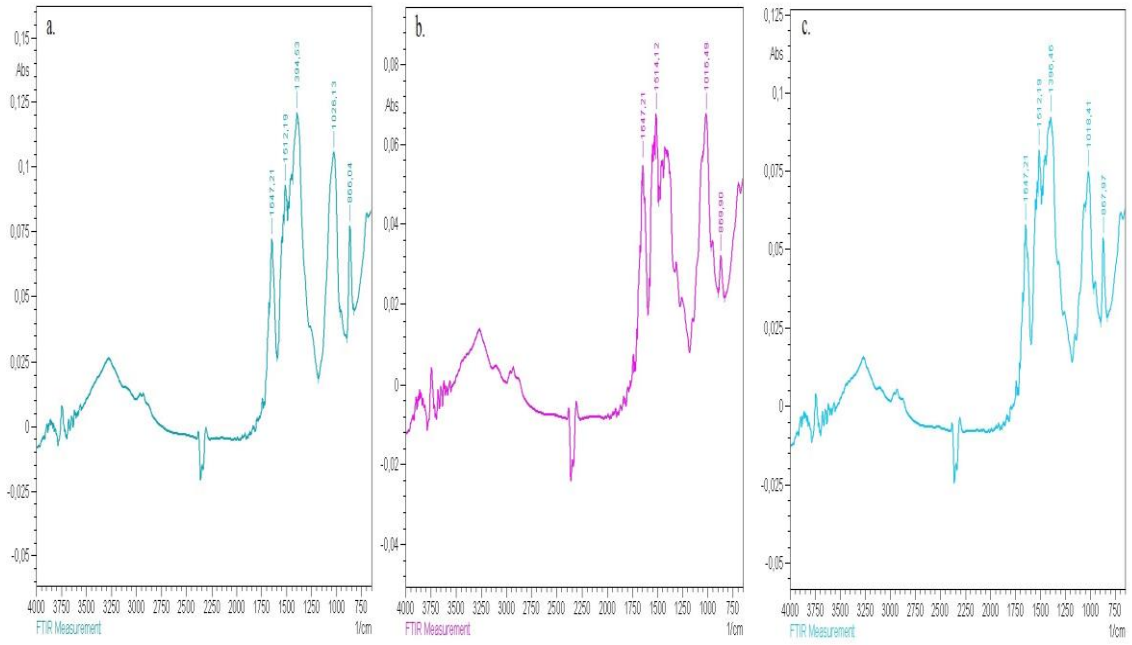
Aynı zamanda, yapılan hesaplamalara göre hem karides hem de yengeçten elde edilen -40, +18 tane boyutuna sahip kabukların, +60 ve -60 +40 sonuçlarına göre daha yüksek verim yüzdesine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ancak tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı arttığından ve buna bağlı daha saf madde elde edildiğinden, daha küçük tanecik boyutlu kabuklar ile daha yüksek kitin ve kitosan verimi elde edilmiştir.

Kitosan üretiminin tamamı göz önüne alındığında, 80 °C deasetillenmiş, karides bazlı, +60 mesh kitosan örneklerinin en yüksek madde kaybına sahip olduğunu, bu parametreler sonucunda en saf kitosan elde edildiğini söylemek mümkündür.

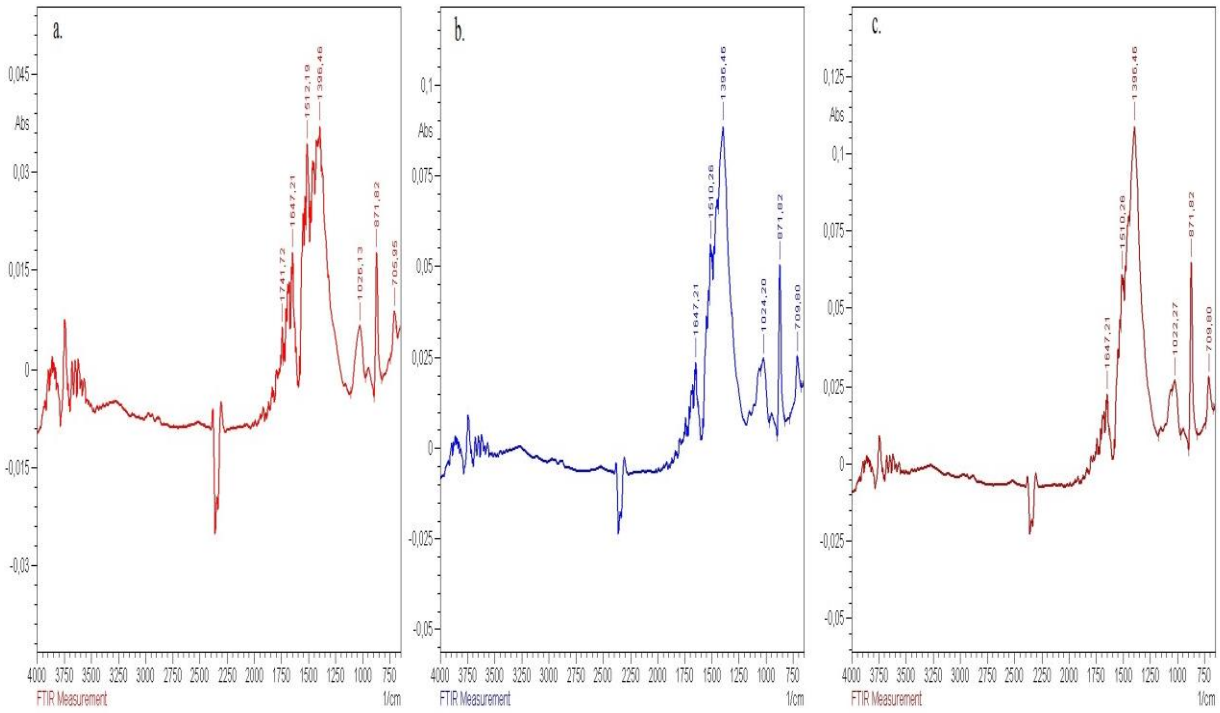
7.2 FT-IR ile Kimyasal Bağ İncelemesi

Karides ve yengeç hammaddeleri ile birlikte bu hammaddelerden elde edilen kitin ve kitosanın +60, -60 +40 ve -40 +18 tanecik boyutları için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kitosan saflığını araştırabilmek için kullanılan FT-IR spektrumu ile kitosanın kimyasal yapısı incelenmiştir.

7.2.1 Karides ve Yengeç Hammade Analizi



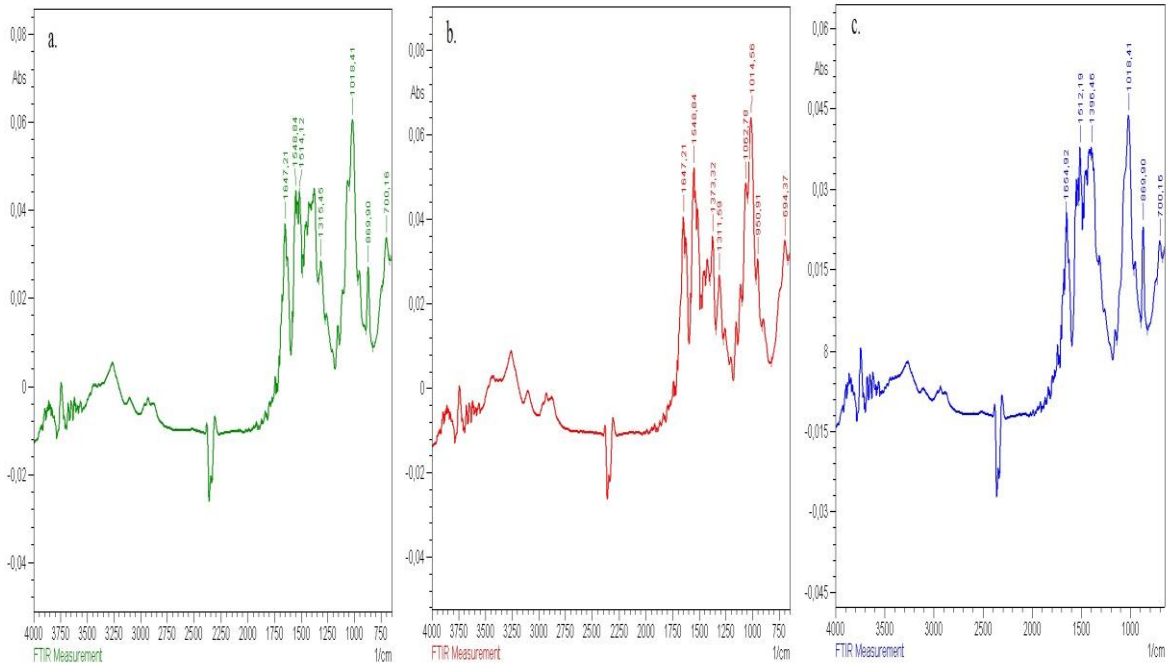
Şekil 7.10 Karides kabuklarının a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları



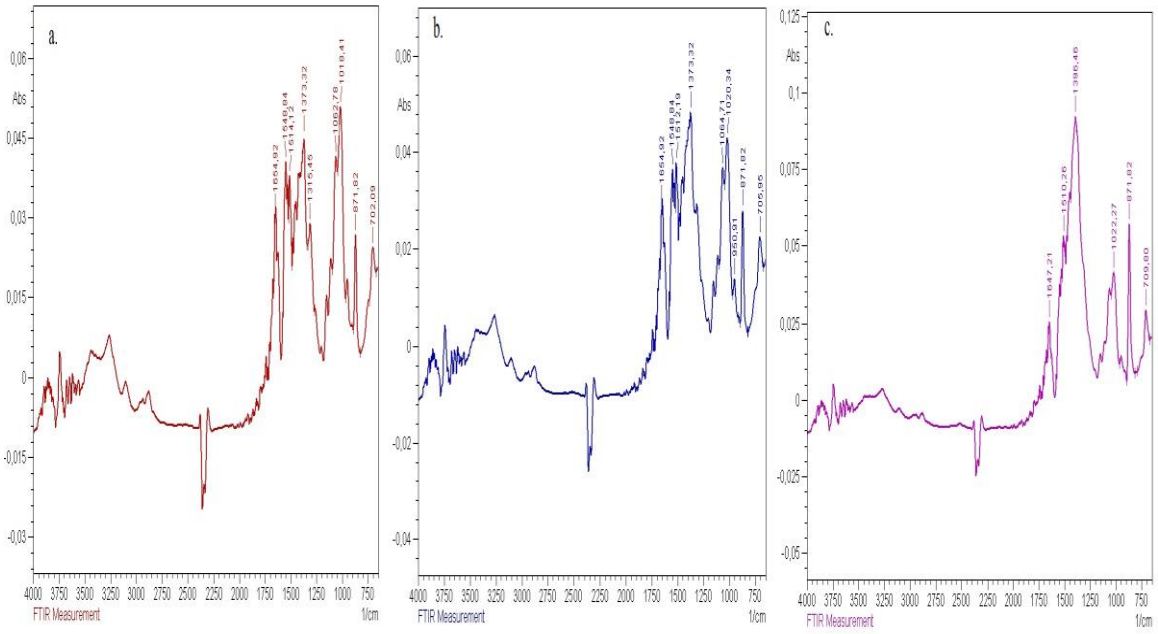
Şekil 7.11 Yengeç kabuklarının a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları

Şekil 7.1 ve 7.2'de yer alan karides ve yengeç kabuklarının sırası ile -40 +18, -60 +40 ve +60 tanecik boyutlu FT-IR spektrumları verilmiştir. Spektruma göre kitosanın yapısında bulunan (C=O) bağlarındaki gerilme, deasetilasyon ile amit gruplarının proton alarak asetil gruplarının uzaklaşmasının gerçekleşeceği 1700-1550 cm^{-1} dalga boyları olarak görülmüştür. 1510 cm^{-1} dalga boyu (C-O) bağlarındaki gerilme ve 1200-1500 cm^{-1} dalga boyu absorbans değeri (C-C), (C-H) ve (C-H) bağlarındaki gerilme titreşimi olarak yorumlanmıştır.

7.2.2 Karides ve Yengeç Hammadeli Kitin Analizi



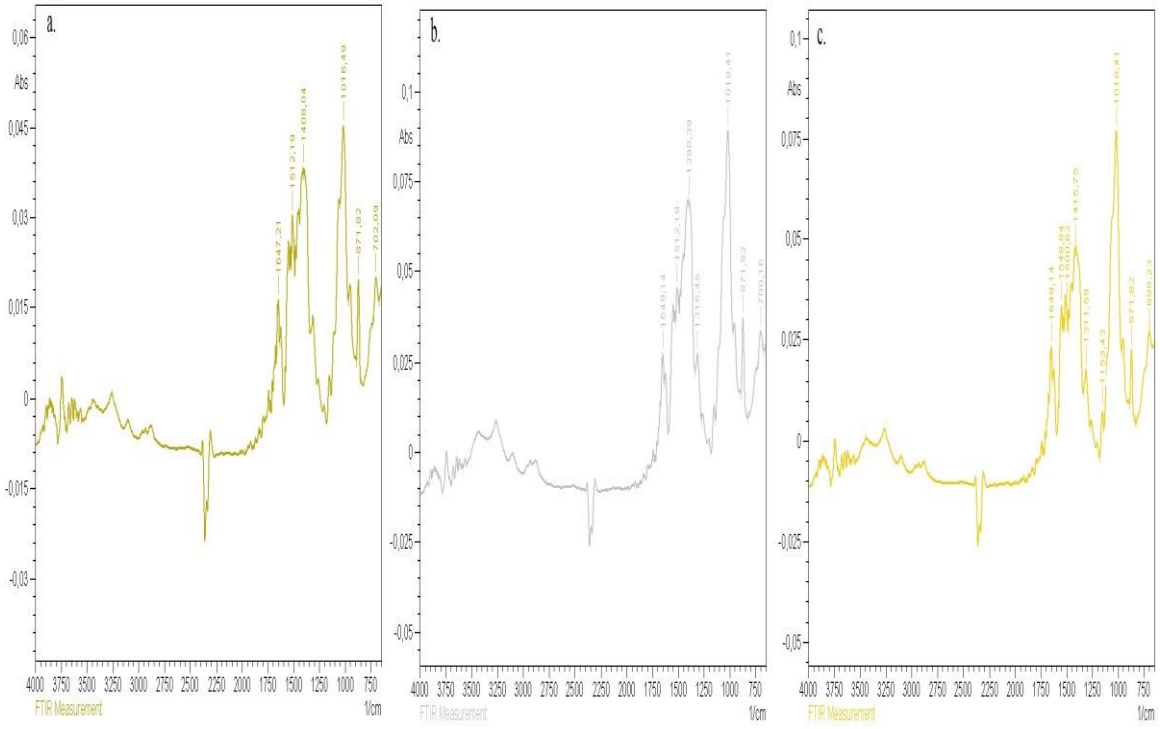
Şekil 7.3 Karides kabuklarından elde edilen kitinin a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları



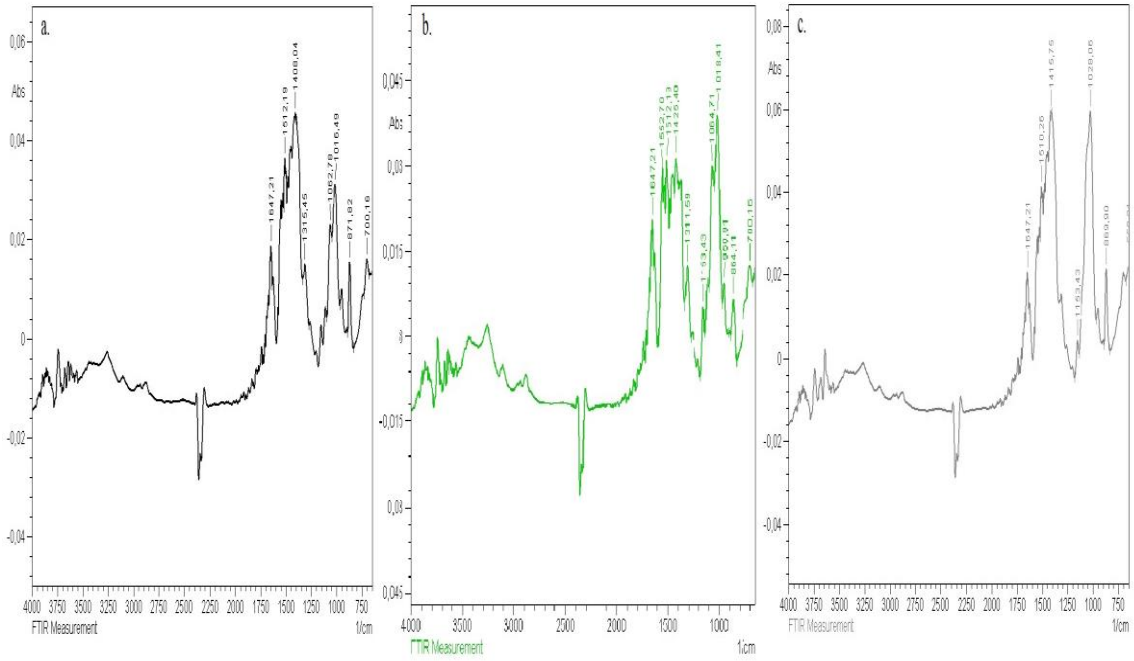
Şekil 7.4 Yengeç kabuklarından elde edilen kitinin a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları

Şekil 7.3 ve 7.4'te yer alan karides ve yengeç kabuklarından elde edilen kitinin sırası ile -40 +18, -60 +40 ve +60 tanecik boyutlu FT-IR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda benzer pikler gözlenmiş olup; bir veya daha fazla C-H bağı gösteren gerilme pikleri kitin spektrumu ile karşılaştırıldığında, 1200-1500 cm^{-1} dalga boylarında gerçekleşen titreşimin, kabuktan uzaklaştırılan yüksek miktardaki renk pigmenti ve diğer materyallerden kaynaklı olduğu yorumlanmıştır. Bu yorum, kitinin ($(C_8H_{13}O_5N)n$) kimyasal yapısı ile tutarlıdır.

7.2.3 Karides ve Yengeç Hammadeli Kitosan Analizi



Şekil 7.5 Karides kabuklarından elde edilen kitosanın a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları



Şekil 7.6 Yengeç kabuklarından elde edilen kitosanın a. -40 +18, b. -60 +40, c. +60 tanecik boyutu FT-IR spektrumları

Spektruma göre kitosanın yapısında bulunan (C=O) bağlarındaki gerilme, deasetilasyon ile amit gruplarının proton alarak asetil gruplarının uzaklaşmasıyla 1640 cm^{-1} dalga boylarında gerçekleşmektedir. 1510 cm^{-1} dalga boyu (C-O) bağlarındaki gerilme ve 1410 cm^{-1} dalga boyu absorbans değeri (C-C) ve (C-N) bağlarındaki gerilme titreşimi olarak yorumlanabilir.

Yengeç ve karides bazlı örnekler karşılaştırıldığında, gözlemlenen piklerin kitosanın kimyasal yapısıyla örtüştüğü ve benzer olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, karides bazlı örneklerde, yengeç bazlı örneklere göre 1000 cm^{-1} civarında gerilme titreşim piklerin daha belirgin olduğu açıkça görülmektedir. Bu, karides bazlı numunelerin yengeç bazlı numunelere kıyasla deasetilasyonla bağ yapılarındaki gerilmelerin gerçekleşmesi şeklinde yorumlanabilir.

7.3 ICP-OES Analizi

Yengeç ve karides kabuklarından elde edilmiş kitosan, baryum ağır metali giderimi için kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyona sahip baryum çözeltisi içerisinde 50 mL olacak şekilde beherlere alınarak 0,1 gram kitosan ile 1, 2 ve 3'er saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda vakum altında filtre yöntemi ile süzülen ağır metal çözeltileri, şişelenerek numunelenmiştir. Numunelerin ağır metal konsantrasyonları ICP-OES analizi

ile araştırılmıştır. ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.5'te verilmiş olup, sonuçlara göre hem yengeç hem de karidesten elde edilen kitosanın adsorpsiyon miktarlarının karıştırma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Karıştırma süresi arttıkça her bir tanecik boyutundaki kitosanın adsorpsiyon miktarı artmaktadır (konsantrasyon azalmaktadır). Bir diğer parametre olan tanecik boyutları ile adsorpsiyon miktarı arasında ise ters orantı vardır. Tanecik boyutları küçüldükçe aynı miktardaki kitosanın yüzey alanı artması sebebi ile Tablo 7.5 incelendiğinde, adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür.

Tablo 7.5 Karides ve yengeç eldesi kitosanların baryum konsantrasyonları

			Karides		Yengeç	
	Tanecik Boyutu	**Karıştırma Süresi (s)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ba (mg/L)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ba (mg/L)**
Baryum	-40, +18	1	0,1007	19,30 ± 0,67	0,1003	19,28 ± 0,70
	-40, +18	2	0,1013	19,22 ± 0,73	0,1002	19,16 ± 0,67
	-40, +18	3	0,1008	19,17± 0,73	0,1005	19,12 ± 0,69
	-60, +40	1	0,1009	19,16 ± 0,69	0,1007	18,91 ± 0,65
	-60, +40	2	0,1004	19,13 ± 0,65	0,1011	18,88 ± 0,65
	-60, +40	3	0,1005	19,02 ± 0,72	0,1003	18,28 ± 0,63
	+60	1	0,1012	19,00 ± 0,75	0,1003	17,88 ± 0,61
	+60	2	0,1003	18,98 ± 0,72	0,1007	17,11 ± 0,59
	+60	3	0,1005	18,80 ± 0,71	0,1008	16,29 ± 0,56

Tablo 7.5 genel olarak incelendiğinde, baryum ağır metali konsantrasyonları arasında ciddi bir fark olmamasına karşın, kitosan eldesinde kullanılan hammadde yengeç olarak seçildiğinde, kitosanın tüm karıştırma süresi ve tanecik boyutlarında daha yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olduğunu söylemek mümkündür.

Yine yengeç ve karides kabuklarından elde edilmiş kitosan, titanyum ağır metali giderimi için kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyona sahip titanyum çözeltisi içerisinde 50 mL olacak şekilde beherlere alınarak 0,1 gram kitosan ile 1, 2 ve 3'er saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda vakum altında filtre yöntemi ile süzülen ağır metal çözeltileri, şişelenerek numunelenmiştir. Numunelerin ağır metal konsantrasyonları ICP-OES analizi ile araştırılmıştır. ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.6'da verilmiş olup, sonuçlara göre hem yengeç hem de karidesten elde edilen kitosanın adsorpsiyon miktarlarının karıştırma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Karıştırma süresi arttıkça her bir tanecik boyutundaki kitosanın adsorpsiyon miktarı artmaktadır (konsantrasyon azalmaktadır). Bir diğer parametre olan tanecik boyutları ile adsorpsiyon

miktarı arasında ise ters orantı vardır. Tanecik boyutları küçüldükçe aynı miktardaki kitosanın yüzey alanı artması sebebi ile Tablo 7.6 incelendiğinde, tanecik boyutları küçüldükçe adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür.

Tablo 7.6 Karides ve yengeç eldesi kitosanların titanyum konsantrasyonları

			Karides		Yengeç	
	Tanecik Boyutu	**Karıştırma Süresi (s)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ti (mg/L)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ti (mg/L)**
Titanyum	-40, +18	1	0,1004	0,41 ± 0,01	0,1001	1,37 ± 0,040
	-40, +18	2	0,1011	0,25 ± 0.01	0,1004	0,84 ± 0,020
	-40, +18	3	0,1006	0,15 ± 0.02	0,1007	0,49 ± 0,050
	-60, +40	1	0,1008	1,11 ± 0.04	0,1005	0,07 ± 0,010
	-60, +40	2	0,1003	1,08 ± 0,06	0,1012	T.E.
	-60, +40	3	0,1004	1,01 ± 0,03	0,1005	T.E.
	+60	1	0,1009	1,20 ± 0,06	0,1001	0,37 ± 0,010
	+60	2	0,1002	0,60 ± 0,01	0,1004	0,31 ± 0,010
	+60	3	0,1007	0,45 ± 0,01	0,1007	T.E.

Tablo 7.6 genel olarak incelendiğinde, titanyum ağır metali konsantrasyonları arasında ciddi bir fark olmamasına karşın, yine kitosan eldesinde kullanılan hammadde hem karides hem de yengeç olarak seçildiğinde, kitosanın tüm karıştırma süresi ve tanecik boyutlarında daha yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olduğunu söylemek mümkündür. Yengeç ve karides kabuklarından elde edilmiş kitosan, kadmiyum ağır metali giderimi için kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyona sahip kadmiyum çözeltisi içerisinde 50 mL olacak şekilde beherlere alınarak 0,1 gram kitosan ile 1, 2 ve 3'er saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda vakum altında filtre yöntemi ile süzülen ağır metal çözeltileri, şişelenerek numunelenmiştir. Numunelerin ağır metal konsantrasyonları ICP-OES analizi ile araştırılmıştır. ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.7'de verilmiş olup, sonuçlara göre hem yengeç hem de karidesten elde edilen kitosanın adsorpsiyon miktarlarının karıştırma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Karıştırma süresi arttıkça her bir tanecik boyutundaki kitosanın adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bir diğer parametre olan tanecik boyutları ile adsorpsiyon miktarı arasında ise ters orantı vardır. Tanecik boyutları küçüldükçe aynı miktardaki kitosanın yüzey alanı artması sebebi ile

Tablo 7.7 incelendiğinde, tanecik boyutları küçüldükçe adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür.

Tablo 7.7 Karides ve yengeç eldesi kitosanların kadmiyum konsantrasyonları

			Karides		Yengeç	
	Tanecik Boyutu	**Karıştırma Süresi (s)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Cd (mg/L)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Cd (mg/L)**
Kadmiyum	-40, +18	1	0,1003	18,79 ± 1,14	0,1004	2,12 ± 0,990
	-40, +18	2	0,1004	18,52 ± 1,11	0,1012	0,16 ± 0,000
	-40, +18	3	0,1001	18,36 ± 1,10	0,1002	0,07 ± 0,000
	-60, +40	1	0,1003	17,89 ± 1,07	0,1003	0,06 ± 0,010
	-60, +40	2	0,1004	17,73 ± 1,12	0,1004	0,05 ± 0,010
	-60, +40	3	0,1006	17,65 ± 1,07	0,1003	T.E.
	+60	1	0,1003	17,27 ± 1,04	0,1004	T.E.
	+60	2	0,1004	13,67 ± 0,78	0,1006	T.E.
	+60	3	0,1002	13,26 ± 0,75	0,1003	T.E.

Tablo 7.7 genel olarak incelendiğinde, kadmiyum ağır metali konsantrasyonları arasında ciddi bir fark olmamasına karşın, kitosan eldesinde kullanılan hammadde yengeç olarak seçildiğinde, kitosanın tüm karıştırma süresi ve tanecik boyutlarında daha yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olduğunu söylemek mümkündür.

Yengeç ve karides kabuklarından elde edilmiş kitosan, nikel ağır metali giderimi için kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyona sahip nikel çözeltisi içerisinde 50 mL olacak şekilde beherlere alınarak 0,1 gram kitosan ile 1, 2 ve 3'er saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda vakum altında filtre yöntemi ile süzülen ağır metal çözeltileri, şişelenerek numunelenmiştir. Numunelerin ağır metal konsantrasyonları ICP-OES analizi ile araştırılmıştır. ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.8'de verilmiş olup, sonuçlara göre hem yengeç hem de karidesten elde edilen kitosanın adsorpsiyon miktarlarının karıştırma hızı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Karıştırma süresi arttıkça her bir tanecik boyutundaki kitosanın adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bir diğer parametre olan tanecik boyutları ile adsorpsiyon miktarı arasında ise ters orantı vardır. Tanecik boyutları küçüldükçe aynı miktardaki kitosanın yüzey alanı artması sebebi ile Tablo 7.8 incelendiğinde, tanecik boyutları küçüldükçe adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür.

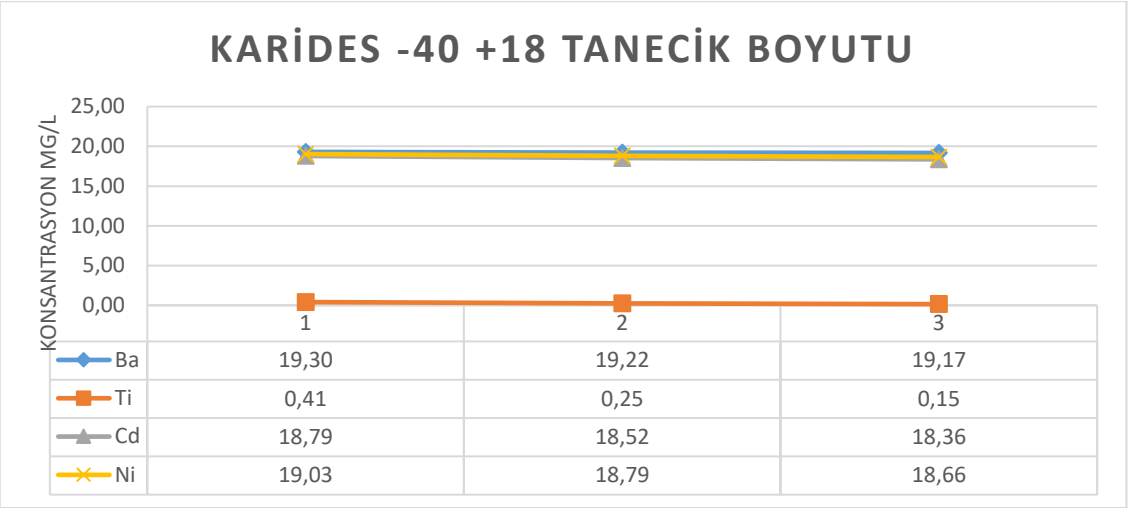
Tablo 7.8 Karides ve yengeç eldesi kitosanların nikel konsantrasyonları

			Karides		Yengeç	
	Tanecik Boyutu	**Karıştırma Süresi (s)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ni (mg/L)**	**Numune Ağırlığı (g)**	**Ni (mg/L)**
Nikel	-40, +18	1	0,1004	19,03 ± 0,76	0,1005	0,160 ± 0,780
	-40, +18	2	0,1011	18,79 ± 0,76	0,1004	0,109 ± 0,003
	-40, +18	3	0,1004	18,66 ± 0,80	0,1005	0,089 ± 0,001
	-60, +40	1	0,1007	17,95 ± 0,80	0,1005	0,140 ± 0,010
	-60, +40	2	0,1005	17,89 ± 0,80	0,1013	0,093 ± 0,004
	-60, +40	3	0,1004	17,26 ± 0,77	0,1006	0,063 ± 0,002
	+60	1	0,1014	17,47 ± 0,74	0,1004	0,129 ± 0,005
	+60	2	0,1006	17,36 ± 0,68	0,1009	0,086 ± 0,003
	+60	3	0,1002	17,08 ± 0,70	0,1004	0,065 ± 0,002

Tablo 7.8 genel olarak incelendiğinde, nikel ağır metali konsantrasyonları arasında ciddi bir fark ile kitosan eldesinde kullanılan hammadde yengeç olarak seçildiğinde, kitosanın tüm karıştırma süresi ve tanecik boyutlarında daha yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olduğunu söylemek mümkündür.

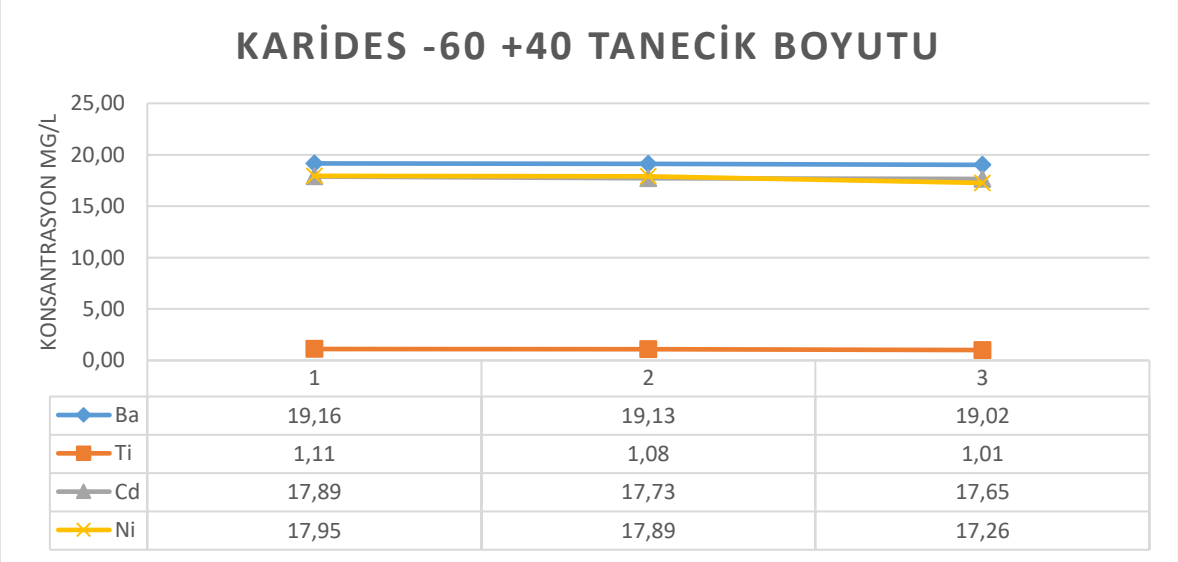
Tüm tabloları değerlendirdiğimizde, yengeç hammaddeli kitosan ile tüm ağır metallerde en düşük konsantrasyon değerleri ile en yüksek adsorpsiyon miktarları elde edildiği görülmektedir. Titanyum, nikel ve kadmiyum için oldukça yüksek adsorpsiyon miktarına sahip yengeç hammaddeli kitosan, baryum ağır metali için de karides bazlı kitosana göre tüm tanecik boyutlarında daha iyi sonuçlar vermiştir.

Ek olarak, adsorpsiyon miktarlarının zamana bağlı grafikleri de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Grafikleri değerlendirdiğimizde Şekil 7.7'de görülen karides eldesi kitosanın -40 +18 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda titanyum adsorpsiyon miktarının baryum, kadmiyum ve nikel ağır metal adsorpsiyonlarına göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 0,41 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 0,25 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 0,15 mg/L olarak belirlenmiştir. Karides eldesi kitosanın -40 +18 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunun titanyumdan sonra kadmiyum, nikel ve baryum adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



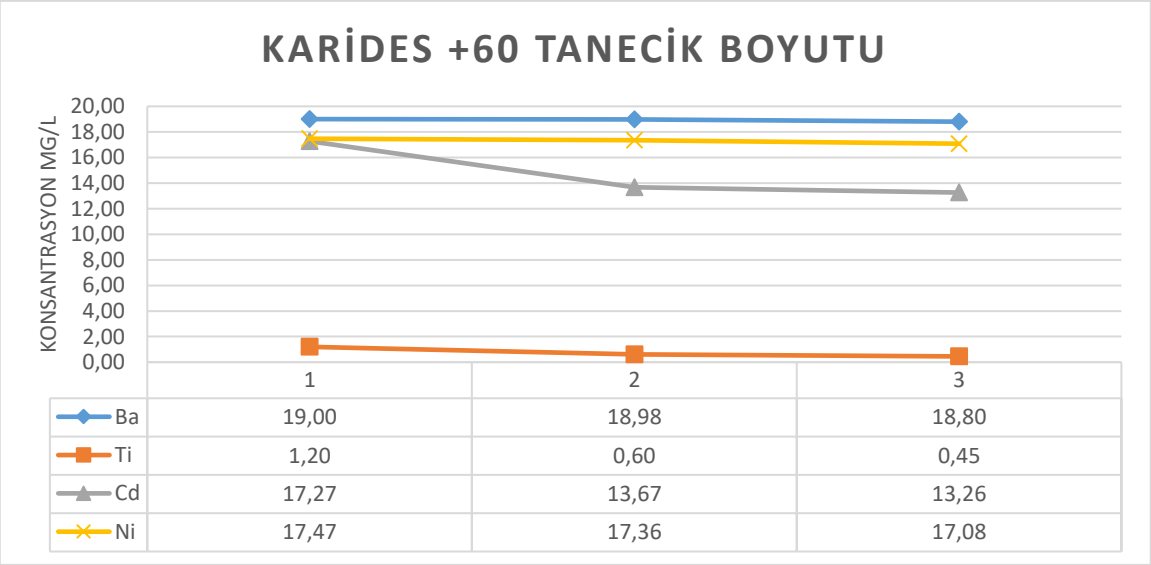
Şekil 7.7 Karides kabuklarının -40 +18 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

Şekil 7.8'de görülen karides eldesi kitosanın -60 +40 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda yine titanyum adsorpsiyon miktarının baryum, kadmiyum ve nikel ağır metal adsorpsiyonlarına göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 1,11 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 1,08 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 1,01 mg/L olarak belirlenmiştir. Karides eldesi kitosanın -60 +40 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunun titanyumdan sonra kadmiyum, nikel ve baryum adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.8 Karides kabuklarının -60 +40 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

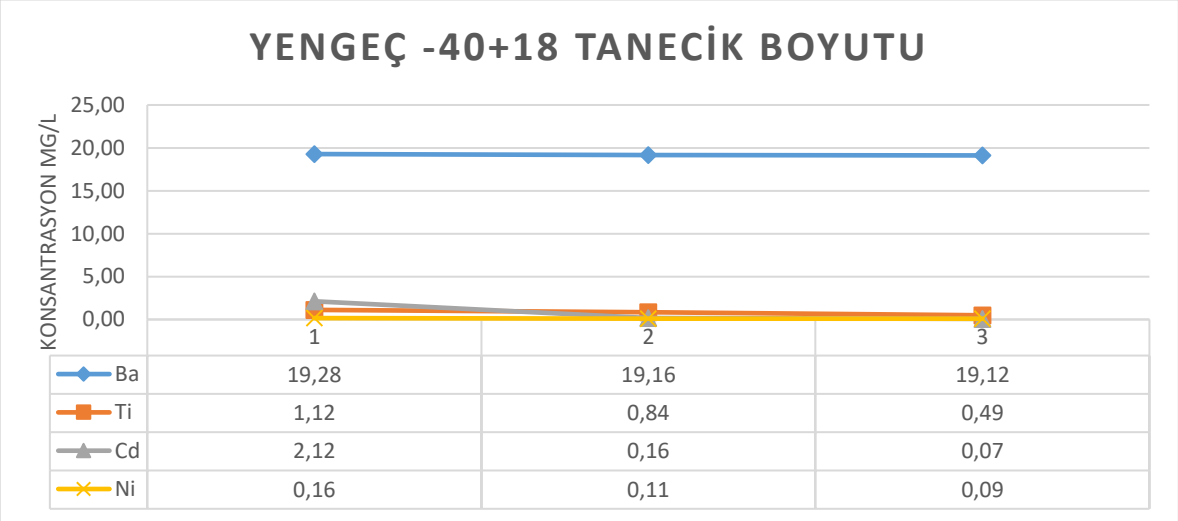
Şekil 7.9'da görülen karides eldesi kitosanın +60 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda da titanyum adsorpsiyon miktarının baryum, kadmiyum ve nikel ağır metal adsorpsiyonlarına göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 1,20 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 0,60 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 0,45 mg/L olarak belirlenmiştir. Karides eldesi kitosanın +60 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunun titanyumdan sonra kadmiyum, nikel ve baryum adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.9 Karides kabuklarının +60 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

Karides eldesi kitosanın 3 farklı tanecik boyutu ve 3 farklı adsorpsiyon süresi için grafikleri incelendiğinde her tanecik boyutunda adsorpsiyon miktarının en yüksek titanyum ağır metal adsorpsiyonu ve ardından kadmiyum, nikel ve baryum ağır metal adsorpsiyonları olduğu görülmüştür. Titanyum ağır metalinin adsorsiyon miktarının diğer bulgularla kontrast olarak tanecik boyutundan bağımsız ilerlemesinin deneyler esnasında kullanılan karıştırıcı farklılığından kaynaklı karıştırma hızı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, baryum, nikel ve kadmiyum ağır metal adsorpsiyon miktarlarının tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artışından etkilenerek arttığı görülmüştür. Titanyum, kadmiyum, nikel ve baryum ağır metallerinin tüm tanecik boyutları için karides eldesi kitosan ile adsorpsiyon süresi arttıkça adsorpsiyon miktarının da arttığı tespit edilmiştir.

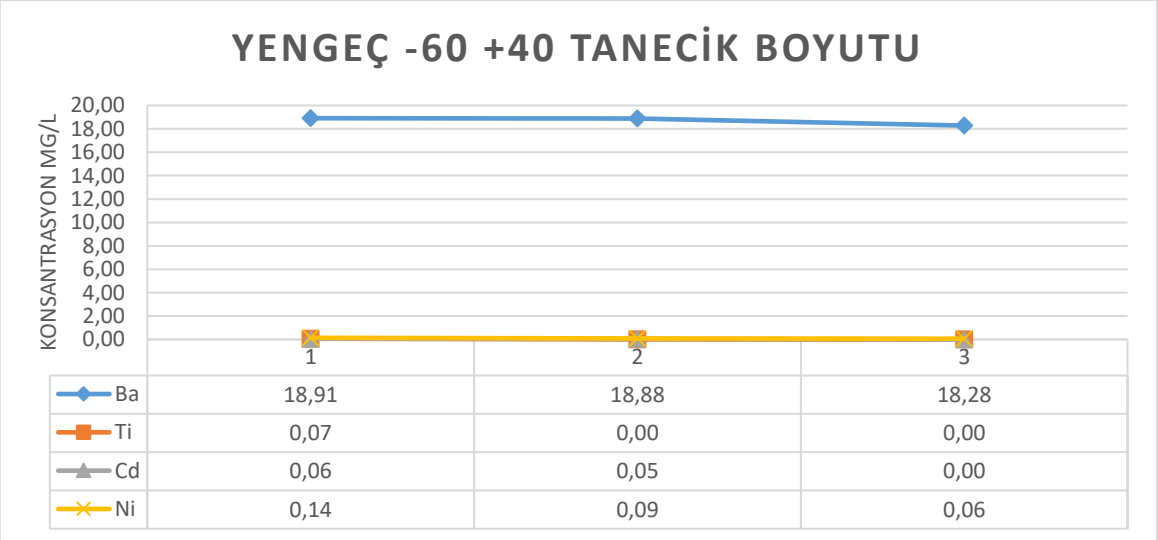
Yengeç eldeli kitosan ile adsorpsiyon miktarlarının grafikleri değerlendirdiğimizde ise Şekil 7.10'da görülen -40 +18 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda en düşük adsorpsiyon miktarının baryum ağır metali için gerçekleştiği görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 19,28 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 19,16 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 19,12 mg/L olarak belirlenmiştir. Yengeç eldesi kitosanın -40 +18 tanecik boyutu için en yüksek adsorpsiyon miktarının nikel ağır metalinde gerçekleştiği görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 0,16 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 0,11 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 0,09 mg/L olarak belirlenmiştir. Nikel ağır metali ardından en yüksek adsorpsiyon miktarları ile yengeç eldesi kitosanın -40 +18 tanecik boyutunda titanyum ve kadmiyum ağır metal adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.10 Yengeç kabuklarının -40 +18 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

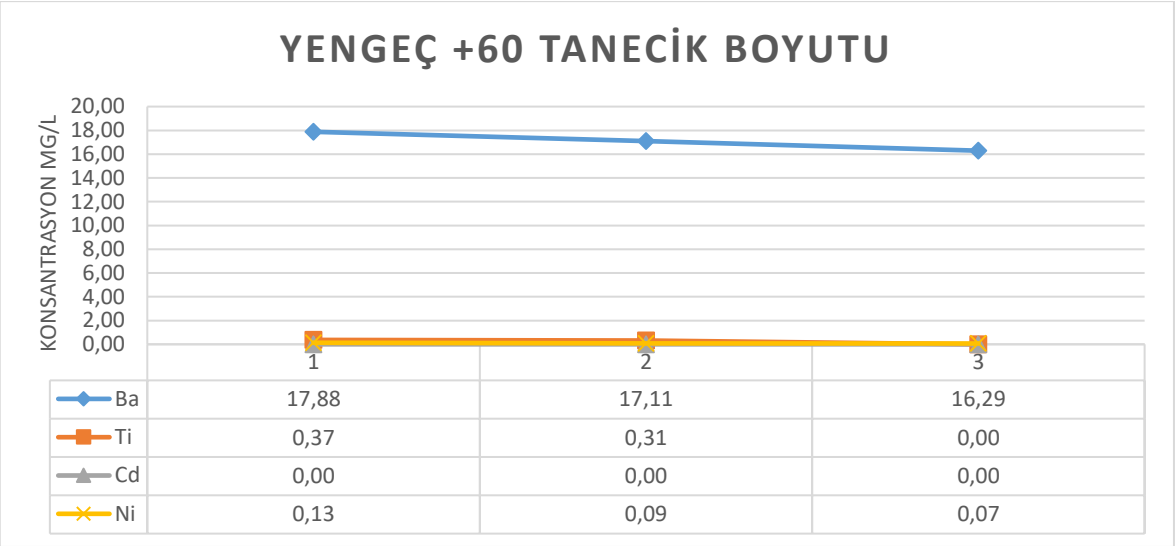
Şekil 7.11'da görülen -60 +40 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda en düşük adsorpsiyon miktarının yine baryum ağır metali için gerçekleştiği görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 18,91 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 18,88 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 18,28 mg/L olarak belirlenmiştir. Yengeç eldesi kitosanın -60 +40 tanecik boyutu için en yüksek adsorpsiyon miktarının titanyum ağır metalinde gerçekleştiği görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda konsantrasyon değeri 0,07 mg/L olan titanyum ağır metali, 2 ve 3 saatlik adsorpsiyonda tespit edilememiştir. Benzer şekilde baryum ağır metal konsantrasyonu 1 saatlik adsorpsiyon için 0,06 mg/L, 2 saatlik adsorpsiyon için 0,05 mg/L olarak belirlenirken 3 saatlik adsorpsiyonda ağır metal tespit edilememiştir. Nikel ağır metal adsorpsiyon

miktarı oldukça yakın olmasına karşın, titanyum ağır metali ardından en yüksek adsorpsiyon miktarları ile yengeç eldesi kitosanın -60 +40 tanecik boyutunda sırası ile kadmiyum ve nikel ağır metal adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.11 Yengeç kabuklarının -60 +40 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

Şekil 7.12'de görülen +60 tanecik boyutlu ağır metal adsorpsiyonunda en düşük adsorpsiyon miktarının baryum ağır metalinde gerçekleştiği görülmüştür. 1 saatlik adsorpsiyonda 17,88 mg/L olan konsantrasyon değeri 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 17,11 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 16,29 mg/L olarak belirlenmiştir. Yengeç eldesi kitosanın +60 tanecik boyutu için en yüksek adsorpsiyon miktarının kadmiyum ağır metalinde gerçekleştiği görülmüştür. 1,2 ve 3 saatlik adsorpsiyonda tespit edilemeyen kadmiyum ağır metalini 1 saatlik adsorpsiyonda 0,13 mg/L, 2 saatlik adsorpsiyonda azalarak 0,09 mg/L, 3 saatlik adsorpsiyonda ise yine azalarak 0,07 mg/L konsantrasyona sahip nikel ağır metali sonuçları takip etmiştir. Titanyumun da yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olması nedeniyle kadmiyum ağır metali ardından en yüksek adsorpsiyon miktarları ile yengeç eldesi kitosanın +60 tanecik boyutunda nikel ve titanyum ağır metal adsorpsiyonu için kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



Şekil 7.12 Yengeç kabuklarının +60 tanecik boyutunda 1, 2 ve 3 saat adsorpsiyon konsantrasyonları

Yengeç eldesi kitosanın 3 farklı tanecik boyutu ve 3 farklı adsorpsiyon süresi için grafikleri incelendiğinde baryum ağır metal kosantrasyonunun azalarak adsorpsiyon miktarının da tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artışı ile paralel olarak arttığı görülmüştür. Ancak diğer ağır metallerde aynı durum söz konusu değildir. -40 +18 tanecik boyutunda en yüksek adsorpsiyon miktarının nikel ağır metaline ait olduğu; titanyum ağır metalinin en yüksek adsorpsiyonunun -60 +40 tanecik boyutunda gerçekleştiği ve +60 tanecik boyutunda ise kadmiyum ağır metali adsorpsiyonun en yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu verilerden yola çıkarak adsorpsiyon miktarının, çalışılan ağır metale ve karıştırma süresine bağlı değişiklik göstereceği görülmüştür. Titanyum, kadmiyum, nikel ve baryum ağır metallerinin tüm tanecik boyutları için yengeç eldesi kitosan ile adsorpsiyon süresi arttıkça adsorpsiyon miktarının da arttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

ABCC- Associação Brasileira de Criadores de Camarão. http://www.abccam.com.br/abcc

Abram P., (2004). “Chitin e Chitosan: Obtención caracterización y aplicaciones,” Pontificia Universidad Católica-Perú, [Citation Time(s):1].

Aitken R. J., Chaudhry M. Q., Boxall A. B. A., Hull M., (2006). “Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends.” Occup. Med.-Oxford, 56 (5), 300– 306.

Ali R. M., (2016). "Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis," Ecological Eng., vol. 91, pp. 317-332.

Alluri H.K., Ronda S.R., Settalluri V.S., Bondili V.S., Suryanarayana V., Venkateshwar P.,(2007). “Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal.” Afr. J. Biotechnol. 6, 11,2924-2931.

Atkinson B.W., Bux F., Kasan H.C., (1998). “Considerations for application of biosorption technology to remediate metal contaminated industrial effluents. Water SA 24(2):129–35.

Babel S., Kurniawan T.A., (2003) “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, J. of Hazard Mater, 97,219–243.

Barakat MA., (2011) “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.”, Arabian Journal of Chemistry, 4:361–77.

Barksdale J., (1968). “Titanium.” The Encyclopedia of the Chemical Elements; Reinhold Book Corporation: Skokie, IL, pp 732- 738.

Basu A., Mustafiz S., Islam M.R., Bjorndalen N., Rahaman M.S., Chaalal O., (2006). “A Comprehensive Approach for Modeling Sorption of Lead and Cobalt Ions through Fish Scales as an Adsorbent”, Chemical Engineering Communications,193, 580–605.

Baxter A., Dillon M., Taylor K.D.A., Roberts G.A.F., (1992). “Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan”, Int. J. Biol. Macromol. 14, 166.

Benn T. M., Westerhoff P., (2008). “Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics.” Environ. Sci. Technol., 42 (11), 4133–4139.

Boßelmann F., Romano P., Fabritius H., Raabe D., Epple M., (October 25, 2007). "The composition of the exoskeleton of two crustacea: The American lobster Homarus americanus and the edible crab Cancer pagurus". Thermochimica Acta. 463 (1–2): 65–68. doi:10.1016/j.tca.2007.07.018.

Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad, M., (2017). “Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review”, J. Environ. Chem. Eng. 5, 2782-2799.

Castilho G. G., (2006), “Aspectos reprodutivos do caranguejouçá,Ucides cordatus (Crustacea,Brachyura, Ocypodidae), Baía de Antonina, Paraná, Brasil. Curitiba.” Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinária)—Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Cartwright, P.S., (1985). "Membranes Separations Technology for Industrial Effluent Treatment - A Review", Desalination, 56, 17.

Chace F.A. Jr.,Abbott D.P., (1980). "Caridea: the shrimps". Intertidal Invertebrates of California. Stanford University Press. pp. 567–576. ISBN 978-0-8047-1045-9.

Chang S.H., Lin H. T. V., Wu G. J., Tsai G. J., (2015). “pH Effects on solubility, zeta potential, and correlation between antibacterial activity and molecular weight of chitosan, Carbohydrate Polymers”. (In Press), Vol . 134, pp. 74-81.

Chen G., (2004).“Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Separation and Purification Technology,38:11–41.

Chen P., Lin A.Y., McKittrick J., Meyers M.A., (May 2008). "Structure and mechanical properties of crab exoskeletons". Acta Biomaterialia. 4 (3): 587–596. doi:10.1016/j.actbio.2007.12.010. PMID 18299257.

Chong K.H., Volesky B., (1995). “Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models.” Biotech Bioeng 47:451–60.

Corder S.L., Reeves M., (1994). “Biosorption of nickel in complex aqueous waste streams by cyanobacteria.” Appl Biochem Biotechnol 45/46:847–59.

Coughlin R.W., Deshaies M.R., Davis E.M., (1990). “Chitosan in crab shell wastes purifies elec- troplating wastewater.”, Environ Prog 9(1):35-39.

Crini G., Torri G., Guerrini M., Morcelle M., Weltrowski M., Martel B., (1997). “NMR characterization of N-benzyl sulfonated derivatives of chitosan”, Carbohydr. Polym. 33, 145.

Deans JR, Dixon B.G., (1992). “Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers.”, Water Res 26(4): 469-472.

De Grave S., Cai Y., Anker A., (2008). “Hydrobiologia. Springer. **595** (1: Freshwater Animal Diversity Assessment)”, 287–293. doi:10.1007/s10750-007-9024-2. ISBN 978-1-4020-8258-0. S2CID 22945163.

Dutta P.K., Ravi Kumar M.N.V., (1999). “Chitosan – amine oxide: thermal behavior of new gelling system”, Indian J. Chem. Technol. 6, 55.

Dutta P.K., Viswanathan P., Mimrot L., Ravi Kumar M.N.V., (1997). “Use of chitosan amine oxide gel as drug carrier”, J. Polym. Mater. 14, 351.

Eiden C.A., Jewell C.A., Wightman J.P., (1980). “Interaction of lead and chromium with chitin and chitosan.”, J Appl Polym. Sci 25:1587-1599.

Emsley J., (2001). “Nature’s Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements”. Oxford University Press: Oxford.

Fu F., Wang Q., (2011).“Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review”. Journal of Environment Management 92:407–18.

Ghabris A.,, Abdel-Jawad M., Aly G., (1989). "Municipal Wastewater Renovation by Reverse Osmosis, State of the Art", Desalination, 75, 213.

Gmelin, Barium (system no. 30), main volume, 1932; supplement volume, 1960

Gopakumar K., Nair P.G.V., Mukundam M.K., Stephen J., Radhakrishnan A.G., Nair K.G.R., Anthony P.D., (1997). “Biochemical composition of Indian food fish”, CIFT Bulletin.

Gopalratnam, V. C., (1988). "The Simultaneous Removal of Oil and Heavy Metals from Industrial Wastewater by Joint Precipitation and Air Flotation." Environ. Prog., 7, 84.

Gottipati R., Mishra S., (2012). “Application of response surface methodology for optimization of Cr(III) and Cr(VI) adsorption on commercial activated carbons”, Research Journal of Chemical Sciences, 2(2), 40-48. Adsorption of Heavy Metals: A Review 47.

Gourdon R.; Diard P.; Funtowicz N., (1994). “Evaluation of a countercurrent biosorption system for the removal of lead and copper from aqueous solutions.” FEMS Microbiol Rev 14:333–8.

Gunatilake S.K., (2015). "Methods of removing heavy metals from industrial wastewater," J. of Multidisciplinary Eng. Sci. Stud. (JMESS), vol. 1, pp. 12-18.

Hacısalihoğlu, N., (2008). “Farklı sıcaklıklarda aktifleştirilmiş içme suyu arıtma çamurunun çimentoda kullanılabilirliğinin araştırılması (Yüksek Lisans Tezi).” Karadeniz Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Trabzon.

Hirano S., (1978). “A facile method for the preparation of novel membranes from N-acyl and N-arylidene chitosan gels”, Agric. Biol. Chem. 14, 1938.

Holan Z.R., Volesky B., Prasetyo I.,(1993). “Biosorption of cadmium by biomass of marine algae.” Biotech Bioeng 41: 819–25.

Holme K.R., Hall L.D., (1991). “Chitosan derivatives bearing C-10 alkyl glycoside branches: a temperature induced gelling Polysaccharide”, Macromolecules 24, 3828.

Illum L., (1998). Chitosan and its use as pharmaceutical excipient, Pharm. Res. 15, 1326.

Jha I.N., Iyengar L., Prabhakara Rao A.V.S., (1988). “Removal of cadmium using chitosan.” J Environ Eng 114(4):962-974.

Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M., (2008). “Synthetic TiO2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment”. Environ. Pollut., 156 (2), 233–239.

Kaya, R.H., (2011). “Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni (II)`nin giderimi (Yüksek Lisans Tezi).” Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Kerfoot D.G.E., (2005). “Nickel.” In: Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Kizilkaya B., Tekinay A.A., Dilgin Y., (2010). “Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones.” Desalination, 264: 37-47.

Kim S.J., Kim S.S., Lee Y.M., (1994). “Synthesis and characterization of ether type chitin derivatives, Macromol. Chem. Phys. 195, 1687.

Knaul J.Z., Creber K.A.M., (1997). “Coagulation rate studies of spinnable chitosan solutions”, J. Appl. Polym. Sci. 66, 117.

Koca N., Rodriguez-Saona L.E., Harper W.J., Alvarez V.B., (2007). “Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss Cheese.”, J Dairy Sci, 90, 3596–3603.

Kurita K., Tomita K., Ishii S., Nishimura S., Shimoda K., (1993). “b-Chitin as a convenient starting material for acetolysis for efficient preparation of N-acetylchitooligosaccharides”, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 2393.

Koubaissy B., (2014). "Valorization of agricultural waste into activated carbons and its adsorption characteristics for heavy metals," Open Eng., vol. 4, no. 1. pp. 90-99.

Kubota N., (1997). “Permeation properties of chitosan transition metal complex membranes”, J. Appl. Polym. Sci. 64, 819.

Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. (1979). “Studies on chitin.” VI. Binding of metal cations. J Appl Polym Sci 23:511-515.

Kurita K., Inoue S., Nishimura S., (1991). “Preparation of soluble chitin derivatives as reactive precursors for controlled modifications: tosyl and iodo chitins”, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 29, 937.

Kurita K., Yoshino H., Yokota K., Ando M., Inoue S., Ishii S., Nishimura S., (1992). “Preparation of tosyl chitins as precursors for facile chemical modification of chitin”, Macromolecules 25, 3786.

Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. (2006). “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.” Chemical Engineering Journal118:83–98.

Kwon J.S., Yun S.T., Lee J.H., Kim S.O., Jo H.Y., (2010). “Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibrium of sorption”, J. of Hazard Mater, 174, 307–313.

Kyzas G.Z., Deliyanni E.A., Matis K.A., (2014). “Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment”, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89, 196– 205

Larry L.H, (1998). “Biomaterials: a forecast for the future, Biomaterials 19, 1419.

Lascelles K., Morgan L.G., Nicholls D., Beyersmann D., (2005). “ Nickel compounds.” In: Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Lomer M.C.E., Thompson R.P.H., Commisso J., Keen C. L., Powell J. J., (2000). “Determination of titanium dioxide in foods using inductively coupled plasma optical emission spectrometry.” Analyst, 125 (12), 2339–2343.

Luyen D.V., Rossbach V., (1995). “Mixed esters of chitin, J. Appl. Polym. Sci. 55, 679.

Madhavan P., Nair K.G.R., (1978). “Metal-binding property of chitosan from prawn waste.” In, Muzzarelli RAA, Pariser ER (eds) Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan. MIT Sea Grant Program, Cambridge, MA, pp 444-448.

Madhavan P. (Ed.), (1992). “Chitin, Chitosan and their Novel Applications”, Science Lecture Series, CIFT, Kochi, p. 1.

Madhavan P., Nair K.G.R., (1974). “Utilization of prawn waste. Isolation of chitin and its conversion to chitosan”, Fishery Tech. 11, 50.

Madhavan P., Nair K.G.R., Thankappan T.K., Prabhu P.V., Gopakumar K., (1986).“Production of chitin and chitosan”, Project Report, CIFT, Kochi (Priced Bulletin).

Marafi M., Stanislaus A., (2008). “Spent catalyst waste management: a review. Part I. Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use.” Resources, Conservation and Recycling 52:859–73.

Marafi M., Stanislaus A., (2011). “Waste catalyst utilization: extraction of valuable metals from spent hydroprocessing catalysts by ultrasonic-assisted leaching with acids.” Industrial and Engineering Chemistry Research 50:9495–501.

Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G.; Menges G. (Eds.), (1985). “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Vol. 1, Wiley, New York, p. 20.

Mass W.A., Mass A., Tighe B., (1998). “A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters.” Blends of bio- degradable polymers and recent advances in biodegradation studies, Polym. Int. 47, 89.

Mason B., (1952). “Principles of Geochemistry,” J. Wiley &Sons, New York, p. 41.

Masri M.S., Randall V.G., (1978). “Chitosan and chitosan derivatives for removal of toxic metallic ions from manufacturing-plant waste streams.” In: Muzzarelli RAA, Pariser ER (eds) Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan. MIT Sea Grant Program, Cambridge, MA, pp 277-287.

McKay G., Blair H., Findon A., (1986). “Kinetics ofcopper uptake on chitosan.” In: Muzzarelli R, Jeuniaux C, Gooday GW (eds) Proceedings of the Third International Conference on Chitin and Chitosan, Senigallia, Italy, pp 559-565.

Melo G. A. S., (1996). “Manual de identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do litoral brasileiro,” Editora Plêiade, São Paulo.

Mohana D., Pittman Jr C. U., (2007). “Arsenic Removal from Water/wastewater using Adsorbents- A Critical Review”, 105-111.

Muzzarelli R.A.A., (1973). “Natural Chelating Polymers. Pergamon Press”, New York.

Muzzarelli R.A.A., (1977). “Chitin. Pergamon Press”, New York.

Muzzarelli R.A.A., (1997). “Human enzymatic activities related to the therapeutical administration of chitin derivatives”, Cell Mol. Biol. Life Sci. 53, 131.

Muzzarelli R.A.A., Mattioli-Belmonte M., Pugnaloni A., Biagini G., (1999). “Biochemistry, histology and clinical uses of chitins and chitosans in wound healing”, in: P. Jolles, R.A.A. Muzzarelli (Eds.), Chitin and Chitinases, Birkhauser, Basel.

Muzzarelli R.A.A., Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G. (Eds.), (1984). 2nd Edition, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 3, Wiley, New York, p. 435.

Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Terbojevich M., (1997). “Chitin chemistry upgrading a renewable resource”, Carbohydr. Eur. 19.

Muzzarelli R.A.A., Tubertini O., (1969). “Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea- water.” Talanta 16:1571-1577.

Nakajima M.; Atsumi K., Kifune K., 1984). “Development of absorbable sutures from chitin”, in: J.P. Zikakis (Ed.), Chitin, Chitosan and Related Enzymes, Harcourt Brace Janovich, New York, p. 407.

Nikolaev V., Vasilev V., (1980). Liteinoe Proizvod. no. 4, 6; Chem. Abstr. 93, 135988.

Niola F., Basora N., Chornet E., Vidal P.F., (1983). “A rapid method for the determination of the degree of N-acetylation of chitin–chitosan sample by acid hydrolysis and HPLC”, J. Therm. Anal. 28,189.

Nishi N., Noguchi J., Tokura S., Shiota H., (1979). “Studies on chitin. I. Acetylation of chitin”, Polym. J. 11, 27.

Nishimura S., Kohgo O., Kurita K., Kuzuhara H., (1991). “Chemospecific manipulations of a rigid polysaccharide synthesis of novel chitosan derivatives with excellent solubility in common organic solvents by regioselective chemical modifications”, Macromolecules 24, 4745.

Nowack B., Bucheli T. D., (2007). “Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment”. Environ. Pollut., 150 (1), 5–22.

Obinata I., (1965). Metall (Berlin) 19,21.

Özcan, A.S., Gök, Ö., Özcan A., (2009). “Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quino-line immobilized bentonite.” J. Hazardous Materials, 161 (1), 499–509. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.002

Pariser E.R., Lombadi D.P., (1980). “Chitin Source Book: A Guide to Research Literature”, Wiley, New York.

Parlayıcı, Ş. (2018). “Kitosan kaplı muz kabuğu boncukları ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi.” Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 6 (1), 40-48. doi: 10.21541/apjes.337882

Paschen P., (1969). Metall (Berlin) 23, 786.

Peniche-Covas C., Alvarez L.W., Argiielles-Monal W., (1992). “The adsorption of mercuric ions by chitosan.” J Appl Polym Sci 46:1147-1150.

Perosa A., Tundo P., (2005). “Selective hydrogenolysis of glycerol with Raney nickel.” Industrial and Engineering Chemistry Research 44:8535–7.

Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J., Perry R., (1992) “Lowcost adsorbents for waste and wastewater treatment”, a review, Sci. of Total Environment, 116, 31–52.

Qurashi M.T.; Blair H.S.; Allen S.J., (1992). “Studies on modified chitosan membranes”, I, J. Appl. Polym. Sci. 46, 255.

Qurashi M.T., Blair H.S., Allen S.J., (1992). “Studies on modified chitosan membranes”. II. Dialysis of low molecular weight metabolites, J. Appl. Polym. Sci. 46, 263.

Rathke T.D., Hodson S.M., (1994). “Review of chitin and chitosan as fibre and film formers”, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. C34, 375.

Ravi Kumar M.N.V., (1999). “Chitin and chitosan fibres: a review”, Bull. Mater. Sci. 22, 905.

Ravi Kumar M.N.V., Singh P., Dutta P.K., (1999). “Effect of swelling on chitosan–amine oxide gel in extended drug delivery”, Indian Drugs 36, 393.

Ravi Kumar M.N.V., Dutta P.K., Nakamura S., (1998). “Methods of metal capture from wastewater”, in: R.K. Trivedy (Ed.), Advances in Wastewater Treatment Technologies, Global Science, India, p. 22.

Reck B.K., Müller D.B., Rostkowski K., Graedel TE., (2008). “Anthropogenic nickel cycle: insights into use, trade, and recycling.” Environmental Science and Technology 42:3394–400.

Reijnders, L., (2006) “Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles”. J. Cleaner Production,14 (2), 124–133.

Rittmann B. E., McCarty P. L., (2001).” Environmental Biotechnology: Principles and Applications”; McGraw Hill: New York.

Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R., (2017). “Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review,” Chem. Eng. J. 323, 361-380.

Rorrer G.L., Hsien T.Y., Way J.D., (1993). “Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal o f cadmium ions from waste water”. Ind Eng Chern Res 32:2170-2178.

Rinaudo M., (2006). “Chitin and Chitosan Properties and applications,” Progress in Polymer Science, vol. 31, No. 7, pp. 603-632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001 [Citation Time(s):1]

Sakamota S., (1995). “Solvents of cellulose and chitin and their application”, in: Proceedings of the 3rd Asian Textile Conference, p. 39.

Sakamoto M., Tseng H., Furuhata K., (1994). “Regioselective chlorination of chitin with N-chlorosuccinimide–triphenylphosphine under homogeneous conditions in lithium chloride– N,N-dimethylacetamide”, Carbohydr. Res. 265, 271.

Satapathy D., Natarajan G.S., (2006). “Potassium bromated modification of the granular activated carbon and its effect on nickel adsorption”, Adsorption, 12, 147-154.

Schroeder H. A.; Balassa J. J., Tipton I. H., (1963). “Abnormal trace metals in man – titani,m”. J. Chronic Dis., 16 (1), 55.

Sharma Y.C., (1995). “Economic treatment of cadmium(II)-rich hazardous waste by indigenous material.” J Appl Interface Sci 173:66–70

Slater C., Ahlert R., Uchrin C., (1983). "Applications of Reverse Osmosis to Complex Industrial Wastewater Treatment", Desalination, 48, 171.

Sönmezay, A., (2011). “Mangan oksit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile kadmiyum ve kurşun giderimi (Yüksek Lisans Tezi).” Gebze İleri teknoloji Enstitüsü , Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmit.

Srivastava N.K., Majumder B.C., (2008). “Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater.”, J. Hazard. Mater 151:1-8.

Srivastava, S., Agrawal, S., Mondal, M., (2016). “Anımal Wastes: An Alternative Adsorbent for Removal of Toxic Heavy Metals from Industrial Wastewater.

Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra, I.M., (2006). “Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272: 89-104.

Suder B.J., Wightman J.P., (1983). “Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. II. Cadmium and zinc.” In: Ottewill RH, Rochester CH, Smith AL (eds) Adsorption from Solution. Academic Press, London, pp 235-244.

Strassburg F.W., (2005). “Nickel alloys”. In: Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Tarım, E., & Göde, F. (2011). “Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırması: Removal of chromium from aqueous solution by chitosan (Yüksek Lisans Tezi).” SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Toffey A., Samaranayake G., Frazier C.E., Glasser W.G., (1996). Chitin derivatives. I. Kinetics of the heat induced conversion of chitosan to chitin, J. Appl. Polym. Sci. 13, 75.

Tseng H., Furuhata K., Sakamoto M., (1995). “Bromination of regenerated chitin with N-bromosuccinimide and tri- phenylphosphine under homogeneous conditions in lithium bromide–N,N-dimethylacetamide”, Carbohydr. Res. 270, 149.

Tseng H., Lee R., Furuhata K., Sakamoto M., (1995). “Bromination of chitin with tribromoimidazole and triphenylphosphine in lithium bromide – dimethylacetamide”, Sen-I Gakkaishi 51, 540.

Urbanczyk G.W., Lipp-Symonowicz B., (1994). “The influence of processing terms of chitosan membranes made of differently deacetylated chitosan on the crystalline structure of membranes”, J. Appl. Polym. Sci. 51, 2191.

Vaghetti J. C. P., (2009). "Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution," Separation Sci. and Technology, vol. 44, pp. 615-644.

Vilanova X.M., (2004). “Species of Meat Animals: Shellfish.”, Elsevier Ltd., 3, 1317-1324. doi:10.1016/B978-0-12-384731-7.00082-9.

Volesky B., May H., Holan Z.R., (1993). “Cadmium biosorption by Saccharomyces cerevisiae.” Biotech Bioeng 41:826–9.

Von Sternberg R., Cumberlidge N., (2001). "On the heterotreme-thoracotreme distinction in the Eubrachyura De Saint Laurent, 1980 (Decapoda: Brachyura)" (PDF). Crustaceana. 74 (4): 321–338. CiteSeerX 10.1.1.493.6718. doi:10.1163/156854001300104417.

Wan Ngah W. S., Hanafiah M. A., (2008). "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review", Bioresource Technol, vol. 99, pp. 3935-3948.

Ward P., Illum J., (1980). Eng. Soc. 9 ,194; Chem. Abstr. 93, 190370.

Wang S., Ang H.M., Tade M.O., (2008). "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes", Chemosphere, 72, 1621–1635.

Whistler R.L., (1983). "Polysaccharide Chemistry", Academic Press, New York, p. 395.

Williams M., Deshmukh R., Bhattacharyya D., (1990). "Separation of Hazardous Organics by Reverse Osmosis Membranes", Environmental Progress, 9, 118.

Wilson K., Yang H., Seo C.W., Marshall W.E., (2006). "Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells", Bioresource Tech., 97; 2266–2270.

Yadanaparthi S.K.R., Graybill D., Wandruszka R., (2009). "Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters", J. of Hazard Mater., 171, 1-15.

Yalpani M., Johnson F., Robinson L.E., (1992). "Chitin, Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications", Elsevier, Amsterdam.

Yang T.C., Zall R.R., (1984)." Absorption of metals by natural polymers generated from sea-food processing wastes". Ind Eng Chern Prod Res Dev 23: 168-172.

Yin J.; Blanch H.W., (1989). "A bio-mimetic cadmium adsorbent: design, synthesis, and characterization." Biotech Bioeng 34:180–8.

Younkin TR, Connor EF, Henderson JI, et al. Neutral single-component nickel (II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms. Science 2000;287: 460–2.

Zikakis J.P., (1984). "Chitin, Chitosan and Related Enzymes", Academic Press, Orlando, p. XVII.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Çelik E., Özyalçın, Z. Ö. ve Kıpçak, A. S., Karides ve Pavurya Kabuklarından Kitosan Üretimi ve Baryum Adsorpsiyonunda Kullanılması. 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences (ICENSS 2022) Full paper, S.204-210, 2022.

Projeler

1. Kıpçak A. S. , Çelik E., Bilimsel Araştırmalar Projeleri, Caridea ve Brachyura Kabuklarından Kitosan Üretimi ve Ba, Cd, Ni ve Ti Adsorpsiyonunda Kullanılması, 2022.