

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN – ORGANOFİLİK TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda BOZKURT

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİTOSAN – ORGANOFİLİK TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seda BOZKURT
125101003**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN

HAZİRAN 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125101003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Seda BOZKURT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**KİTOSAN – ORGANOFİLİK TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI**

" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



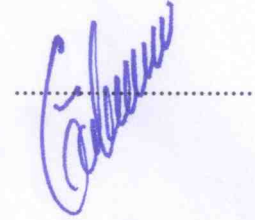
Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sinan ŞEN**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI
İstanbul Üniversitesi



Teslim Tarihi : **12 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **16 Haziran 2016**





AILEME,



ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında emek, gayret ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sinan Şen ve Doç. Dr. Demet Aydınoglu ile Araştırma Görevlisi Emre TEKAY'a ve maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca proje ekibi, verdiği finansal destekten dolayı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Proje No: 2014/YL/036) birimine minnettardır.

Haziran 2016

Seda Bozkurt
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Ağır Metal Adsorpsiyonunda Hidrojellerin Kullanımı	5
2.1.1 Hidrojellerin yapısı ve sentezi.....	5
2.1.2 Hidrojellerin şişme ve morfolojik özellikleri.....	8
2.1.3 Hidrojellerin adsorpsiyon özellikleri	9
2.2 Polimer Nanokompozitler ve Montmorillonit Kili.....	10
2.2.1 Polimer-montmorillonit nanokompozitlerin sentezi	14
2.2.2 Polimer-montmorillonit nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu.....	17
2.3 Nanokompozit Hidrojeller.....	18
2.4 Kitosan Hidrojeller ve Özellikleri	19
2.5 Spirulina Biyosoğurucu ve Özellikleri	20
3. DENEYSEL YÖNTEM	25
3.1 Kullanılan Malzemeler	25
3.2 Spirulina Biyosoğurucunun Na-Montmorillonit (Na-MMT) Kiline İmmobilizasyonu	25
3.3 Fiziksel Çapraz Bağlı Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin (CH-M ve CH-SpM) Çözelti Tekniği Yöntemi ile Hazırlanması	25
3.4 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Karakterizasyonu	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1 Spirulina ile Modifiye Edilmiş MMT (Sp-MMT) Dolgusunun Karakterizasyonu.....	29
4.2 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Morfolojik Analizleri	32
4.3 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Davranışları	36
4.4 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Metal Adsorpsiyon Davranışları	39
4.5 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Isıl Özellikleri.....	44
5. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	51

KISALTMALAR

MMT	: Montmorillonit
NaMMT	: Sodyum Montmorillonit
Sp-MMT	: Spirulina yosunu ile modifiye edilmiş MMT
CH-SpM	: Kitosan- Spirulina yosunu ile modifiye edilmiş MMT nanokompozit hidrojeni
CH-M	: Kitosan-MMT nanokompozit hidrojeni
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Polimer nanokompozit hazırlamada yaygın olarak tabakasal silikatlar.....	12
Çizelge 4.1 : Hidrojellerin dengedeki şişme değerleri.....	38
Çizelge 4.2 : Hidrojellerin Cr (VI) adsorpsiyonunun Freundlich sabitleri.....	44





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kimyasal çapraz bağlı poliakrilamid hidrojelinin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Aljinat polimerinin, divalent kalsiyum iyonları ile oluşturduğu iyonik etkileşim esaslı fiziksel çapraz bağ oluşumu [32].....	7
Şekil 2.3 : Karboksi metil selülozun sodyum tuzunun asidik ortamda oluşturduğu COOH grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarının meydana getirdiği fiziksel çapraz bağlı hidrojel yapısı [28].	7
Şekil 2.4 : “Freeze-thaw” yöntemi ile oluşturulan mikrokristaller üzerinden fiziksel çapraz bağlanma [33].	8
Şekil 2.5 : Poliakrilamid hidrojelinin SEM görüntüsü [35].	9
Şekil 2.6 : Boyutları nanometrik ölçekli nanomalzemelerin şematik gösterimi [38].	11
Şekil 2.7 : MMT tabakasal silikat yapısı [41].	13
Şekil 2.8 : Amonyum tuzları ile MMT dolgu tabaları arasındaki iyon yerdeğiştirme prosesi [42].	13
Şekil 2.9 : Tabakasal silikat dolgusunun, polimerik matris molekülleri ile etkileşme mekanizmaları ve farklı kompozit yapısal morfolojileri [38].	15
Şekil 2.10 : In-situ (eş-anlı) yöntemi ile polimer nanokompozit sentezi [43].	16
Şekil 2.11 : Çözeltide harmanlama yöntemi akım şeması [54].	16
Şekil 2.12 : Çözeltide harmanlama tekniği. Siyah küreler çözücü moleküllerini simgelemektedir [43].	17
Şekil 2.13 : Termoplastik polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik harmanlama yöntemi [43].	17
Şekil 2.14 : X-ışını kırınımı şematik gösterimi [44].	18
Şekil 2.15 : Kitin ve Kitosan polimerlerinin kimyasal yapısı [61].	19
Şekil 2.16 : Spirulina mikroalg’in gözenekli yapısı [13].	21
Şekil 2.17 : PAAm-% 1 Spirulina-MMT nanokompozit hidrojelinin iç yüzey SEM görüntüsü (a) ve aynı kompozit hidrojelinin TEM görüntüsü (b) [13].	23
Şekil 4.1 : İnorganik ve organofilik MMT dolgusunun XRD eğrileri.	29
Şekil 4.2 : NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina’nın TGA Termogramları.	30
Şekil 4.3 : NaMMT ve Sp-MMT kullerinin türevsel TGA eğrileri.	31
Şekil 4.4 : (a) NaMMT kili, (b) Spirulina Yapısı ve (c-d) Sp-MMT kilinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	31
Şekil.4.5 : Saf CH hidrojelinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.	32
Şekil.4.6 : Kitosan/Na-MMT nanokompozit hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) CH-1M, (b) CH-3M ve (c) CH-5M.	33
Şekil.4.7 : Kitosan/Sp-MMT nanokompozit hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) CH-1SpM, (b) CH-3SpM ve (c) CH-5SpM.	34
Şekil.4.8 : CH-3SpM Nanokompozit hidrojeldeki, kitosan ana zincirlere uzanmış ya da bağlanmış ilave fiziksel çapraz bağlar içeren Spirulina kaynaklı alt ağlar (“sub-networks”).	35

Şekil.4.9 : (a) CH-1SpM, (b) CH-3SpM ve (c) CH-5SpM. Hidrojellerin yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.....	36
Şekil.4.10 : Saf kitosan ve kitosan nanokompozit hidrojellerin şişme davranışı.....	37
Şekil 4.11 : Saf kitosan ve nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasiteleri	39
Şekil 4.12 : Kitosan nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki metal konsantrasyonunun etkisi.....	41
Şekil 4.13 : Kitosan nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon denge izotermi.	43
Şekil 4.14 : Kitosan hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermi.....	43
Şekil 4.15 : Saf CH ve CH-M hidrojellerin TGA termogramları (a) ve türevsel TGA termogramları (b).....	45
Şekil 4.16 : Saf CH ve CH-SpM hidrojellerin TGA termogramları (a) ve türevsel TGA termogramları (b).....	47



KİTOSAN – ORGANOFİLİK TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

ÖZET

Bu projede, spirulina yosunu, NaMMT nanodolgusu yüzeyinde hareketsiz kılınarak hem organofilik bir nanokil yapısı elde edilmiştir, hem de Spirulina yosununun yüzey alanı arttırılmıştır. Elde edilen Spirulina-MMT nanodolgusu, kitosan biyopolimeri ile etkileştirilerek, kitosan nanokompozit hidrojelleri hazırlanmıştır. Herhangi bir organik çapraz bağlayıcı kullanılmadan, kitosan polimeri fiziksel çapraz bağlanma ile hidrojel forma dönüştürülmüştür. Kitosan polimerinin kendi içindeki yoğun fiziksel çapraz bağlanmasına, Spirulina yosunu fonksiyonlu grupları ile katkıda bulunmuştur. Projede polisakkarit ve protein yapısı içeren Spirulina mikroyosunun montmorillonit (MMT) kiline immobilizasyonu ile organofilik MMT (Sp-MMT) eldesi ve hazırlanan kitosan (CH) nanokompozit hidrojellerinin metal adsorpsiyonu ile şişme özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Polimer nanokompozit hidrojellerin ısı ve morfolojik özelliklerine nanodolgunun yükleme derecesinin etkisi, ısı gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile araştırılmıştır. Hidrojellerin krom metal iyonunu adsorplama kapasitesi, UV-VIS spektrofotometresi ile saptanmıştır. Saf kitosan hidrojeli ve NaMMT dolgulu nanokompozit hidrojellere göre, Sp-MMT dolgulu hidrojellerin daha yüksek şişme ve metal adsorplama kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Ağırlıkça % 1 oranında Sp-MMT dolgusu içeren CH nanokompozit hidrojeli (CH-1SpM) ile suda maksimum şişme, gelişmiş ısı özellikleri ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Literatür verilerinde, Spirulina ve MMT dolgusunun tek başlarına adsorban olarak kullanıldıklarında sırasıyla ağırlıklarının sadece % 4.8 ve % 0.36'sı kadar Cr(VI) iyonu adsorpladıkları rapor edilmiştir. Bu çalışmada ise üretilen maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip CH-1SpM nanokompozit hidrojelinin, içerdiği Spirulina ağırlığının yaklaşık % 3800'ü kadar Cr(VI) iyonunu adsorpladığı bulunmuştur. Ayrıca, CH-1SpM hidrojelinin, saf hidrojele göre, yaklaşık % 175 daha fazla kromat anyonunu uzaklaştırdığı bulunmuştur. Su adsorpsiyonu ve metal adsorpsiyonu özelliklerinin iyileştirilmesi, chitosan matrisle etkileşen Spirulina'nın açık bir ağimsi formda olması ve su ve kromat anyonları ile olan maksimum etkileşimine dayandırılmıştır.



SYNTHESIS OF CHITOSAN-ORGANOPHILIC LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITE HYDROGELS AND THEIR USE IN HEAVY METAL REMOVAL

SUMMARY

In this project, organophilic nano clay structure was obtained by immobilization of spirulina alga onto NAMMT nano filler surface so that the surface area of spirulina alga was increased. Chitosan nanocomposite hydrogels were prepared by the interaction of modified MMT (Sp-MMT) and chitosan biopolymer. Chitosan polymer was converted to hydrogel form by the physical crosslinking without using any organic crosslinking agent. Spirulina alga contributed chitosan polymer to intensive physically crosslinked in itself by functional groups. In this project, our objective was to enhance metal adsorption and swelling properties of chitosan composite hydrogels by the immobilization of Spirulina microalg into/onto the clay to obtain an organophilic clay (Sp-MMT). The effect of increased MMT clay loading in thermal and morphological properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Chromium metal adsorption capacity was determined with UV-VIS spectrophotometer. All the Sp-MMT loaded nanocomposite hydrogels exhibited higher swelling and metal adsorption capacities compared to neat chitosan hydrogel and NaMMT loaded hydrogels. Chitosan nanocomposite hydrogel, CH-1SpM having 1wt% Sp-MMT clay was found to have maximum swelling, enhanced thermal stability and maximum adsorption capacity. Literature data reports that Spirulina and MMT clay by themselves can remove only about 4.80 % and 0.36 % Cr (VI) ion, respectively, with respect to their weights. On the other hand, the CH-1SpM hydrogel adsorbed about 3800 % Cr (VI) ion with respect to Spirulina's weight in it. Moreover, the maximum adsorption value of the same hydrogel was found to be about 175 % higher than that of neat hydrogel. Enhancement of the water swelling and metal adsorption capacities by Sp-MMT loaded hydrogels was ascribed to the open network structure of Spirulina maicroalg interacting with chitosan matrix and so maximized interaction with water molecules and chromate anions.



1. GİRİŞ

Sürekli gelişen sanayi ve teknoloji avantajlarının yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Bunların başında ilk akla gelen çeşitli endüstri ve nükleer teknoloji atıklarının çevreye özellikle de su kaynaklarına ve oradan da besin kaynaklarına yayılmasıdır. Bu durum tahmin edilebileceği üzere başta insan sağlığı olmak üzere tüm canlılar için son derece tehlikeli bir durum arz etmektedir [1]. Metaller tüm canlılar için temel minerallerdir, ancak suda düşük konsantrasyonlarda bile bulduklarında insan sağlığına zarar verecek hastalıklara, hatta ölüme bile neden olabilmektedirler [2]. Zararlı olan en önemli metal grubu, ağır metal olarak bilinen Cu, Cr, Pb, Ag, Mn, Hg, Zn gibi elementlerdir [3]. Metallerin toksik etkileri her metal için değişmektedir ve çoğu metal birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Toksik olan ağır metaller; sinirlere ve kemiklere zarar verirken, enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte [2] ve kansere neden olmaktadır [4]. Ayrıca, ağır metaller böbrek işlevselliğinin son bulmasına, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine sebebiyet vermektedir [5].

Bu projede adsorpsiyonu araştırılacak olan heksavalent Cr(VI), sanayi atıklarında, ortamın pH değerine bağlı olarak, kromat CrO_4^{-2} , dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, HCrO_4^- ve H_2CrO_4 olarak bulunur [6] ve düşük konsantrasyonda bile toksik etki yapmaktadır. Cr(VI), mutojenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu kanserojen maddedir [7]. Yukarıda zararları ayrıntılı bir şekilde açıklanan bu metallerin sulu çözeltileri içinden uzaklaştırılması için çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bunlar, kimyasal çöktürme, filtrasyon, iyon değişimi, elektrokimyasal işlem, membran teknolojileri, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, buharlaştırma olarak sıralanabilir. Bahsi geçen bu geleneksel metodların hem avantajları hem de dezavantajları, [8] tarafından yapılan çalışmada ayrıntılı açıklanmıştır. Bu metodlar arasında adsorpsiyon tekniği, kolay uygulaması ve düşük maliyeti nedeniyle metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [8]. Literatürde, ağır metal adsorpsiyonu için inorganik ve/veya organik malzemeleri kullanan çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, adsorban malzemeler tek

başlarına kullanılmalarının yanısıra, hem metal adsorpsiyonunu hem de fiziksel özellikleri iyileştirmek için kompozit formlarında da kullanılmıştır [9]. Adsorpsiyon yöntemi, Cr(VI) iyonu için, mantar [10], yeşil yosun [11], bentonit [12] ve kompozit hidrojel [13] gibi farklı adsorbanlarla gerçekleştirilmiştir.

Bu proje ile kitosan hidrojelinin montmorillonit (MMT) tabakasal silikatları varlığında hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Nano-boyuttaki MMT dolgusu, biyosorbent olarak kullanılan su yosunu (alg) ile organofilik kılınmıştır. MMT dolgusuna immobilize edilmiş (organofilik MMT) su yosunu varlığında elde edilen nanokompozit hidrojellerinin şişme davranımları, morfolojileri, ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri ve mekanik özellikleri; organofilik modifikasyon ve dolgulama yüzdesinin birer fonksiyonu olarak incelenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Spirulina büyükütlesinin metal yüzeyine tutunma kapasitesi literatürdeki pek çok çalışmayla kanıtlanmıştır [14-17]. Bunların arasında Chojnacka grubu Cr³⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının Spirulina biyokütlesi tarafından yüzeye tutunmasını gözlemlemiş ve pH'a ve Spirulina'nın hücre duvarları üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlı olan biçiminin metalin yüzeye tutunma kapasitesi hakkında önemli bir role sahip olduğunu raporlamıştır [14]. Zhi-Yong grubu da Cr³⁺ iyonunun Spirulina tarafından yüzeye tutunmasını çalışmış ve bu iyonunun yüzeye tutunmasının hızlı gerçekleştiğini ve Spirulina'nın yüzeye tutunma kapasitesinin dengede 23.4 mg/g olduğunu raporlamıştır [17]. Daha etkili bir kullanım geliştirmek için aljinat ve silika jel gibi destekleyici malzemeler içinde hareketi engellenmiş Spirulina'ya sahip biomalzemelerle ilgili birkaç çalışma da kaydedilmiştir [15-16]. Diğer yandan Vannela grubu [18] da Spirulina biyokütlesinin Co²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ birikiminin pH'a bağlı bir fonksiyonunu, harici metal konsantrasyonunu, denge izotermini, kinetiğini, serbest ve hareketi kısıtlanmış (Ca-aljinat ve poliakrilamid jel) altındaki eş-iyon etkisini karakterize etmiştir. Spirulina biyokütlesinin hareketsizleştirme anayapısı olarak poliakrilamid jeli (PAAm) jelinin kalsiyum aljinatdan (Ca-Alg) daha üstün olduğu görülmüştür. Literatürde verilmiş olan desteklenmiş biyokütlenin metal soğurma verimi üzerine yapılmış olan bu sınırlı çalışmalarda olduğu gibi polimerle desteklenmiş biyokütlenin yapı-özellik ilişkisi üzerine kurulu sistematik bir araştırmanın eksikliği söz konusudur.

Bu projede ise, yeni bir yaklaşımla Spirulina yosunu, NaMMT nanodolgusu yüzeyinde hareketsiz kılınarak hem organofilik bir nanokil yapısı elde edilmiş hem de Spirulina yosununun yüzey alanı arttırılmıştır. Elde edilen Spirulina-MMT nanodolgusu, kitosan biyopolimeri ile etkileştirilerek, kitosan nanokompozit hidrojelere hazırlanmıştır. Herhangi bir organik çapraz bağlayıcı kullanılmadan, kitosan polimeri fiziksel çapraz bağlanma ile hidrojel forma dönüştürülmüştür. Kitosan polimerinin kendi içindeki yoğun fiziksel çapraz bağlanmasına, Spirulina fonksiyonlu grupları ile katkıda bulunacağı düşünülmüştür. Ürünlerin su tutma ve metal adsorpsiyon kapasiteleri ile morfolojik özellikleri ve ısıl davranışları; inorganik ve Spirulina içeren organofilik nanodolgularının ve nanodolgu yüzdesinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve optimum kompozisyon belirlenmiştir.





2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metal Adsorpsiyonunda Hidrojellerin Kullanımı

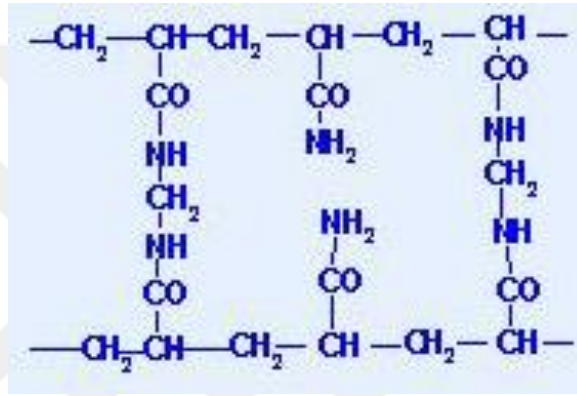
Polimerik hidrojeller; suyun içinde şişebilirlikleri, hidrofilik özelliği ve biyouyumluluğu sayesinde büyük ilgi çekmiştir. Çok fazla su ve sulu çözeltiyi soğurma ve depolama yetenekleri sayesinde hidrojeller biyoilaç, gıda endüstrisi ve su arıtma ayırma işlemleri için eşsiz malzemeler olmuşlardır [19-22]. Özellikle maleik asit [23], 2-methyl-1-propan sülfonik asit, itakonik asit [24] ve akrilik asitli [25] kopolimer formundaki akrilamid bazlı hidrojeller ve doğal polimerlerden kitosan bazlı hidrojeller [26-27] pek çok metal soğurma uygulamasındaki kullanımları için oldukça önemlidirler.

2.1.1 Hidrojellerin yapısı ve sentezi

Hidrojeller su absorplayabilme yeteneğine sahip homo- veya kopolimerlerden oluşan, çapraz bağlı, çözünmeyen polimerik ağ yapılarıdır. Hidrojelin hidrofilikliği, yapısında bulunan $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-COOR$ gibi hidrofilik gruplardan kaynaklanır. Hidrojellerin çözünmemesi yapısındaki çapraz bağların bir sonucudur [22]. Hidrojeller, kendi ağırlığının 1000 katı kadar su absorplayabilirler. Yüksek orandaki su tutma ve iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olduklarından; ilaç, yiyecek endüstrisinde, biyoteknolojik ve kontrollü salım uygulamalarında ve adsorpsiyon proseslerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Biyouyumlu yapısı nedeniyle doku mühendisliği alanında da kullanılmaktadır [28]. Hidrojeller hazırlanma yöntemlerine, iyonik yük ve fiziksel yapı özelliklerine göre farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Hazırlanma yöntemine göre; homopolimer, kopolimer, multipolimer ve içiçe geçmiş hidrojel, kaynaklarına göre doğal ve sentetik, yapısındaki fonksiyonel grubun asidik, bazik ve nötral özellikte olmasına göre anyonik, katyonik ve nötral jeller göre sınıflamak mümkündür. En temel şekliyle hidrojeller 2 gruba ayrılır.

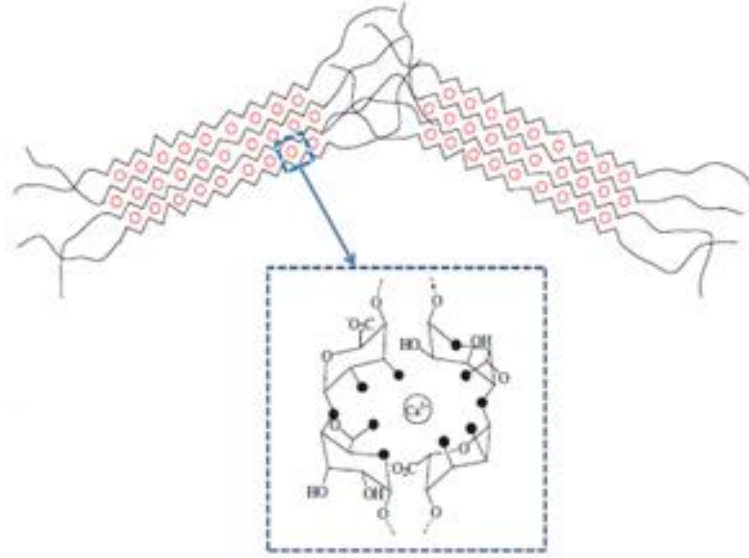
Kimyasal hidrojeller, kovalent çapraz bağlar ile sentezlenir ve geri dönüştürülemez. N,N-Metilen bis akrilamid ve etilen glikol dimetakrilat, akrilat bazlı jellerin

sentezinde kullanılan en yaygın çapraz bağlayıcı sistemlerdendir. Kimyasal çapraz bağlı hidrojel, katılma polimerizasyonu veya basamaklı polimerizasyonu ile gerçekleştirilebilir. Basamaklı polimerizasyonda, monomerlerden biri için en az üç veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olması istenir. Kimyasal çapraz bağlı hidrojel, katılma polimerizasyonu ile elde edilecekse, burada reaksiyon monomer üzerindeki çift bağın reaksiyonu ile gerçekleşir. Ayrıca reaksiyon ortamına en az iki çift bağ içeren çapraz bağlayıcı monomer de ilave edilir. Şekil 2.1’de N,N-Metilen bisakrilamid ile çapraz bağlanmış poliakrilamid hidrojelinin kimyasal yapısı verilmiştir.



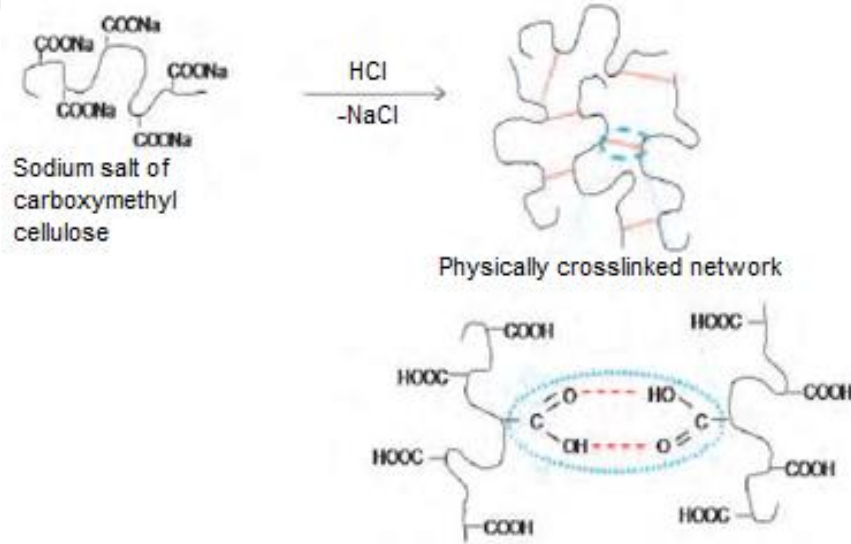
Şekil 2.1 : Kimyasal çapraz bağlı poliakrilamid hidrojelinin kimyasal yapısı.

Diğer yandan fiziksel hidrojel, ikincil etkileşimlerle polimerik zincirlerin fiziksel çapraz bağlanması ile elde edilirler. Söz konusu fiziksel etkileşimler, hidrojen bağları, iyonik etkileşim, hidrofobik etkileşim ve kristalin bölgelerin etkileşmesi aracılığıyla gerçekleşir. Bu fiziksel çapraz bağlar, geri dönüşümlü hidrojel olmasını sağlar ve sulu ortamda hidrojel çözünmesini engeller [29-30]. Göreceli daha zayıf olan fiziksel çapraz bağlar, ortamın pH, sıcaklık, ışık ve elektriksel alan gibi değişkenleri ile kırılabilir ve hidrojel çözünür hale geçebilir. Bu projede de kullanılan kitosan biyopolimeri fiziksel çapraz bağlı hidrojel yapımına uygun polimerlerdendir. [31,32]. Fiziksel çapraz bağlı hidrojel hazırlanması jelatin de olduğu gibi, polimerin uygun çözücüde ve sıcaklıkta çözünmesi ve ardından soğutulması ile gerçekleştirilebilir [32]. Diğer bir fiziksel çapraz bağlı hidrojel hazırlama tekniği ise, iyonik polimerlerin zıt iyonların varlığında çapraz bağlı yapılar oluşturmasıdır [32]. Bu fiziksel çapraz bağlara, sodyum aljinat polimerinin, kalsiyum iyonları varlığında oluşturduğu iyonik etkileşimler örnek verilebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Aljinat polimerinin, divalent kalsiyum iyonları ile oluşturduğu iyonik etkileşim esaslı fiziksel çapraz bağ oluşumu [32].

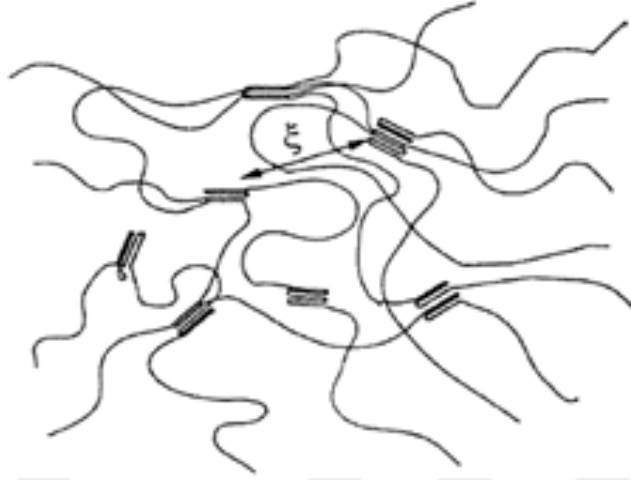
Hidrojen bağları aracılığıyla elde edilen fiziksel çapraz bağlı hidrojellere, karboksil metil selülozun sodyum tuzunun, asidik ortamda oluşturduğu karboksilik asitler üzerinden polimer molekülleri arasındaki etkileşimler örnek olarak verilebilir [33] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Karboksil metil selülozun sodyum tuzunun asidik ortamda oluşturduğu COOH grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarının meydana getirdiği fiziksel çapraz bağlı hidrojel yapısı [28].

Fiziksel çapraz bağlı hidrojel hazırlamada yaygın olarak kullanılan diğer bir teknik ise, “freeze-thaw cycles” (tekrarlanan dondurup ısıtma prosesi) olarak bilinir. Bu teknikte polimer yapısı içinde mikrokristaller elde edilir [32]. Oluşturulan

mikrokristaller fiziksel çapraz bağ gibi davranırlar. Polivinilalkol (PVA) bu teknikle fiziksel çapraz bağlı hidrojele dönüştürülebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : “Freeze-thaw” yöntemi ile oluşturulan mikrokristaller üzerinden fiziksel çapraz bağlanma [33].

2.1.2 Hidrojellerin şişme ve morfolojik özellikleri

Çapraz bağlı polimer hidrojeller, su veya solvent içinde çözünmezler, şişerler. Şişme özellikleri, genellikle hidrojin şişme oranı olarak ifade edilir. Şişme oranı; ağ yoğunluğu, solvent yapısı, polimer-solvent etkileşimi gibi birçok parametreye bağlıdır [34].

Şişme oranı hacimsel ya gravimetrik yöntemlerle bulunabilir. Hacimsel yöntemde, şişmiş polimerin boyut değişimleri bir “travelling mikroskop” cihazı altında izlenir. Gravimetrik yöntemde ise belli zaman ağırlıklarında, su ile etkileşen polimerin ağırlık artışının izlenmesi sözkonusudur. Hidrojin şişme kapasitesi “yüzde şişme oranı (%S_w)” olarak bilinir. Bu projede hazırlanan kitosan hidrojellerinin şişme oranı gravimetrik yöntemle bulunmuştur.

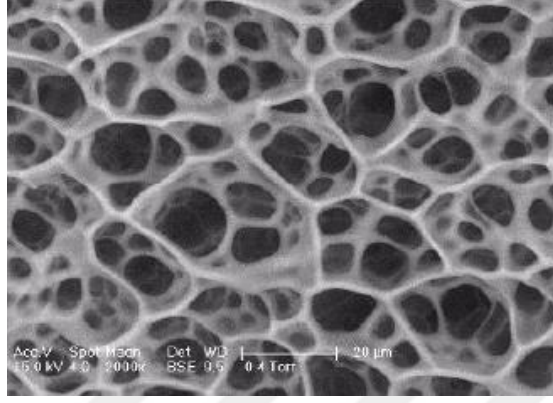
Ağırlıkça yüzde şişme oranını veren denklem aşağıdaki gibidir:

$$\%S_w = \frac{m_s}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

m_s: Hidrojin şişmiş halinin ağırlığı (gr)

m_o: Su ile etkileşmemiş başlangıçtaki hidrojin ağırlığı (gr)

Hidrojellerin gözenek büyüklüğü ve açık veya kapalı formda olması, şişme ve diğer metal adsorpsiyon gibi özellikleri etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle hidrojellerin morfolojik yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ayrıntılı olarak incelenmektedir (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5 : Poliakrilamit hidrojelinin SEM görüntüsü [35].

2.1.3 Hidrojellerin adsorpsiyon özellikleri

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden biri de su absorpsiyonunun yanı sıra fiziksel ve kimyasal yapısı nedeni ile ağır metal, boyar madde gibi çeşitli maddeleri adsorplayabilmeleridir. “Adsorpsiyon oranı veya adsorpsiyon kapasitesi” hidrojellerin adsorpsiyon performansını tartışmakta kullanılan teknik terimlerdir. Adsorpsiyon oranının hesaplanması için farklı kirletici konsantrasyonundaki çözeltilerle adsorpsiyon testi yapılır. Ayrıca adsorpsiyon izotermelerinden adsorpsiyon sabitleri bulunur. Adsorpsiyon izotermi, genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkidir. Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan madde miktarı ve çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge kurulunca biter. Çözeltinin konsantrasyonu adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra ise değişmez. “Freundlich” ve “Langmuir” yaygın olarak kullanılan izotermelerdir. Adsorpsiyonda hangi izotermin esas alınacağı, deneysel verilerin farklı izoterm formüllerinde uygulanması ve elde edilecek grafiğin doğrusallığı ve korelasyon katsayısının 1’e yakın olması ile yakından ilişkilidir [36].

Bu tez kapsamında da kullanılan Freundlich izotermi, yüzeyinde heterojen adsorban bölgelerini içeren bir adsorbantı esas alır [36]. Langmuir izoterminden yola çıkılarak

ve bazı kabuller sonrası Freundlich eşitliği oluşturulmuştur. Freundlich izotermine göre çözültideki adsorpsiyon, aşağıda verilen eşitlik ile açıklanır:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) (Deneysel olarak hesaplanır).

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Bu eşitliğin her 2 tarafının logaritması alındığında aşağıdaki denklem türetilmiş olur:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3)$$

$\log q_e$ değerlerinin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle K_f ve n sabitleri elde edilir. $n > 1$ ise adsorpsiyonun etkin olduğunu anlaşılmaktadır [36].

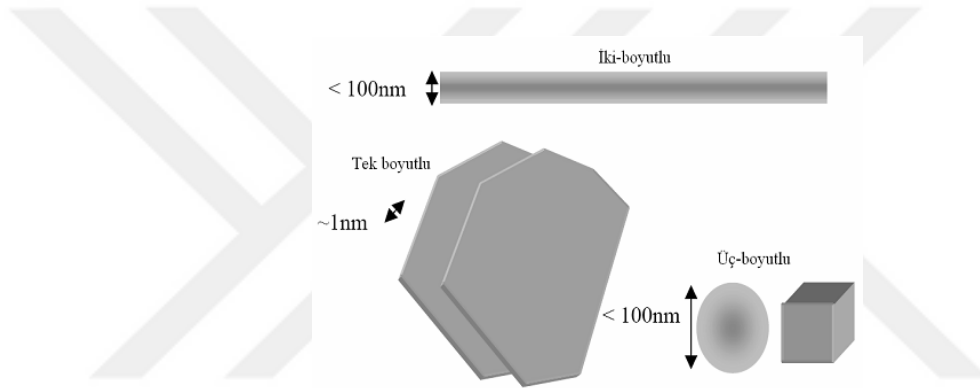
2.2 Polimer Nanokompozitler ve Montmorillonit Kili

Son yıllarda nanokompozitler büyük önem kazanmıştır. Nano boyutlu tabakasal silikat killeri gibi çeşitli inorganik dolgu maddeleri polimer veya diğer matris malzemeleri içinde nanometre boyutunda dağıtılır[31]. Nano ölçekteki dolgu malzemesi aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [37] (Şekil 2.6.).

1. Üç boyutuda nano ölçekli 'izometrik' nano-dolgular.
2. İki boyutu nanometrik ölçüde olup diğer boyutu mikron mertebelerine kadar olan nano-dolgular (nanotüp vb.)
3. Bir boyutu nanometrik ölçekte olan ve diğer boyutları mikron mertebelerinde olan tabakasal silikat nanodolguları (Montmorillonit vb.)

Polimer nanokompozitleri son yıllarda geniş ölçüde çalışılmaktadır. Kullanılan dolguların nanometrik boyutta olması, dolgu tabakaları arasındaki uzaklığın artırılarak bu ara yüzeye polimerlerin yerleştirilebilmeleri, polimer nanokompozitlerin, mikrokompozitlerden daha yüksek mekanik mukavemet ve ısıl dayanıklılık göstermesini sağlamıştır [38]. Ayrıca, bu dolgu malzemeleri genel olarak polimerlerin dayanım, sertlik ve sağlamlık gibi özelliklerini geliştirmektedir [39]. Polimer nanokompozitler, nanometre ölçeğinde olan inorganik veya organik

takviye malzemelerinin, polimer matris içinde en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olacak şekilde dağıtılması ile elde edilmektedir. Bu nanometrik ölçekteki dolgu malzemeleri, inorganik yapıda olabileceği gibi, matrise bağlı olarak organofilikleştirilmiş yapıda da olabilir. Başlıca kullanılan inorganik dolgu malzemeleri, silika tanecikleri, selülozik lifler, zeolitler, kil kristalleri ve tabakalı silikatlar ve karbon ve silika nanotipleridir. İnorganik dolgu malzemesi olan tabakasal silikatlar nanokompozit oluşumunda yaygın olarak kullanılır. Organik yapıdaki polimer matris ile nanomalzemenin yüksek oranda etkileşebilmesi için, nanomalzeme yüzeyinin kullanılan matrise uyumlu olması gerekir veya organofilik karakter kazandırılmalıdır [37-38].



Şekil 2.6 : Boyutları nanometrik ölçekli nanomalzemelerin şematik gösterimi [38].

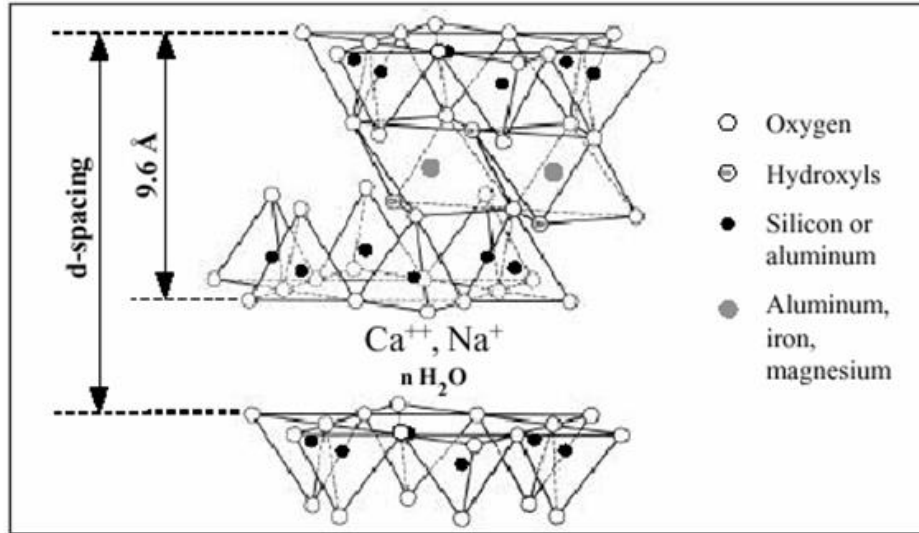
İnorganik yapıya sahip birçok tabakalı dolgu malzemesi vardır. Nanokompozit eldesinde yaygın olarak tabakasal yapıdaki 2:1 filossilikatlar (Çizelge 2.1) kullanılır. En çok kullanılanlar arasında, florohektorit, laponit, magadite ve montmorillonit (MMT) bulunmaktadır ve çok sayıda termoplastik ve termoset polimerlerini takviye etmede kullanılmıştır [38].

Çizelge 2.1 : Polimer nanokompozit hazırlamada yaygın olarak tabakasal silikatlar [38].

2:1 phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_x[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
M = monovalent charge compensating cation in the interlayer x = degree of isomorphous substitution (between 0.5-1.3)	

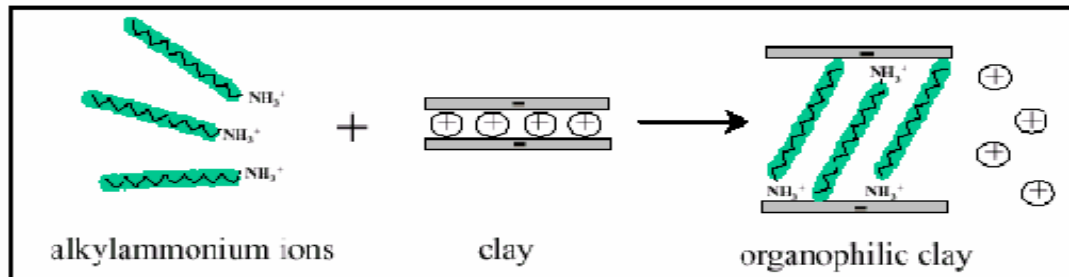
Bu projede nanodolgu olarak montmorillonit (MMT) kili saf halde ve Spirulina biyosorbenti ile modifiye edilmiş formda kullanılmıştır. MMT dolgusu galeriler arası genişleyebilen simektit ailesindedir. Genellikle bentonit gibi volkanik küllerin, sünger taşının ve kayaların aşınmasından oluşur [40]. Nano dolgu olarak MMT'nin tercih edilmesinin nedeni iyon değiştirme reaksiyonu ile modifikasyona izin veren tabakasal yük yoğunluğunun olmasıdır [38].

Şekil 2.7'de MMT dolgusunun yapısı verilmiştir. Tek bir MMT tabakası, oktahedral katmanına bağlanmış iki adet tetrahedral silika katmanından oluşmaktadır. Tetrahedral katmanın merkezinde Si atomu vardır ve 4 oksijen atomuna bağlıdır. Ayrıca, tetrahedral katmandaki oksijen atomları oktahedral katmana da bağlıdır. Alüminyum veya Magnezyum merkezli oktahedral katmanı ise bu merkeze bağlanmış oksijen atomları ile çevrilmiş düzgün sekizyüzlüdür. MMT tabakalarının her biri 1 nm kalınlığında olup, yaklaşık 12 angstrom tabakalar arası uzaklıkla krital formda bulunmaktadır [38]. Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile birarada tutulan MMT tabakalarının arasındaki mesafelere galeri adı verilir. Polimer nanokompozit bileşenlerinin iyi derecede etkileşmesi için, daha önceden MMT dolgu tabakaları arası açıklığın artırılması yani galerilerin genişletilmesi ve tabakalara organofilik karakter kazandırılması gereklidir.



Şekil 2.7 : MMT tabakasal silikat yapısı [41].

Organofilik modifikasyon prosesi genel olarak, polimer matrisle uyumlu “interkelant” adı verilen bir organik amonyum tuzları ile gerçekleştirilir. İyon yerdeğiştirme reaksiyonu ile MMT dolgu yüzeyindeki negatif yükleri nötralize eden mono- veya divalent katyonların, organik amonyum tuzu ile yerdeğiştirmesi sonucu organofilik MMT elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Amonyum tuzları ile MMT dolgu tabakaları arasındaki iyon yerdeğiştirme prosesi [42].

Organik katyonun hidrofobik alkil zincirleri, silikat tabakaları arasındaki iyonik etkileşimi zayıflatır. Böylece kil tabakaları arası uzaklık (d-açıklığı) artmaktadır veya tabakalar tamamen delaminasyona uğramaktadır. Tabakalar arasındaki mesafenin artması monomer veya polimerin galeriler içine difüzyonunu kolaylaştırır [42]. MMT kilini organofilik hale getirmede silan kaplama malzemeleride kullanılmaktadır. Silanol grupları ile kil yüzeyindeki hidroksillerle etkileşen ve

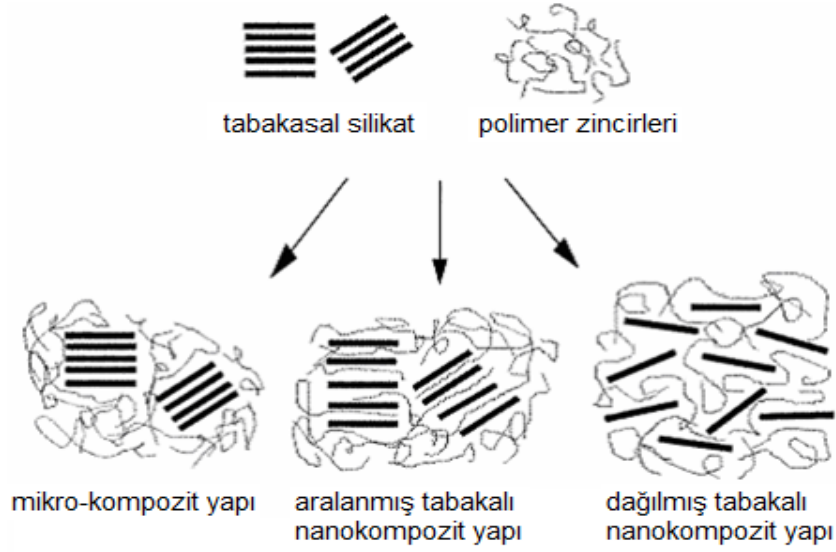
kondensasyon reaksiyonu ile silokasan bağlarını oluşturan silan kaplama ajanları MMT dolgusunu organofilik kılmaktadır [43-44].

Bu projede ise polipeptit ve polisakkarit yapısındaki ve karboksil, hidroksil gibi grupları içeren Spirulina yosunu, NaMMT nanodolgu yüzeyinde hareketsiz kılınarak hem organofilik bir nanokil yapısı elde edilmiş hem de MMT dolgu tabakalarının tabakasal açıklığı arttırılmıştır. Ancak bu modifikasyonda yukarıda bahsedildiği gibi bir iyon yerdeğiştirme değil çözelti içinde fiziksel adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır.

Projede hazırlanan kitosan biyopolimer esaslı kompozit hidrojellerin ağır metal uzaklaştırmadaki performanslarının incelenmesi, bu tez projesinin başlıca hedefi olmuştur. Projede kullanılan Montmorillonit kili gibi silikat malzemelerinin de adsorpsiyon performansları araştırılmaktadır. Atık sulardan ağır metal uzaklaştırma çalışmalarında, alüminyum silikat ve diğer mineralleri içeren ve yüksek oranda spesifik yüzey alana sahip farklı killer kullanılmıştır [45]. Yüksek aspek oranına sahip montmorillonit (MMT) kili, metal adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan dolgu malzemesidir. Mentasti grubu [46], Na-MMT kilini, yedi farklı ağır metalin (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn) adsorpsiyonun da kullanmış ve NaMMT nin çalışılan tüm metaller için iyi bir adsorbent olduğunu raporlamışlardır. Takahashi grubu da [49], Ca, Ni, ve Cu metalleri için MMT kilinin adsorpsiyon davranışını farklı pH değerlerinde araştırmış [45-48] ve bu metallerin montmorillonit kili üzerinde adsorpsiyon mekanizmasını açıklamışlardır.

2.2.1 Polimer-montmorillonit nanokompozitlerin sentezi

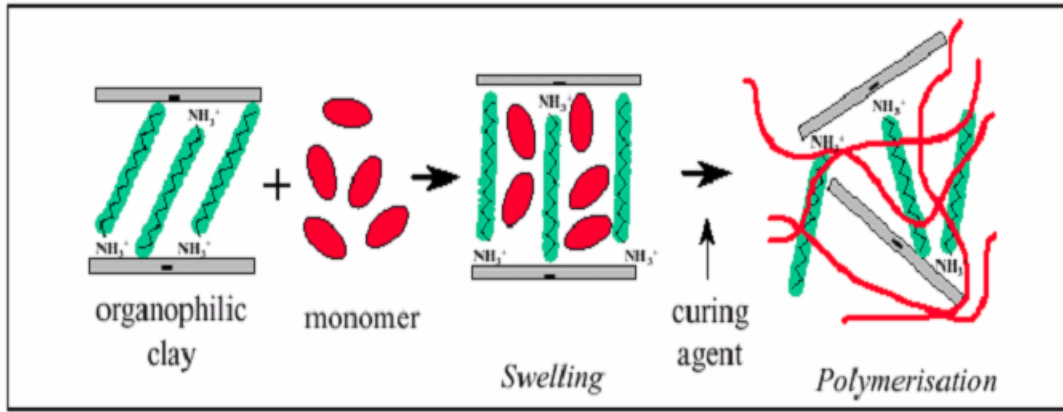
Polimer-tabakasal silikat kompozit yapısı, silikat tabakalarının arasına giren monomer veya polimer miktarına ve kilin matris içindeki dağılma durumuna göre 3 şekilde incelenir (Şekil 2.9) [38].



Şekil 2.9 : Tabakasal silikat dolgusunun, polimerik matris molekülleri ile etkileşme mekanizmaları ve farklı kompozit yapısal morfolojileri [38].

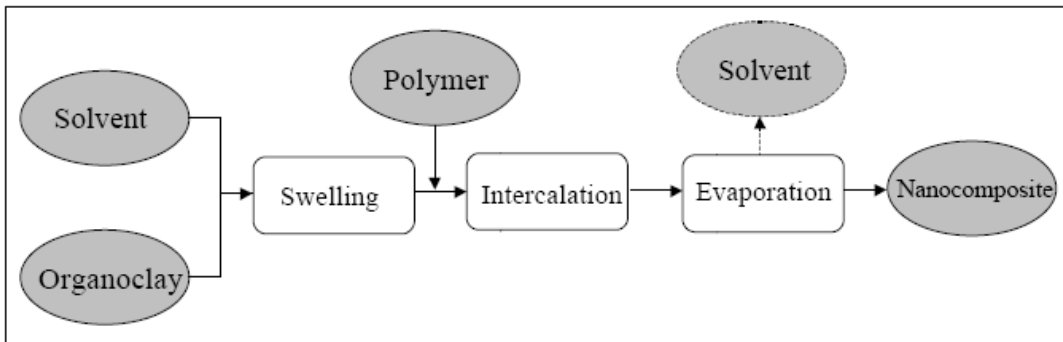
Polimer matris moleküllerinin, dolgu tabakalarının galerilerine difüzenemediği durumlarda, nano ölçekte dolgu dispersiyonu zor olur ve bu yapılarda dolgu malzemeleri mikron boyutta taktoidler olarak yapı içinde yer alır. Bu tür kompozitler mikrokompzit olarak isimlendirilir (Şekil 2.9). Matris moleküllerinin tabakasal silikatların kristal tabakalarına olan interkelyasyonu ile ise iki farklı nanokompzit yapısı elde edilir. Aralanmış tabakalı (interkele) nanokompzit yapısında, dolgu galerileri genişlemesine rağmen, silikat tabakaları kristal formunu muhafaza eder. (Şekil 2.9). Dağılmış tabakalı ve delamine (eksfoliye) nanokompzitler olduğunda ise, silikat dolgu tabakaları, matris molekülleri ile yüksek oranda etkileşmiş ve dolayısıyla nanometrik ölçekteki dolgu tabakaları ince ve homojen bir biçimde dağılmış durumdadır (Şekil 2.9). Tabakasal silikat yapısının kristal düzeni, eksfoliye nanokompzit yapısında tamamen ya da yüksek oranda bozulmuştur. İnce dağılımın sağlandığı bu nanokompzit yapısında, polimer molekülleri ile dolgu tabakaları arasındaki etkileşim yüksek oranda olacağından diğer nanokompzit yapısına (“interkele yapı”) kıyasla daha iyi fiziksel, mekanik ve ısıl özellikler görülmektedir. Bazı durumlarda her iki nanokompzit yapısında gözlenmesi olasıdır. Bu durumda sonuç nanokompzit yapısı, kısmi “interkele” veya kısmi delaminasyon/eksfoliasyon olarak isimlendirilir [38].

Polimer matris esaslı nanokompozitler 3 farklı teknikle hazırlanmaktadır. Termoset ve termoplastik polimer nanokompozit sentezinde eş-anlı (in-situ) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır [43,50-53]. Bu yöntemde, tabakasal silikatların monomer içinde şişmesi sonrası, nanodolgu varlığında polimeriasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Özellikle silikat tabakaları arasındaki monomerlerin polimerleşmesi sonucu eksfoliye nanokompozit yapılar elde edilebilmektedir (Şekil 2.10). Bu teknikte monomerin polimerleşme reaksiyonu dolgu varlığında gerçekleştirilmektedir ve aynı anda polimer nanokompozit elde edilmektedir.



Şekil 2.10 : In-situ (eş-anlı) yöntemi ile polimer nanokompozit sentezi [43].

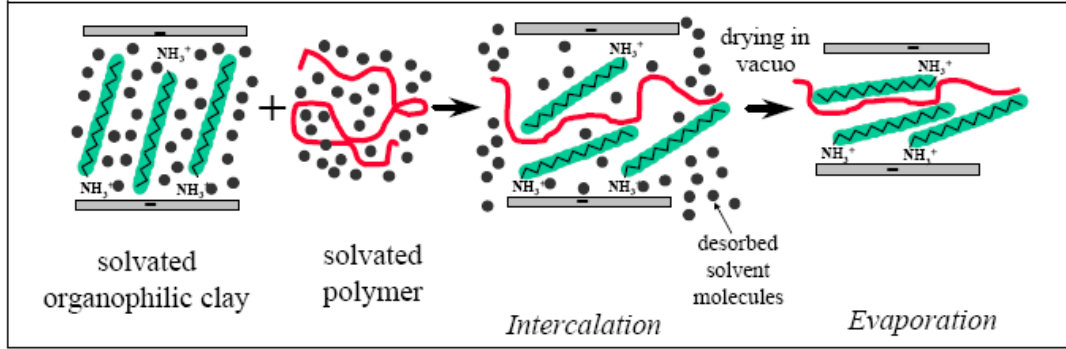
Polimerlerin hazır olarak kullanıldığı teknikler ise çözeltide harmanlama ve eriyik harmanlama teknikleridir. Çözeltide harmanlama yönteminde [43, 54], organofilik dolgu çözücü içinde dağıtılır ve aynı çözücüde çözülmüş polimerin olduğu çözelti ile karıştırılır. Daha sonra çözücünün uzaklaştırılması ile polimer-nanodolgu nanokompozitleri elde edilir (Şekil 2.11 ve Şekil 2.12).



Şekil 2.11 : Çözeltide harmanlama yöntemi akım şeması [54].

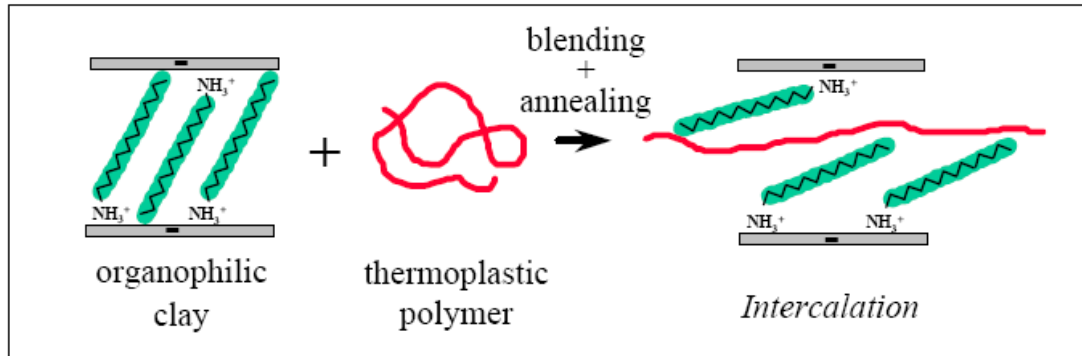
Çözeltide harmanlama tekniğinin en önemli dezavantajı, çok yüksek oranda çözücü kullanılıyor olması ve dolayısıyla endüstriyel alandaki aplikasyon zorluğudur.

Avantajlı yanı ise, düşük polarlık derecesine sahip polimerlerin inorganik dolgularla bu teknik yardımıyla interkele nanokompozit yapısını oluşturabilmesidir.



Şekil 2.12 : Çözeltide harmanlama tekniği. Siyah küreler çözücü moleküllerini simgelemektedir [43].

Eriyik harmanlama metodunda ise, yine hazır polimerik matrisin erimiş formuna tabkasal silikatın ilave edilerek karıştırılması gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.13). [43, 54]. Poliamit, polistiren gibi termoplastik esaslı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan bir tekniktir [55-56].



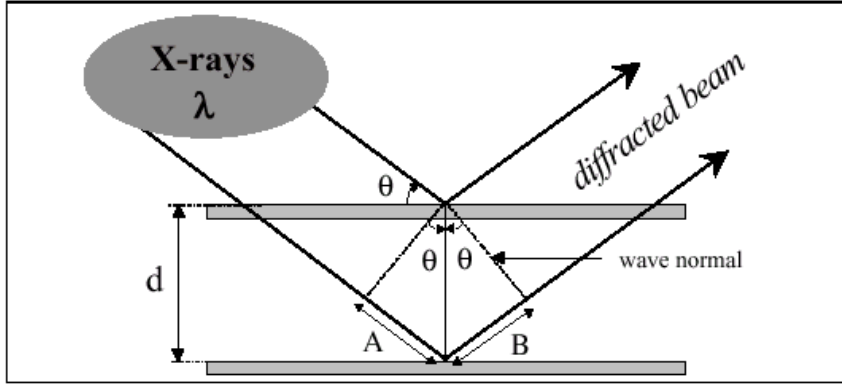
Şekil 2.13 : Termoplastik polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik harmanlama yöntemi [43].

2.2.2 Polimer-montmorillonit nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu

Kristal tabakalı nanodolguların, polimer matris içindeki dağılımını araştırmak için X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile tamamlayıcı bir teknik olan geçirimli elektron mikroskop (TEM) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır.

X - ışını difraksiyon tekniği (XRD), kristal fazların, X - ışınlarını bir düzen içinde kırması esasına dayanır. X - ışını kırınım analizi, malzemeyi deforme etmez ve çok az miktardaki numunelerin (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) testinin gerçekleştirilmesi mümkündür. Örnek üzerine gelen X - ışını demetlerinin belli bir

kısmı absorbe olurken bir kısmı da saçılır (Şekil 2.14) [44]. XRD, polimer nanokompozit yapısını aydınlatmak için kullanılan genel bir yöntemdir. Bu yöntem nanokompozit yapısını aydınlatmanın yanında, kristal yapıdaki dolguların organofilik modifikasyonunun da karakterizasyonunda kullanılır. Organofilik dolgulardaki galerin genişlemesini, diğer bir deyişle kristal tabakalar arası mesafenin (d) ölçümünde kullanılır.



Şekil 2.14 : X-ışını kırınımı şematik gösterimi [44].

Ancak, XRD tekniği, silikat tabakalarının tamamıyla delaminasyonu ya da ekfoliasyonu olduğunda tek başına yeterli olmamaktadır. Bu nedenle tamamlayıcı bir teknik olarak, geçirimli elektron mikroskobuna (TEM) ihtiyaç vardır [38]. TEM elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. Malzeme üzerine yüksek enerjili elektronların gönderilmesi ve taramalı elektron mikroskobundan farklı olarak, malzeme içinden geçirilmesi esasına dayanır. Örnek içinden geçen elektron ışınları 50-100 nm kalınlığındaki katı numunenin içindeki kristal dolgu dağılımı hakkında bilgi verir, yani nanokompozit yapısal morfolojisini gösterir.

2.3 Nanokompozit Hidrojeller

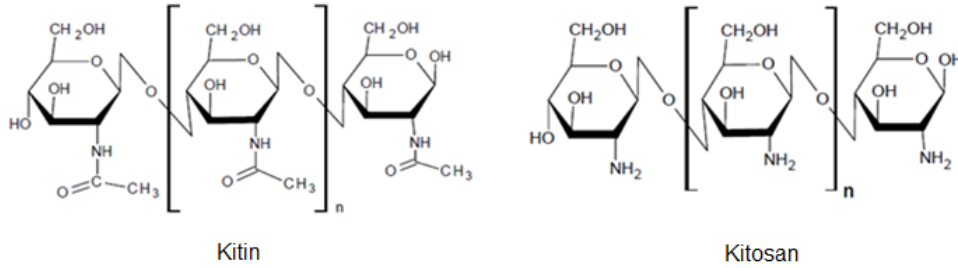
Hidrojeller, düşük mekanik dayanım özelliklerinden dolayı her uygulamada kullanılamamıştır. Bu duruma çözüm bulmak amacıyla çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, mekanik dayanımı arttırmak için çeşitli kil mineralleri polimer hidrojel matrisi içine eklenerek polimer nanokompozit hidrojeller sentezlenmiştir. Böylece şişme kapasiteleri de arttırılmıştır. Bu iyileştirmelerin sonucu olarak ağır metal ve boyar madde gibi kirleticiler için, polimer-kil

nanokompozit hidrojelleri saf hidrojellere göre içerdiği çok fonksiyonlu komponentlerden dolayı daha iyi adsorban özellikleri göstermektedir.

2.4 Kitosan Hidrojeller ve Özellikleri

Hidrojel ve kil malzemeleri, kolay hazırlanabilir ve ulaşılabilir olmalarından dolayı, en sık kullanılan adsorban malzemelerdendir. Polimer hidrojeller, çok fazla miktarda suyu absorplayabilme ve depolayabilme yetenekleri olduğu için, biyotıp [19-20], ayırma prosesi [57] ve su saflaştırılması [58] gibi bir çok uygulamada yer almaktadır. Son yıllarda ise, hidrojellerin hazırlanmasında biyopolimerlerin kullanımı, biyoyumluluk, biyobozunurluk ve toksik olmama özelliklerinden dolayı oldukça popülerdir.

Bu çalışmada, polimer matris olarak düşük ve yüksek molekül ağırlığında kitosan biyopolimeri kullanılacaktır. Kitosan polimeri doğal olup, β -1-4-D-glukozamin / N-asetil-D-glukozamin'den oluşmuş polisakkarit içerir. Kitin'in deasetilasyonundan elde edilen kitosan, biyobozunur ve biyoyumlu bir polimerdir (Şekil 2.15) [59]. Kitosan polimeri, içerdiği amin ve hidroksil gruplarının etkisiyle hidrofilik karakter sergilediğinden ve fiziksel çapraz bağlanma yeteneği gibi özelliklerinden dolayı hidrojel hazırlamada geniş ölçüde kullanılmaktadır [60].



Şekil 2.15 : Kitin ve Kitosan polimerlerinin kimyasal yapısı [61].

Kitosan, asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitlerde çözünür. Asetik asitte çözülmüş kitosandan suyun liyofilizatörde uzaklaştırılması ve sonrasında asidin nötralize edilmesi işlemleri ile fiziksel çapraz bağlı hidrojel yapısı elde edilir. Kitosanın biyomedikal ve farmasötik alanlarda kullanımı oldukça yaygındır. Kitosan, özellikle yüksek biyobozunurluk ve hidrofilik karakteri ve yapısındaki amin ve hidroksil grupları ile sağlanan diğer kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde, suni deri, yara örtü malzemesi gibi doku mühendisliği ve ilaç taşınımı uygulamalarında ve hidrojel malzemesi olarak yoğun kullanılan bir biyopolimerdir [62-63].

Ancak kitosan bazlı hidrojeller, doğrusal polisakkarit moleküllerinin oluşturduğu zayıf ağ yapıları nedeniyle, özellikle suda şişmiş formlarında düşük mekanik dayanıma sahiptirler [64]. Bu zayıf yönleri, onların yüksek gerilimin gerekli olduğu uygulamalardaki kullanımlarını sınırlamaktadır [65]. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için literatürde, hidroksiapatit [66-67], nano boyutlu kil [68], karbon nanotüp [69], titanium dioksit [70], ve grafen [71], gibi nano-boyutlu güçlendiricilerin, kitosan gibi doğal polimerlere katılmasını içeren çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

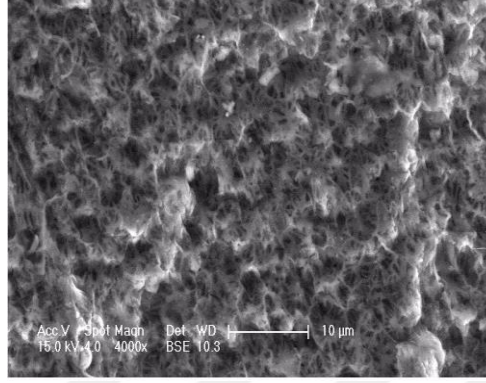
Nanokompozit eldesinde kullanılan dolgu malzemeleri genel olarak polimerlerin dayanım, sertlik ve sağlamlık gibi özelliklerini geliştirmektedir. Son yıllarda bu tür killeri içeren polimer kompozit hidrojeller, ağır metal uzaklaştırma projelerinde de yoğun olarak çalışılmaktadır.

2.5 Spirulina Biyosorucu ve Özellikleri

Son yıllarda, metal kirliliğinin uzaklaştırılması ve kontrolünde biyoteknolojilerin uygulanması, kolay uygulanabilirliği ve maliyetinin düşük olması dolayısıyla çok ilgi çekmektedir. Biyoteknolojiler arasında yer alan biyolojik kaynaklı çeşitli doğal malzemelerin kullanıldığı biyosoruma yöntemi, alternatif bir biyoteknolojik işlemdir. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle (biyosorbent) olarak bakteri, alg, mantar, maya gibi çeşitli türler canlı veya ölü olarak kullanılmaktadır [72-73].

Biyosoruma ve biyoadsorpsiyon işlemi temel olarak, metallerin biyokütle ile pasif olarak hareketsizleştirilmesine dayanır. Metallerin biyokütlenin hücre duvarı üzerine tutulması, metal ile biyokütle (biyosorbent)in hücre duvarı üzerindeki fonksiyonel grupları arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sayesinde meydana gelir [74]. Biyokütlenin hücre duvarları; polisakkaritler, proteinler ve yağlardan oluşur. Dolayısıyla karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Metal iyonları, bu fonksiyonel gruplar ile fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleks oluşturma, şelat oluşumu ve mikro-çökeltme proseslerinin biri veya birkaçının bileşimi vasıtasıyla etkileşerek biyokütlenin hücre duvarında tutunurlar [75-77]. Özellikle de açık havuzlarda veya büyük ölçekli laboratuvar kültürlerinde ekilen alg ve özellikle mikroalgler biyosorucu (biyokütle) malzemeleri olarak kullanılmaktadır ve bu konu ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır [78-79].

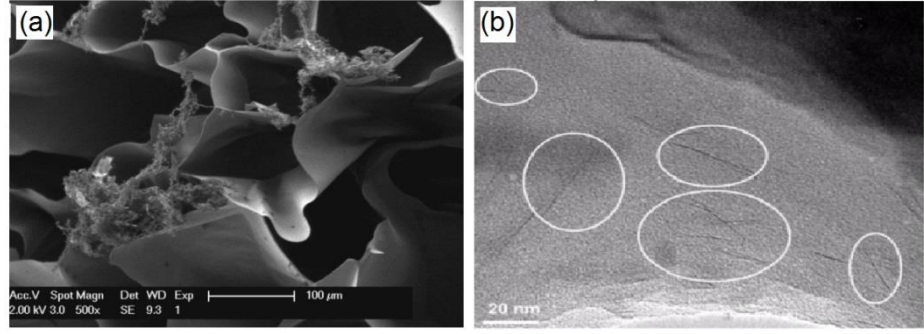
Spirulina mikroalg, yaygın olarak kullanılan biyokütlelerden biri olarak, gözenekli ve üç boyutlu makromoleküler ağ yapısına sahiptir (Şekil 2.16). Makromoleküler ağ ile çevrilmiş hücre duvarlarının yüzeyinde ise polisakkarit, protein ve lipid grupları vardır. Karboksilik, hidroksil, fosfat ve sülfat gruplarını içeren bu yapılar, Spirulina'nın metalleri adsorplamasını sağlar [80].



Şekil 2.16 : Spirulina mikroalg'in gözenekli yapısı [13].

Spirulina biyokütlesinin tek başına metal yüzeyine tutunma kapasitesi literatürdeki pek çok çalışmayla kanıtlanmıştır [81]. Spirulina biyokütlesi kullanarak, Cr^{3+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, Spirulina'nın hücre duvarlarındaki pH'a bağlı fonksiyonlu grupları ile değişen yapısal morfolojisinin, metal adsorpsiyon kapasitesini etkilediği ifade edilmiştir. Spirulina'nın liyofilize edilmiş formunun, en yüksek miktarda Cr^{3+} ve Cu^{2+} iyonu adsorbe ettiği bulunmuştur. [82]. bir çalışmada, Spirulina biyosorbentinin Cr (VI) adsorpsiyonu rapor edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, 2000 ppm çözelti konsantrasyonu için, 48 mg Cr(VI) / gr Spirulina olduğu bilgisi verilmiştir. Ayrıca, Spirulina'nın aljinat, silika jel gibi destek materyalleri üzerine immobilize edilerek hazırlanan biyomalzemelerin, metal iyonu uzaklaştırmada biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [83-85], poliakrilamid jel üzerine immobilize edilmiş Spirulina biyokütlesinin, kalsiyum aljinat üzerine immobilize edilmiş Spirulina'ya kıyasla, Co^{2+} , Cu^{2+} , ve Zn^{2+} iyonlarını adsorplamada daha iyi bir performans sergilediğini rapor etmişlerdir. Literatürde verilmiş olan desteklenmiş biyokütlenin metal soğurma verimi üzerine yapılmış olan bu sınırlı çalışmalarda olduğu gibi polimerle desteklenmiş biyokütlenin yapı-özellik ilişkisi üzerine kurulu ve polimerin hareketsizleştirici ortamının morfolojisinin, bir nanodolgu takviyesi ile ayarlanması üzerine de sistematik bir araştırmanın eksikliği söz konusudur.

Son yıllarda gerçekleştirilen bir çalışmada, montmorillonit dolgusu üzerinde immobilize edilmiş Spirulina biyokütlesi varlığında, poliakrilamid (PAAm) nanokompozit hidrojelleri hazırlanmış ve şişme ve metal adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Spirulina, MMT dolgusu üzerine, konvansiyonel “çözeltide fiziksel adsorpsiyon” yöntemi (çözeltide harmanlama yöntemi) ile bağlanmıştır [13]. Bu modifikasyon yönteminde, Sp (0.1 gr), MMT (2 gr) kiline, 600 mL'lik bir çözelti içinde immobilize edilmiş ve santrifüj yöntemi ile ürün elde edilmiştir. Spirulina varlığında hazırlanan nanokompozit hidrojellerin performans özellikleri, Spirulina içermeyen hidrojellere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, ağırlıkça % 1 oranında üzerine Spirulina immobilize edilmiş MMT dolgusu kullanıldığında, maksimum çözelti konsantrasyonunda, maksimum metal adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiğini ve bu değer saf PAAm hidrojeline göre % 312'lik bir artış olduğunu göstermiştir. Diğer yandan, literatürde Spirulina ve MMT dolgusunun tek başlarına kullanıldıklarında adsorpladıkları Cr (VI) adsorpsiyon miktarının, sırasıyla, % 4.8 [82] ve % 0.36 [86] olduğu ve bu değer, bizim çalışmamızda elde edilen kompozit hidrojel içinde bulunan Spirulina'nın gram ağırlığı baz alındığında, % 10000 değerine ulaştığı rapor edilmiştir. Elde edilen yüksek şişme ve metal adsorpsiyon kapasitelerinin nedeni ise; hidrojel içinde, MMT kiline immobilize edilmiş Spirulina'nın hidrojel içinde, su ve metal iyonları için tüm potansiyel bağlanma noktalarının açık formda olduğu özel bir gözenekli ağ yapı morfolojisi oluşturması ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 2.17a). Ayrıca, bu sonuç, düşük dolgulama derecesinde, tabakalar arası aralanmış kilin, daha homojen ve ince dağılım göstermesi ile ilişkilidir (Şekil 2.17b). Kil tabakalarının maksimum delaminasyona sahip olması, içerdiği Spirulina ağ yapısının da iyi bir dağılım sergilemesine ve böylece yukarıda bahsedilen fonksiyonlu gruplar üzerinden bu hidrojelin su ile metal ile maksimum oranda etkileşmesine sebep olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.17 : PAAm-% 1 Spirulina-MMT nanokompozit hidrojinin iç yüzey SEM görüntüsü (a) ve aynı kompozit hidrojin TEM görüntüsü (b) [13].

Üçlü adsorban sistemi (3-in-1) içeren, bir dizi doğal kompozit hidrojinler geliştirilmiştir [87]. Bu amaçla, üzerinde/içinde spirulina immobilize olan halloysit (HL) nanotüplerin farklı oranlarda kullanımıyla fiziksel çapraz bağlı kitosan kompozit hidrojinleri hazırlanmıştır. Morfolojik ve X-ışını çalışma sonuçlarının, spirulina biyosorbanının nanotüpün tüp şeklindeki yapısını bozmadan nanotüp içinde/üzerinde kafes benzeri (cage-like) bir yapı oluşturarak başarılı bir şekilde immobilize olduğunu gösterdiği rapor edilmiştir. Saf kitosan sadece %2156 oranında şişerken, HL ve Sp yüklenmiş hidrojinlerde bu değerin %3249 değerine yükseldiği ifade edilmiştir. HLSp kullanımı ile kitosan hidrojinlerinin tokluk ve basma modülü değerlerinde sırasıyla iki ve dört katlık artışın sağlanabileceği bulunmuştur. Elde edilen özel kompozit hidrojin morfolojilerinde, spirulina ve halloysit'e ait bütün pozitif yüklü reseptörlerin kromat anyonları için kollektör bölgeler gibi davrandığı sonucuna varılmıştır.

Bu projede, Spirulina yosunu, NaMMT nanodolgunu yüzeyinde hareketsiz kılınarak hem organofilik bir nanokil yapısı elde edilmiş hem de Spirulina yosununun yüzey alanı arttırılmıştır. Elde edilen Spirulina-MMT nanodolgunu, kitosan biyopolimeri ile etkileştirilerek, kitosan nanokompozit hidrojinleri hazırlanmıştır. Herhangi bir organik çapraz bağlayıcı kullanılmadan, kitosan polimeri fiziksel çapraz bağlanma ile hidrojin forma dönüştürülmüştür. Kitosan polimerinin kendi içindeki yoğun fiziksel çapraz bağlanmasına, Spirulina yosununun yukarıda bahsedilen fonksiyonlu grupları (polisakkarit molekülleri, aminoasitler ve diğer iyonik yapılar) ile katkıda bulunacağı düşünülmüştür. Ayrıca, karşılaştırma amaçlı farklı oranlarda MMT/Kitosan kompozit hidrojinleri de hazırlanmıştır. Ürünlerin su tutma ve metal adsorpsiyon kapasiteleri, morfolojik özellikleri ve ısıl davranışları; inorganik ve

Spirulina içereren organofilik nanodolguların ve nanodolgu yüzdesinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve optimum kompozisyon belirlenmiştir.



3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Kitosan polimeri Aldrich Chemicals (Milwaukee, US) firmasından satın alınmıştır. Kitosanın deasetilasyon derecesi (DD) %75-85 ve viskozite ortalama molekül ağırlığı 50-190 kDa'dur. Bir mikroalg olan Spirulina, Egert Doğal Ürünler Ltd. (İzmir, Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Sodyum montmorillonit (NaMMT) kili (Nanofil 1080) Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Asetik asit, sodyum hidroksit, potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ve difenil karbazid, Aldrich Chemicals (Milwaukee, US) firmasından satın alındı.

3.2 Spirulina Biyosoğurucunun Na-Montmorillonit (Na-MMT) Kiline İmmobilizasyonu

NaMMT (2 gr) ve Spirulina (Sp) yosunu (kil ağırlığının % 5'i), sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su içinde ayrı ayrı 50 °C'de ve 1 saat süreyle dağıtıldı. Sp dağıtılmış çözelti, montmorillonit dolgusu içeren çözeltiliye ilave edildi. Çözeltinin toplam hacmi 600 ml'ye tamamlandıktan sonra, 50°C'de 4 saat karıştırıldı ve modifiye edilmiş MMT kili (Sp-MMT) santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik MMT (Sp-MMT) deiyonize su ile yıkandıktan sonra 50°C'de 48 saat vakum altında kurutuldu.

3.3 Fiziksel Çapraz Bağlı Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin (CH-M ve CH-SpM) Çözelti Tekniği Yöntemi ile Hazırlanması

Herhangi bir organik çapraz bağlayıcı kullanılmadan, kitosan polimeri fiziksel çapraz bağlanma ile hidrojel forma dönüştürüldü. Bu çalışmada, kitosan-tabakasal silikat (MMT) nanokompozit hidrojelleri, farklı oranlardaki MMT kilinin asetik asit çözeltisindeki süspansiyonu içinde, kitosan polimerinin çözünmesi ve fiziksel çapraz bağlanması ile hazırlandı.

Saf kitosan ve farklı kompozisyonlardaki kitosan kompozit hidrojel, çözelti karıştırma ve akabinde dondurarak-kurutma metodu ile hazırlandı. Hesaplanan miktarda MMT ve Sp-MMT nanokilleri, 10 mL %1'lik asetik asit çözeltisi içinde 24 saat süre ile 750 rpm hızda dağıtıldı. Daha sonra 0,1 g kitosan, kil çözeltisine eklendi. Çözelti 12 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 30 mm çap ve 10 mm yüksekliğindeki polistiren kalıplara döküldü. Kalıplanan çözeltiler -20 °C sıcaklıkta dondurulup, -45 °C sıcaklıkta liyofilize edildi. Karşılaştırma için ayrıca aynı yöntem kullanılarak dolgu içermeyen saf kitosan hidrojel (CH) de hazırlandı. Liyofilizasyon işleminden sonra hidrojel 1 M NaOH çözeltisi içine koyularak nötrale edildi ve daha sonra deiyonize su ile yıkandı. Stabil hale getirilen hidrojel yukarıda anlatılan yöntemle tekrar donduruldu ve liyofilize edildi.

Elde edilen nanokompozit hidrojel, dolgu çeşidi ve yüzdesine göre CH-XM ve CH-XSpM şeklinde isimlendirildi. X, nanokompozit hidrojel sentezinde kullanılan NaMMT veya Sp-MMT yüzdesine karşılık gelmektedir.

3.4 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Karakterizasyonu

Saf MMT kilinin ve organofilik MMT (Sp-MMT) nin kristal tabakaları arasındaki temel açıklığının ölçümü (X - ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometre, CuK_{α} ışınması, $\lambda = 1.54^{\circ}A$, Rigaku, Tokyo, Japan) tekniği ile 2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirildi. Spirulinanın MMT kili ile etkileşimi ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile de kanıtlandı. MMT ve Sp-MMT killerinin ve kitosan kompozit hidrojelinin TGA (Seiko TG/DTA 6300, Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) analizleri, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapıldı.

MMT ve Sp-MMT nano dolguların ve Dondurularak-kurutulmuş hidrojel SEM analizleri ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30 (Philips, Eindhoven, The Netherlands) cihazı ile Boğaziçi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

Liyofilizatörde kurutulmuş, suda şişmiş nanokompozit hidrojel sabit sıcaklıktaki şişme testleri, zamana bağlı kütle değişim eğrileri ile gravimetrik ölçümlerle izlendi ve denge şişme oranları saptandı. Ölçümler 25 °C'de su banyosunda gerçekleştirildi. Örneklerin su tutma kapasiteleri, belli zaman aralıklarında su içinden çıkarılan

örneklerin tartılması ve dengedeki % şişme değeri (S %) olarak aşağıdaki denklem ile hesaplandı:

$$S\% = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100 \quad (3.1)$$

m_t = t anında suda şişmiş hidrojinin kütlesi

m_o = kuru hidrojinin kütlesi

Hidrojellerin adsorpsiyon davranışları UV/VIS ölçümleri ile incelendi. Kuru hidrojeller ayrı ayrı değişik Cr (VI) konsantrasyonuna (50, 100, 150, ve 200 ppm) sahip çözeltilerin içine koyuldu. Çözeltilerin UV analizleri, pH değerleri 5,5-6,0'da ve 540 nm'de difenil karbazid "3500-Cr" tekniğiyle UV-VIS spektrofotometre (Optizen Pop Spectrophotometer, Daejon, South Korea) kullanılarak yapıldı [88].

Zamanın fonksiyonu olarak adsorplanan Cr (VI) miktarı 50 ppm metal konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak, adsorpsiyon izotermeleri ise yukarıda bahsedilen dört farklı konsantrasyona sahip çözelti kullanılarak bulundu. Daha sonra metal adsorpsiyonu (q_e) Cr (VI) miktarı olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı:

$$\text{Adsorpsiyon Kapasitesi (mg Cr(VI)/g hidrojel)} = \frac{\sum (C_i - C_f) \times V}{W} \quad (3.2)$$

C_i ve C_f sırasıyla, her zaman aralığındaki, çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve son konsantrasyonları (mg Cr(VI) / L).

V , metal iyonu çözeltisinin hacmidir (L).

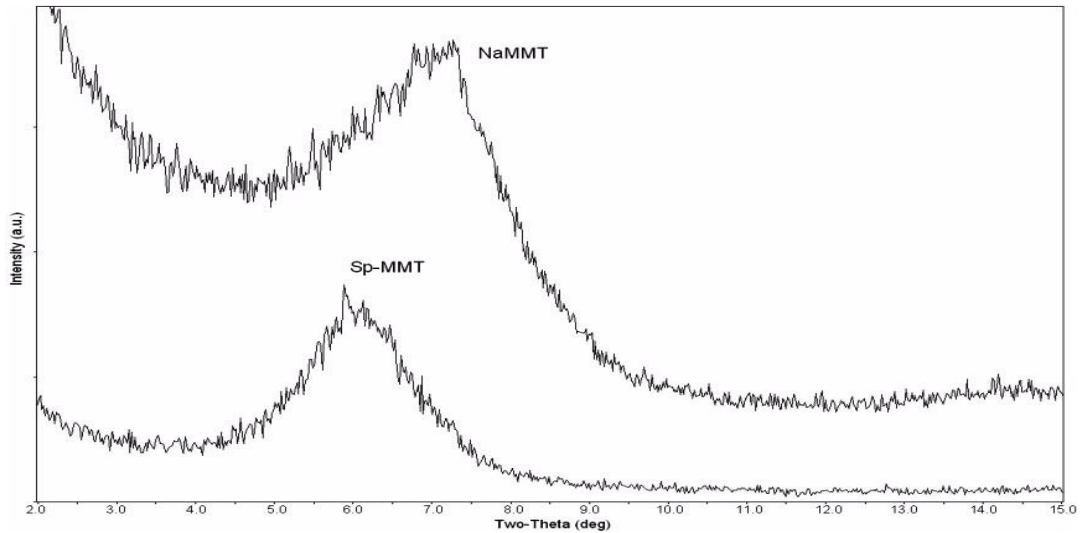
W , deneyde kullanılan kuru hidrojinin kütlesidir (gr).



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Spirulina ile Modifiye Edilmiş MMT (Sp-MMT) Dolgusunun Karakterizasyonu

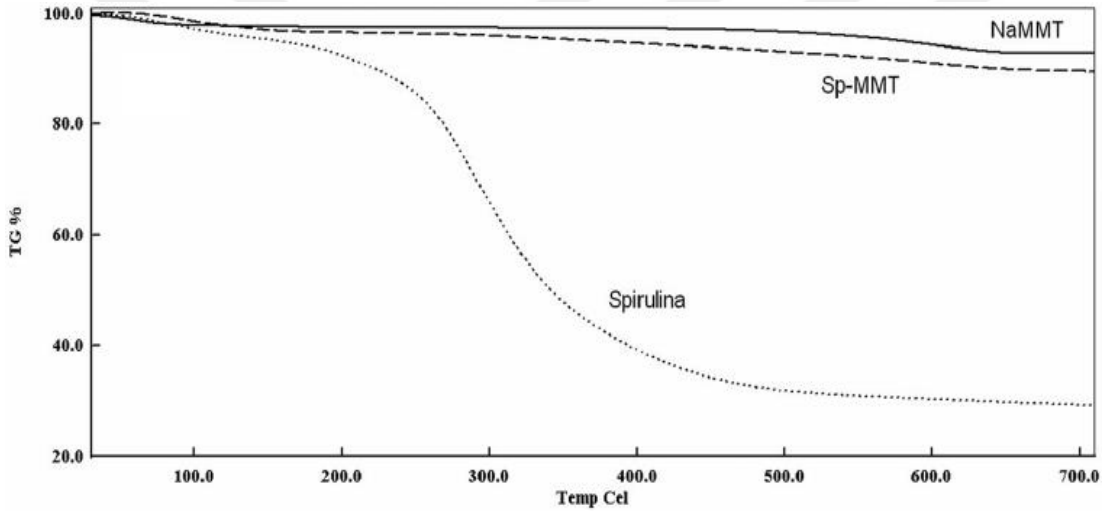
Montmorillonit dolgusunun Sp ile organofilik modifikasyonu XRD tekniği ile incelendi [13]. Analiz sonuçlarına göre, MMT silikat tabakalarının 001 kristal düzleminde olan difraksiyonuna karşılık gelen kristal faz pikine ait tabakalar arası açıklığın (“d-spacing”) genişlediği gözlenmiştir. İnorganik ve organofilik montmorillonit dolgusunun X-ışını difraktogramları Şekil 4.1’de verilmiştir. Spirulina içermeyen saf montmorillonit dolgusu için d001-açıklığı ve difraksiyon açısı (2θ) sırasıyla, 12.13 \AA ve 7.28° olarak bulunmuştur. Diğer yandan, organofilik modifikasyon sonrası bu değerler 14.95 \AA ve 5.90° olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak XRD analizi MMT dolgusunun modifikasyon sonrası, difraksiyon açısının azaldığı ve tabakalar arası mesafesinin arttığı görülmüştür. Bu sonuçla da Sp ile olan organofilik modifikasyonun, yani Spirulina’ın MMT kil tabakaları arasına/yüzeyine interkalyasyonunun ve fiziksel adsorpsiyonun başarılı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1 : İnorganik ve organofilik MMT dolgusunun XRD eğrileri.

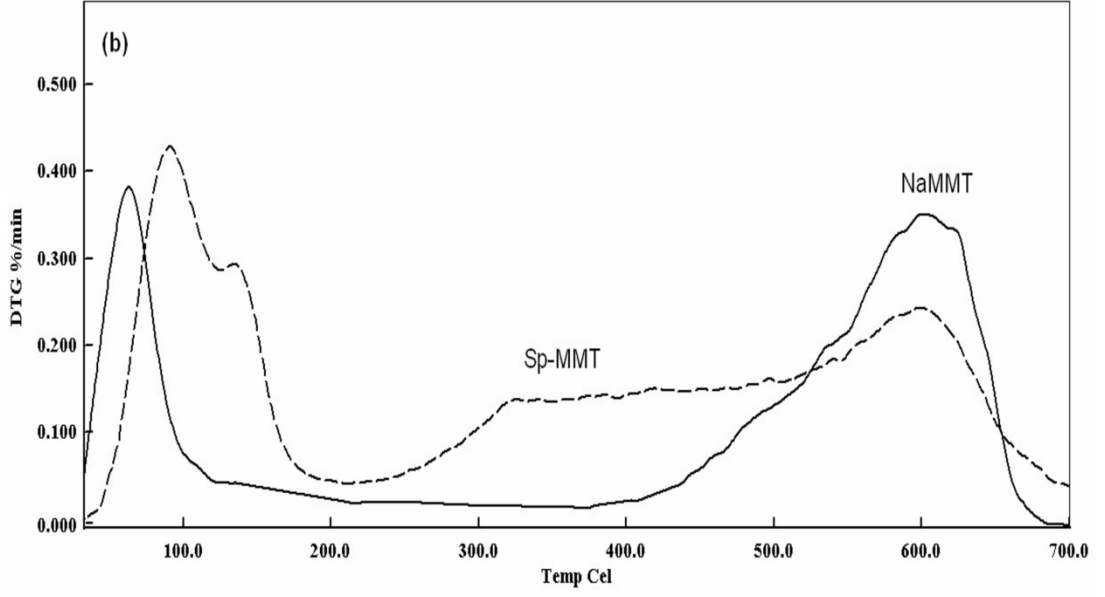
Spirulina biyosorbentinin MMT kiline immobilizasyonu ayrıca TGA tekniği ile de sorgulandı. NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina'nın TGA termogramları Şekil 4.2 de

verilmiştir. Termogramlardan görüldüğü gibi, Sp-MMT kili ile daha düşük bir bozunma sıcaklığı, ve daha fazla miktarda bir ağırlık kaybı elde edilmiştir [13]. Ayrıca, Spirulina yosununa ait TGA termogramı incelendiğinde, ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık olan “Td50 “mid-point” bozunma sıcaklığının” yaklaşık 335 °C olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, Sp biyosorbentinin yapısındaki organik grupların bozunması ile ilişkilendirilebilir. Sp'nin bu bozunma sıcaklık aralığı, onun polimerik yapıya sahip olduğunu da göstermektedir. NaMMT kili, nem ve kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklı yaklaşık %7,5'luk bir ağırlık kaybı sergilemektedir. Sp immobilizasyonu ile bu değer, MMT dolgusunun tabakaları arasına veya kilin kenar/yüzeylerine tutunmuş Spirulina biyosorbentin bozunması nedeniyle yaklaşık % 10.4 olarak bulunmuştur.



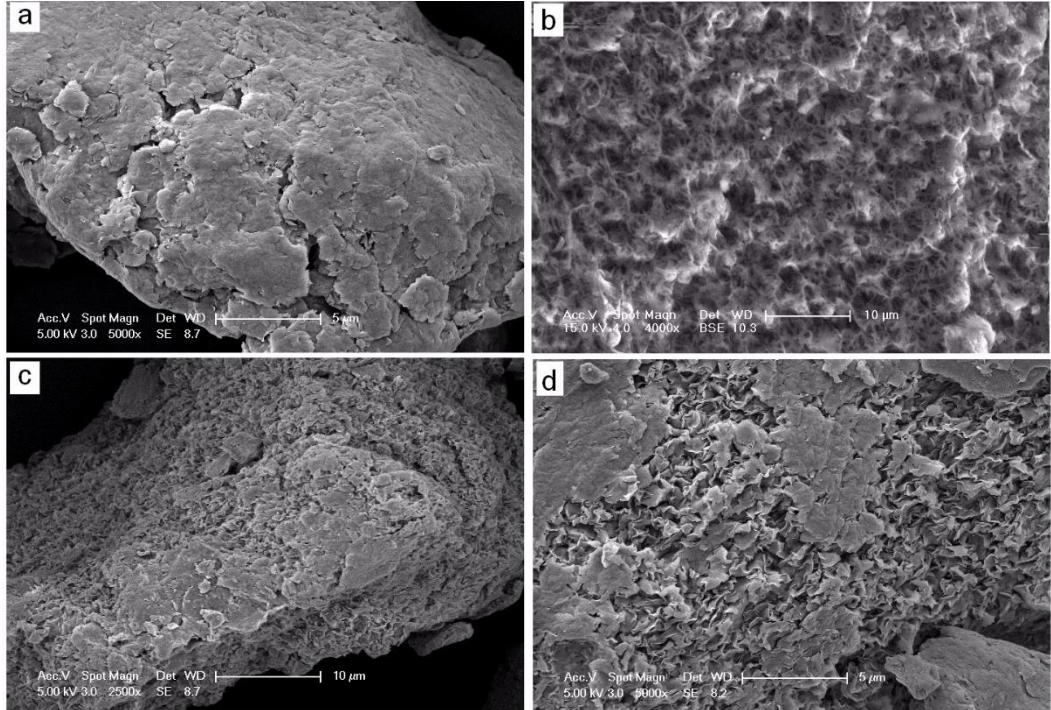
Şekil 4.2 : NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina'nın TGA Termogramları [13].

NaMMT ve Sp-MMT dolgularının türevsel termogravimetrik eğrileri (Şekil 4.3) incelendiğinde, NaMMT kilinin 60 °C ve 600 °C'de ağırlık kayıpları sergilediği görülmüştür. Bu ağırlık azalmalarının, sırasıyla nemin ve kil galerileri arasındaki kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı muhtemeldir. Sp-MMT ise, 140 °C'de ve 320-530 °C sıcaklık aralığında maksimum ağırlık kayıpları göstermiştir ve bu sonuç Spirulinanın organik yapılarının bozunmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.3 : NaMMT ve Sp-MMT killerinin türevsel TGA eğrileri

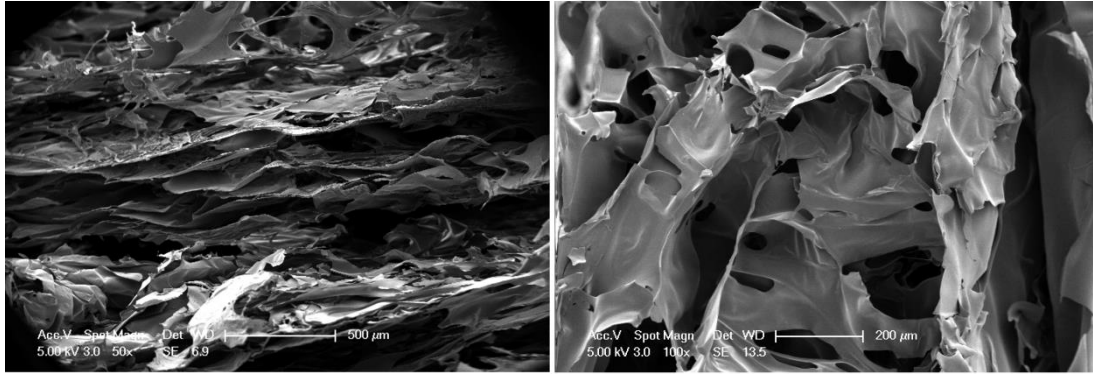
Şekil 4.4’ de, NaMMT, Sp ve Sp-MMT kil yapılarının SEM görüntüleri verilmiştir. Pürüzsüz bir yüzeye sahip olan NaMMT kili (Şekil 4.4a), üç boyutlu ve gözenekli bir yapıya sahip Sp biyosorbenti (Şekil 4.4b) ile modifiye edildiğinde gözenekli ve pürüzlü bir yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.4c-d). Elde edilen bu sonuçlar, Sp biyosorbentinin MMT kili yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize edildiğini göstermiştir.



Şekil 4.4 : (a) NaMMT kili, (b) Spirulina Yapısı ve (c-d) Sp-MMT Kilinin Düşük ve Yüksek Magnifikasyondaki SEM Görüntüleri.

4.2 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Morfolojik Analizleri

Şekil 4.5-4.7, sırasıyla saf CH, CH-M ve CH-SpM hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekil 4.5 'de saf kitosan hidrojelinin, üç-boyutlu gözenekli yapıdan farklı olarak, oldukça düzensiz şekilli kanallardan oluşmuş gözeneklere (channel-like porous structures) sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu mikro-kanalların oluşumunun buz segregasyonu kaynaklı kendiğinden-düzenlenme (seff-assembly) vasıtasıyla gerçekleştiği bilinmektedir [89]. Bu durum ayrıca kitosan moleküllerinin, NaOH ile nötralizasyonundan sonra intramoleküler hidrojen bağları oluşması sonucunda kompakt bir konformasyon almasına bağlanabilir. Kitosan molekülleri arasında fiziksel teması oluşturacak fonksiyonlu grupların 3 boyutlu gözenekli bir yapı oluşturması, bu fonksiyonlu grupların kompakt morfolojiye sahip yumak yapısı içinde kalmasından dolayı zordur [90].

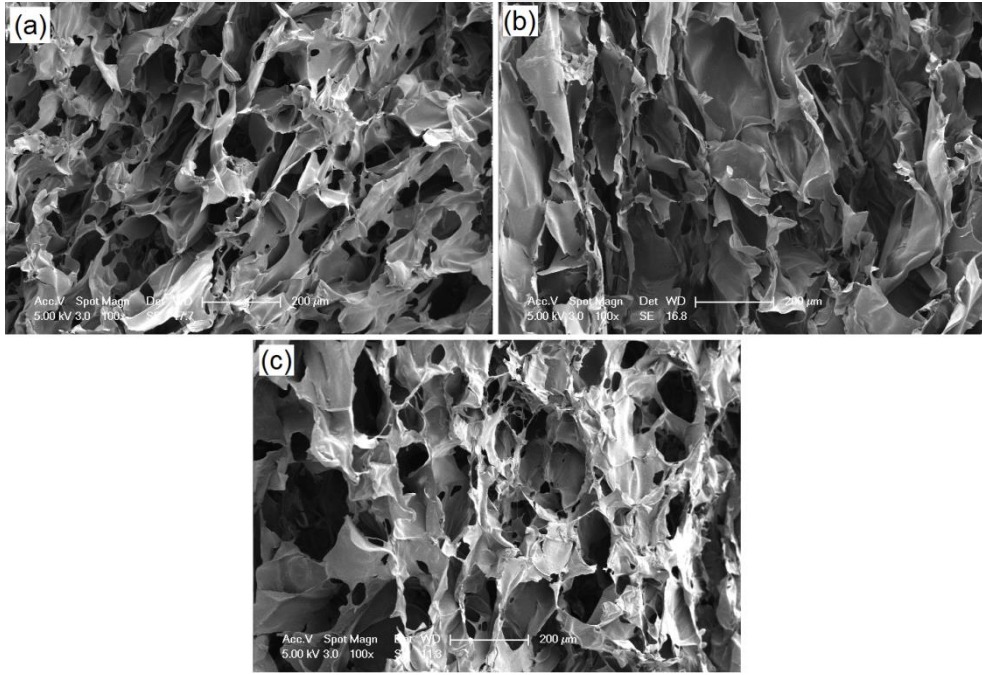


Şekil 4.5 : Saf CH hidrojelinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

Diğer yandan, CH-M ve CH-SpM kompozit hidrojellerde bu kanallar kısmen açık hücrelere dönüşmüştür (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). Gözlenen bu açık hücre morfolojisi, yüzeyi negatif yüklü MMT silikat tabakaları ile çalışma koşullarında (<pH=6.2) pozitif yüklü olan kitosan molekülleri arasında oluşan iyonik ve hidrojen bağlar vasıtasıyla gerçekleşen etkileşimlere dayandırılabilir. Ayrıca, saf kitosan (CH) hidrojelinde kitosan ve su arasındaki güçlü etkileşimlerin, kitosan moleküllerinin agregasyon oluşturmasını kısıtladığı da bilinmektedir [91]. CH-M kompozit hidrojellerde ise, hidrofilik MMT nano dolgu tabakalarının, kitosan yüzeyindeki su moleküllerini uzaklaştırdığı ve bu sayede CH moleküllerinin hidrofobik etkileşimini ve zincirler arası hidrojen bağlarının oluşmasını sağlayarak, gözenekli morfolojiyi oluşturduğu söylenebilir. Diğer bir deyişle MMT kil tabakalarının, molekül içi (intramoleküler) hidrojen bağı sayısını azaltarak, kitosan moleküllerinin kompakt bir

morfoloji yerine açık formda ve göreceli daha doğrusal bir konformasyona gitmesine olanak sağladığı düşünülmektedir.

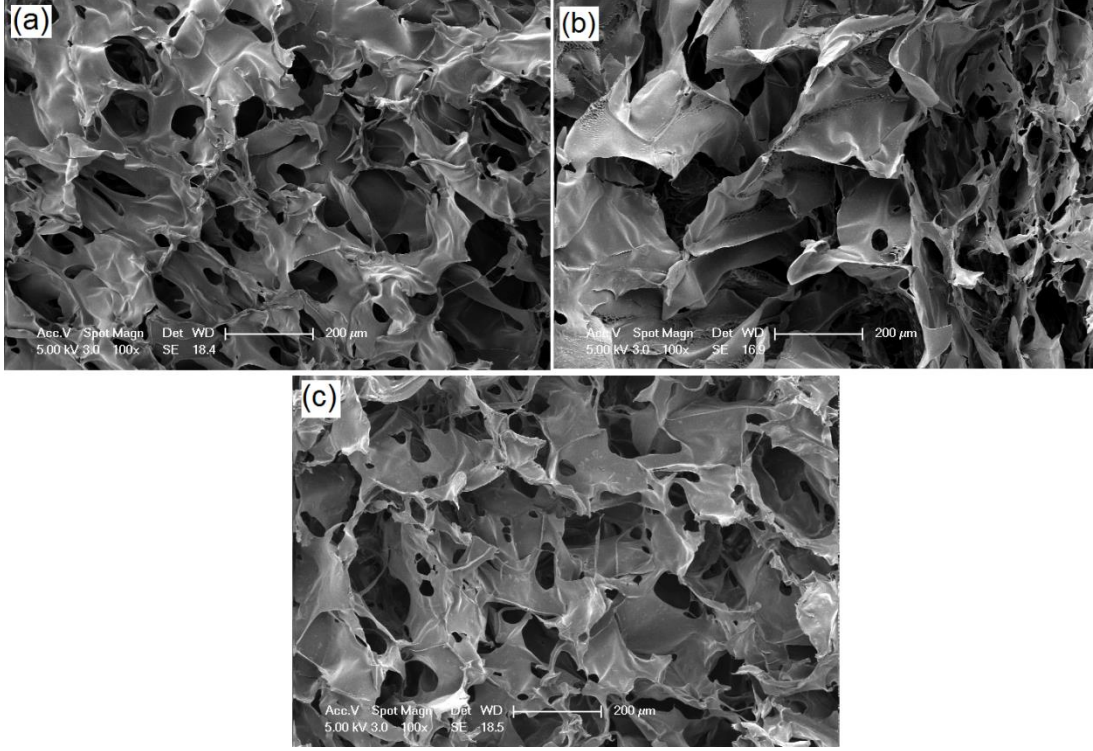
Ağırlıkça % 1'lik MMT yüklemesi ile oluşan gözenekli hidrojel yapısının (Şekil 4.6a), kitosanın protonlanmış amin gruplarının arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin, negatif yüklü MMT nanodolgununun nötralizasyonu ile azalmasından ileri geldiği düşünülebilir. Daha yüksek MMT dolgulama derecelerinde ise (CH-3M and CH-5M), bu üç-boyutlu gözenekli yapı, daha az sayıda gözenekli ve daha fazla sayıda kapalı hücreden meydana gelmiş heterojen bir yapıya dönüşmektedir (Şekil-4.6b-c). Bu sonucun, büyük olasılıkla kitosan moleküllerinin kendi aralarında intermoleküler etkileşim kurmak yerine, üzerlerindeki hidroksil, amin ve karboksil gibi fiziksel bağlantı noktaları yoluyla MMT tabakaları ile etkileşime girmesinden kaynaklandığı ve bu durumun daha çok intramoleküler etkileşimlere neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.6 : Kitosan/Na-MMT nanokompozit hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) CH-1M, (b) CH-3M ve (c) CH-5M.

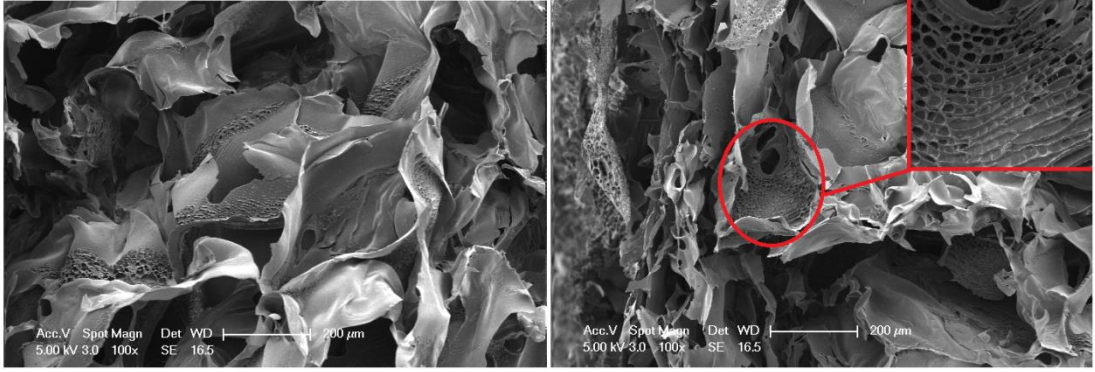
CH-SpM kompozit hidrojellerinde de açık bir hücre morfolojisinin, oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.7). Ancak % 1 üzerinde Sp-MMMT dolgulama derecelerinde (Şekil 4.7b-c), tekrar saf kitosan hidrojelde görülen mikrokanalların ve daha az gözenekli bir morfolojinin elde edildiği görülmüştür. Ağırlıkça % 1 yükmeden sonra görülen yapısal morfolojideki bu değişim, MMT yüzeyindeki Spirulina

biyosorbentinin polimerik zincirlerinin (polisakkarit ve aminoasitler), kitosan molekülleri ile etkileşmesi ve sonunda kitosan zincirlerinin birbirinden ayrılmasına dayandırılabilir. Ayrıca, CH-3SpM hidrojelinde gözlenen büyük olasılıkla Spirulinadan kaynaklı alt ağların (“sub-networks”), kitosan ana zincirlere uzanmış ya da bağlanmış ilave fiziksel çapraz bağlanma zincirleri içermesi ve böylece daha büyük gözenekli morfoloji sunduğu görülmüştür.



Şekil 4.7 : Kitosan/Sp-MMT nanokompozit hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) CH-1SpM, (b) CH-3SpM ve (c) CH-5SpM.

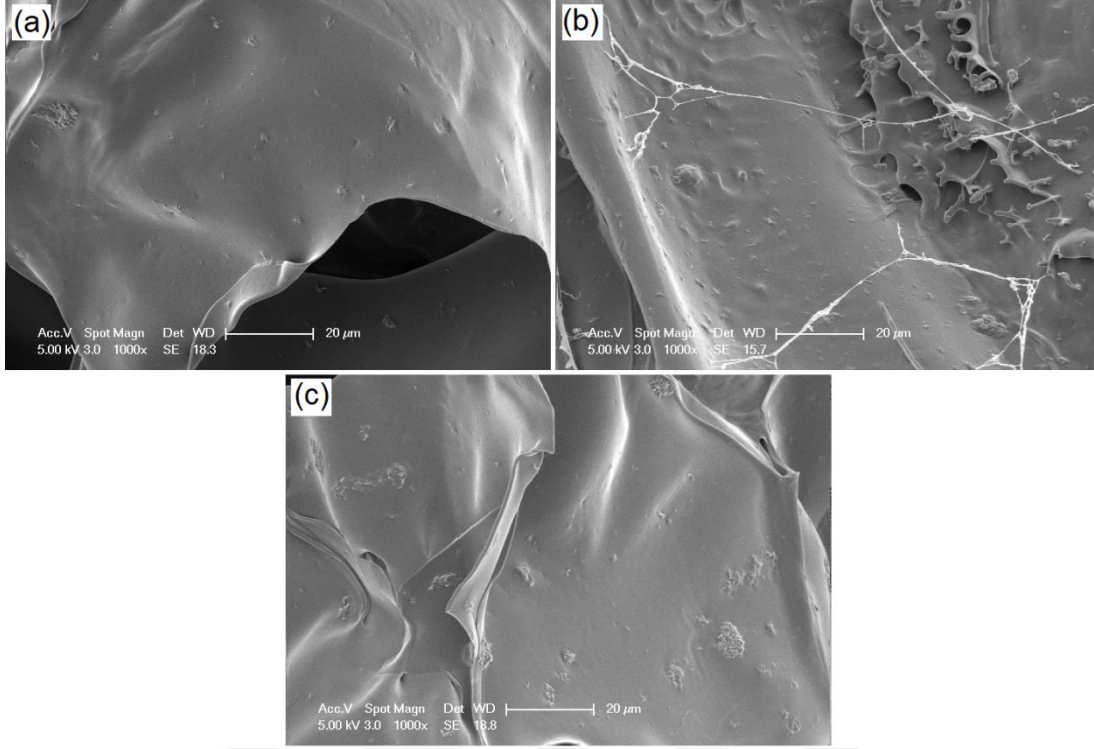
CH-3SpM hidrojelinde gözlenen bu özel yapı, aynı hidrojin alınan diğer SEM görüntülerinde de açıkça gözlenmiştir (Şekil 4.8). Kitosan biyopolimerine ilave edilen Sp-MMT nandolgunun, saf CH hidrojelinde gözlenen mikro-kanalların oluşturduğu morfolojiye benzer bir yapı oluşturması yanında, matris hücre duvarlarında alt ağ yapıları oluşturduğu gözlenmiştir. Bu hidrojellerde, Sp-MMT nano kilinin organofilik yapısı nedeniyle (HLSp), matris içinde daha homojen dağıldığı ve gerek Sp yüzeyinden gerekse HL yüzeyinden ilave fiziksel çapraz bağlar oluşturduğu ve bu nedenle göreceli daha büyük boyutta gözenek/kanal oluşumuna yol açtığı muhtemeldir. Sp-MMT ve CH arasında gerçekleşen etkileşimler sonucu oluşan bu ilave üç boyutlu ağ yapılarının, polimer matrisin hücre duvarlarında oluştuğu açıkça gözlenmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : CH-3SpM Nanokompozit hidrojeldeki, kitosan ana zincirlere uzanmış ya da bağlanmış ilave fiziksel çapraz bağlar içeren Spirulina kaynaklı alt ağlar (“sub-networks”).

Ayrıca, CH-3SpM hidrojelinin gözenek duvarlarında gözlenen Spirulina'nın neden olduğu özel alt ağ yapılarının yanısıra, özellikle aynı hidrojelde, Spirulina ağının, matris hücre yapısı duvarlarına olan adhezyonu yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir (Şekil 4.9b). Spirulina-matris adhezyonunu ve Spirulianın açık hücre formunu gösteren bu özel balık ağı (“fishnet”) morfolojisinin, daha fazla metal adsorpsiyonuna neden olabileceği düşünülebilir.

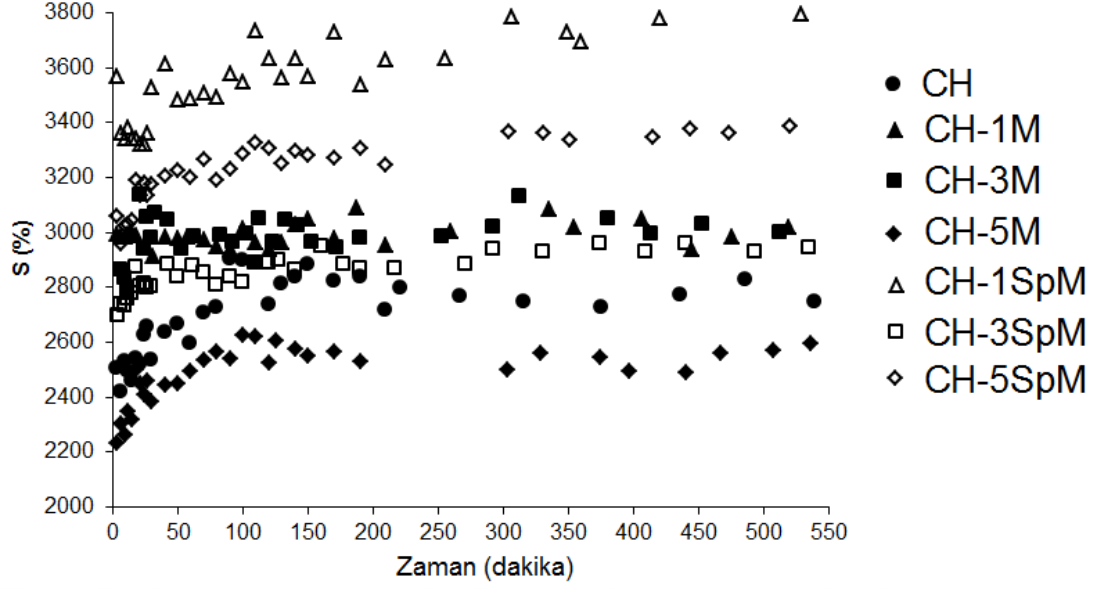
Diğer yandan, Sp-MMT dolgu yükleme derecesi arttıkça, dolgular arası etkileşimlerin neden olabileceği daha büyü boyutlu Sp-MMT dağılımının varlığı sözkonusudur (Şekil 4.9c). Bu sonucun, % 5 dolgulamada, heterojen dolgu dağılımından kaynaklandığı ve göreceli daha çok kapalı gözeneklerinde olduğu küçük gözenek boyutlu morfolojiye neden olduğu söylenebilir (Şekil 4.7c).



Şekil 4.9 : (a) CH-1SpM, (b) CH-3SpM ve (c) CH-5SpM. Hidrojellerin Yüksek Magnifikasyondaki SEM Görüntüleri

4.3 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Davranışları

Şekil 4.10'da, NaMMT ve Sp-MMT dolguları varlığında hazırlanan kitosan kompozit hidrojellerinin şişme davranışları verilmiştir. Hem saf kitosan hem de kompozit hidrojellerin şişme değerlerinin zamana bağlı arttığı ve daha sonra sabit bir değerde dengeye geldiği bulunmuştur. Hidrojellerin denge durumundaki maksimum şişme değerleri ise Çizelge 4.1'de raporlanmıştır.



Şekil 4.10 : Saf kitosan ve kitosan nanokompozit hidrojenlerin şişme davranışı.

Şekil 4.10 ve Çizelge 4.1' de görüldüğü üzere saf kitosan hidrojenin maksimum şişme değeri %2473 iken NaMMT ve Sp-MMT takviyeli hidrojenlerde şişme değeri sırasıyla %3016 ve %3797 değerlerine yükselmiştir. CH-M kompozit hidrojenlerin şişme değerlerinin yüksek olması, hidrofilik kil ilavesi yanında, su moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştıracak nano-boyutlu tabakaların yönlendirmesi ile elde edilen 3-boyutlu gözenekli yapılardan ileri gelmektedir. (Şekil 4.6a). Diğer yandan, NaMMT dolgu yüzdesi arttıkça (%3 ve %5), şişme değerlerinin azaldığı gözlenmiş ve bu sonucun yüksek miktarda dolgu varlığında, silikat tabakaların yetersiz dispersiyonundan ve neden olduğu heterojen gözenek yapısından (Şekil 4.6b-c) kaynaklandığı düşünülmüştür. Yüksek dolgulama derecelerindeki şişmedeki bu azalma, kitosan moleküllerindeki amin, asetamit ve hidroksil gruplarının hidrojen hazırlanması sırasında, nanodolgu dış yüzeyinde bulunan Si-O grupları ile daha yüksek oranda hidrojen bağı yapmasından kaynaklanabilir. Ayrıca, yüksek oranda MMT yüklemesi sonucu pozitif yüklü kitosan molekülleri ile negatif yüklü MMT yüzeyi arasında iyonik etkileşimler oluşabilir. Literatürde belirtildiği gibi, kovalent olmayan bu tip silikat dolgusu-polimer etkileşimleri, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, su moleküllerinin difüzyonunun ve hidrojenin şişme değerlerinin azalmasına yol açabilir[92].

Çizelge 4.1 : Hidrojellerin dengedeki şişme değerleri

Dengedeki Şişme		Dengedeki Şişme	
Hidrojel	Yüzdesi (S_{eq} %)	Hidrojel	Yüzdesi (S_{eq} %)
CH	2473	CH-1SpM	3797
CH-1M	3016	CH-3SpM	2945
CH-3M	2998	CH-5SpM	3387
CH-5M	2596		

Spirulina immobilizasyonu, CH-SpM kompozit hidrojellerde su absorpsiyonunu arttırmaktadır. % 1 oranındaki Sp-MMT ile maksimum şişme değeri %3797 olarak ölçülmüştür. CH-SpM kompozit hidrojellerle elde edilen daha yüksek şişme değerleri, Sp biyosorbentinin sahip olduğu gözenekli ve ağımsı yapısı ile ilişkilendirilebilir. Bu özel ve faydalı yapı sayesinde, su molekülleri ile Spirulina gözenek duvarlarında bulunan polar fonksiyonel ve reseptör grupların (amit, hidroksil ve karboksil) hidrojen bağlar üzerinden etkileştiği ve şişme oranını arttırdığı düşünülmüştür. Diğer taraftan, CH-1SpM hidrojeline kıyasla, % 3 ve % 5 SpMMT dolgulama ile gözlenen daha düşük şişme değerlerinin, artan Sp-MMT oranının muhtemelen hidrofobik grup miktarını arttırması nedeniyle suda şişme oranında azalmaya neden olduğu ve buna rağmen saf kitosan hidrojel ve CH-M hidrojellere göre ortalama daha yüksek oranda şişme kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

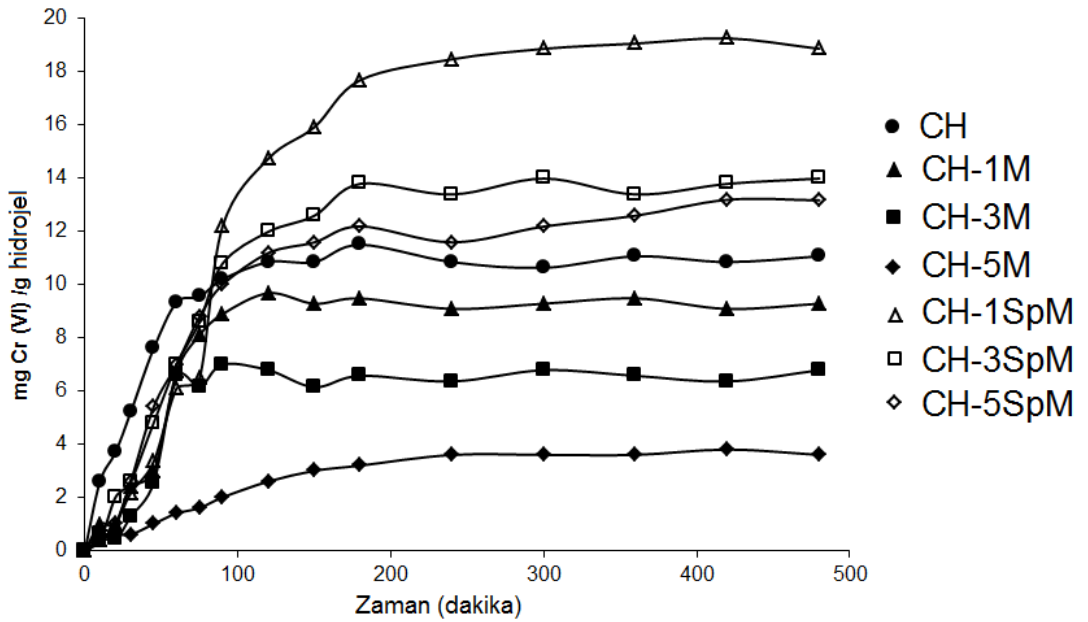
SpMMT dolgulu hidrojeller arasında en düşük dengedeki şişme oranı, CH-3SpM hidrojeli ile elde edilmiştir. Bunun nedeni olarakta, bu kompozisyonda, Sp biyosorbentinin kitosan polimer matrisi ile maksimum oranda etkileşmesi ve bu nedenle polimer molekülleri arasındaki etkileşimi azaltarak gözenek yapısını bozmasına dayandırılabilir. Maksimum orandaki Sp ve kitosan polimeri etkileşiminin (Şekil 4.7b ve Şekil 4.9b) su molekülleri ile etkileşecek reseptör grup sayısını azaltacağı söylenebilir. % 5 oranında Sp-MMT kullanıldığında ise şişme değerlerinde tekrar bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise, % 3 den daha fazla Sp-MMT kullanıldığında, Sp-MMT dolgusunun kitosan molekülleri için adeta bir fiziksel çapraz bağlayıcı olarak davrandığı ve Şekil 4.7c'de görüldüğü yapıya tekrar küçük gözenekli bir morfoloji kazandırması gösterilebilir.

Ayrıca Şekil 4.10'dan görüleceği gibi kısa süredeki (örneğin ilk 25 dk) şişme hızları karşılaştırıldığında, CH-5M hariç, diğer tüm kompozit hidrojellerin, saf CH

hidrojeline göre daha hızlı şişme davranımı sergiledikleri görülmektedir. Bu sonuç da, CH, MMT ve Sp nin bir arada olduğu “3 in 1” tür kompozit adsorbentin çok fonksiyonlu yapısına ve iyonik/iyon dipol etkileşimlerin kısa sürede maksimum düzeyde olmasına dayandırılabilir.

4.4 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Metal Adsorpsiyon Davranışları

Hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasiteleri, hidrojellerin Cr (VI) iyonu tutma kabiliyetlerinin UV/Vis ile incelenmesiyle belirlendi. Şekil 4.11, adsorpsiyon test sonuçlarını göstermektedir. Sulu çözeltilerde pH değerine bağlı olarak Cr (VI) anyonu, H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ gibi değişik değişik kromat anyonları şeklinde bulunur [93]. pH 2 ve 6 aralığında genellikle $HCrO_4^-$ formundadır. Çözelti, 6'dan daha yüksek pH değerlerine sahip olduğunda CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ anyonları baskın hale gelir. pH değeri 7,5 değerinin üzerine çıktığında sulu çözelti sadece CrO_4^{2-} anyonu içerir [6]. Buna karşılık, pH 6,2'den düşük durumlarda kitosan molekülü, üzerindeki protonlanmış amin gruplarından ($-NH_2$) kaynaklı pozitif yüke sahiptir ve bu durum NH_3^+ gruplarının kromat anyonlarının etkileşimi ile sonuçlanır [94].



Şekil 4.11 : Saf kitosan ve nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasiteleri

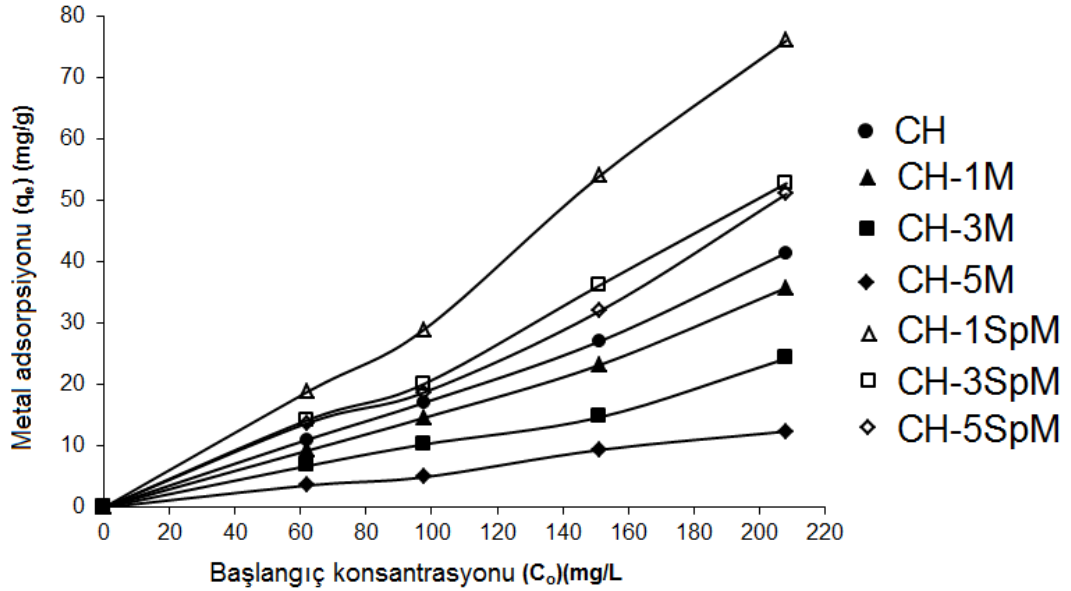
Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, saf kitosan hidrojel 50 ppm metal iyon çözeltisinde gram başına 11.05 mg Cr (VI) iyonu adsorplamıştır. NaMMT içeren kompozit hidrojellerin her dolgulama derecesinde, saf CH hidrojeline göre daha düşük adsorpsiyon değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. Bu durum, bu hidrojellerin yüksek miktardaki negatif yüke sahip MMT silikat tabaka yüzeylerinin, CH moleküllerinin aktif haldeki protonlanmış amin gruplarını bloklanmasına bağlanabilir. Ayrıca, negatif yüklü MMT yüzeylerinin kromat anyonlarını itmesi de düşük adsorpsiyona neden olabilir. CH-M hidrojellerinin kromat anyonlarını adsorplaması, içerdikleri siloksan (Si-O-Si) grupları ile kromat anyonları arasındaki iyon-dipol etkileşimine dayandırılabilir. Diğer yandan CH-1M hidrojeli, NaMMT dolgulu kompozit hidrojeller arasında en fazla adsorpsiyon performansına sahip hidrojelidir ve adsorpladığı 9.27 mg Cr (VI) değeri ile saf CH hidrojeline en yakın CH-M hidrojelidir. CH-1M ile elde edilen göreceli daha yüksek adsorplama değeri, az miktardaki dolgulama ile elde edilen göreceli daha çok sayıda gözenekli ve daha az sayıda kapalı hücreden oluşan morfolojisi (Şekil 4.6a) ile de ilişkilendirilebilir.

Diğer yandan, Sp-MMT içeren kitosan kompozit hidrojellerin hepsi, saf CH ve CH-M hidrojellerine kıyasla daha yüksek adsorpsiyon performansı sergilemişlerdir. CH-1SpM hidrojeline ait elde edilen en yüksek adsorpsiyon değeri (50 ppm çözeltide 18.85 mg g^{-1}), kromat iyonlarının; spirulinaya ait hidroksil, karboksilik, fosfat, amin, amid ve sülfat grupları ile etkileşimine [13] ve en yüksek şişme davranışı sergilemesine (Şekil 4.10) bağlanabilir. Ayrıca adsorpsiyon değerindeki bu iyileşme çalışmamızdaki metal adsorpsiyon koşullarında (pH 5.5-6.0) spirulina molekülünde bulunan protonlanmış amin gruplarından da kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçla, CH-1SpM kompozit hidrojelinin adsorpsiyon kapasitesinin, saf CH hidrojeli ve CH-M hidrojellerine göre % 175 den daha fazla olduğu bulunmuştur. CH-3SpM ve CH-5SpM kompozit hidrojellerinin için ise, daha düşük adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç, bu hidrojellerin daha düşük suda şişme performansı sergilemelerine (Şekil 4.10) bağlanabileceği gibi, daha küçük ve az sayıda açık gözenekli ve muhtemelen homojen olmayan dolgu dağılımı kaynaklı kapalı gözenekli bir heterojen morfolojik yapı sunmalarına (Şekil 4.7b-c) dayandırılabilir.

Hidrojellerin adsorpsiyon izotermeleri ayrıca Freundlich adsorpsiyon modeliyle incelendi. Bu model, temel olarak heterojen yüzey adsorpsiyonunun belirlenmesinde kullanılmaktadır [95]. Adsorpsiyon deneyleri için dört farklı konsantrasyonda krom

(VI) çözeltisi (50, 100, 150 ve 200 mg L⁻¹) kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg g⁻¹) belirlendi. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 'nin başlangıç konsantrasyonuna karşı çizilen grafik Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'den görülebileceği gibi başlangıç metal iyon konsantrasyonu arttıkça Cr (VI) adsorpsiyon değeri artmaktadır. Saf CH hidrojel en düşük konsantrasyonda (50 mg L⁻¹) 11.05 mg g⁻¹ adsorpsiyon değeri sergilerken, 200 mg L⁻¹ çözelti konsantrasyonunda bu değer 41.51 mg g⁻¹ 'a kadar artmıştır. Bu davranış bütün kompozit hidrojellerde gözlenmiş olup, metal adsorpsiyon değerlerinin, artan başlangıç metal iyon konsantrasyonuyla arttığı bulunmuştur (Şekil 4.12).

CH-SpM hidrojelleri, bütün metal iyon konsantrasyonlarında, saf CH ve CH-M hidrojellerinden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. CH-1SpM hidrojelinin, en yüksek ve en düşük metal iyon konsantrasyonlarında sırasıyla gram başına 18.85 ve 76.08 mg Cr (VI) adsorpladığından, maksimum adsorpsiyon değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, CH-1SpM kompozit hidrojelinin adsorpsiyon kapasitesinin 200 mg L⁻¹ metal iyon konsantrasyonunda saf CH ve CH-1M hidrojellerinden sırasıyla %83 ve %112 daha yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.12 : Kitosan nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki metal konsantrasyonunun etkisi.

Literatürde, 1 gram Spirulina ve 1 gram MMT adsorbanlarının, 2000 ppm ve 500 ppm kromat çözeltisinde sırasıyla, 48 mg [82] ve 3.61 mg [86] Cr(VI) adsorpladığı rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında hazırlanan CH-1SpM hidrojelinin 50 ppm ve

200 ppm kromat çözeltisinde sırasıyla 18.85 mg ve 76.08 mg Cr(VI) adsorplaması kayda değer bir sonuçtur. Bu sonuçlardan, Sp'nin ve MMT'nin adsorban olarak kullanıldıklarında, ağırlıklarının sırasıyla sadece % 4.80 ve % 0.36'sı kadar Cr(VI) adsorpladıkları, ancak CH-1SpM hidrojelindeki Sp'nin ağırlığı esas alındığında, 50 ppm çözelti için bu değer % 3800, 200 ppm çözelti için ise % 150 000 değerine ulaştığı görülmüştür. Oldukça etkin bir adsorban olan CH-1SpM kompozit hidrojelini ile bu projede, sudan ağır metal uzaklaştırmada yeni bir biyoteknolojik yaklaşım sunulmuştur.

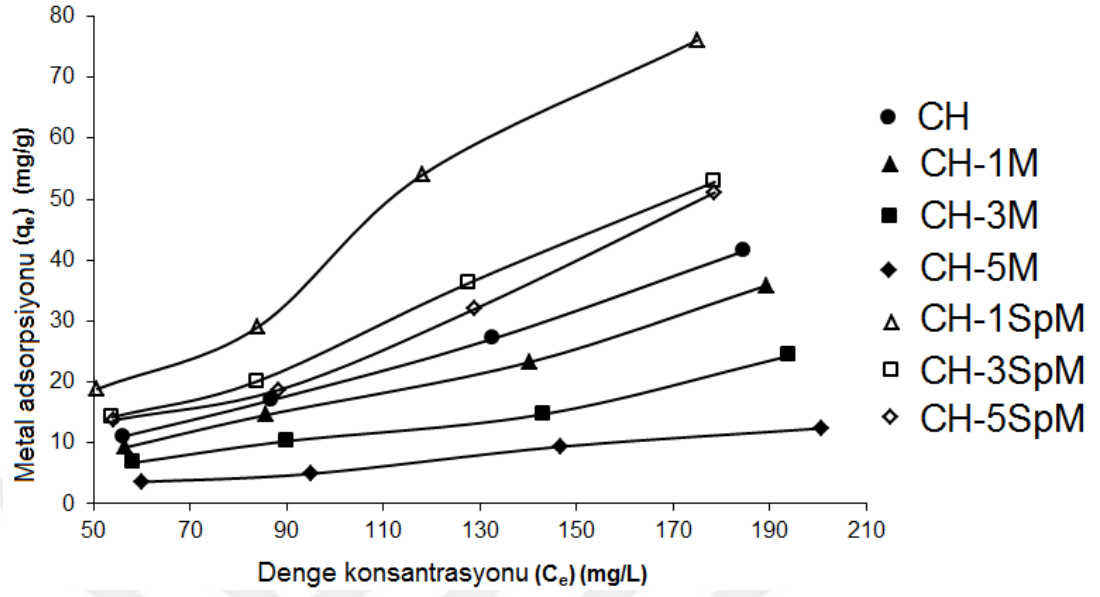
Diğer önemli bir avantaj ise Sp biyosorbentinin immobilize olduğu MMT içeren biyopolimer kompozit hidrojelini, geleneksel santrifüj işlemlerine gerek duymaksızın çözeltiden yığın şeklinde kolaylıkla ayrılabilmesidir.

Çalışmada ayrıca adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan dengedeki Cr (VI) iyon konsantrasyonu denge Cr (VI) iyon konsantrasyonları (C_e , mg L^{-1}) hesaplanıp, q_e - C_e ve $\log q_e - \log C_e$ eğrileri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Çizelge 4.2'de C_e ve q_e değerleri kullanılarak hesaplanan hidrojellere ait adsorpsiyon kapasitesi (k), adsorpsiyon şiddeti (n) ve adsorpsiyon sabiti olarak korelasyon katsayısı (r^2) verilmektedir. Saf CH hidrojeliniyle karşılaştırıldığında, CH-M hidrojelleri daha düşük k değerlerine sahipken, bütün CH-SpM kompozit hidrojelleri daha yüksek k değerleri sergilemiştir

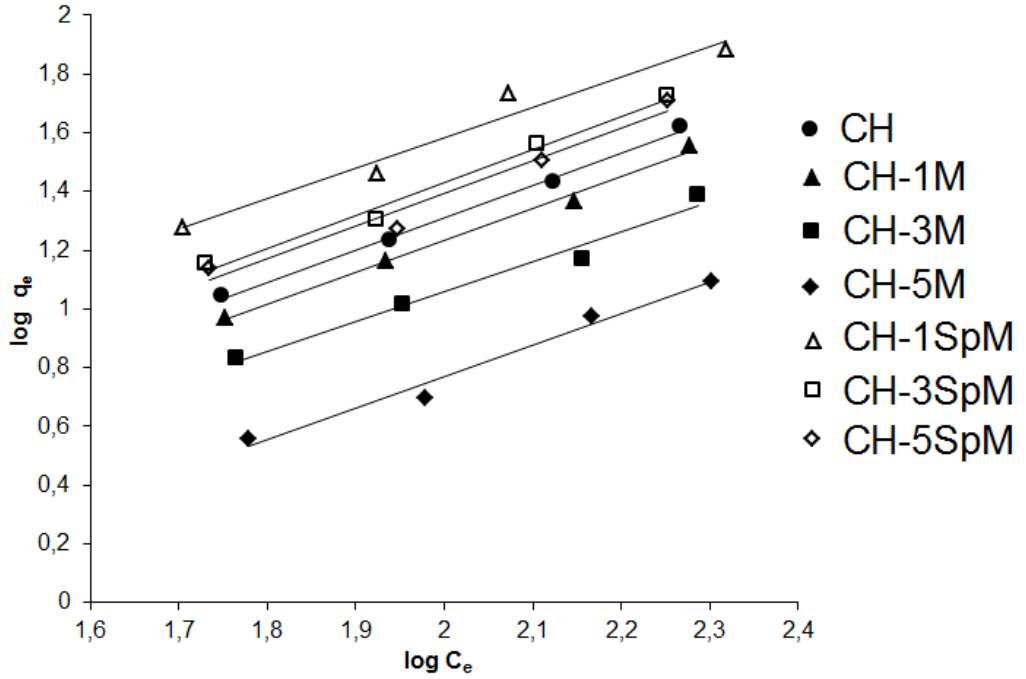
Freundlich adsorpsiyon modeline göre Cr (VI) için en iyi adsorban olan CH-1SpM hidrojelinde en yüksek k değeri (0,33) elde edilmiştir. Bu sonuç, Sp biyosorbentinin fonksiyonlu gruplarının varlığı yanında daha yüksek bir şişme davranışı (Şekil 4.10). sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, aynı hidrojelini adsorpsiyon davranışının zamana karşı olan verileri bu sonucu doğrulamıştır (Şekil 4.11). Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, daha yüksek Sp-MMT dolgulama dercelerinde, k değeri azalmıştır. Bunun nedeni, onların daha düşük şişme oranı değerleri (Şekil 4.10) ile açıklanabilir. Ancak bu hidrojellerindeki daha düşük k değerleri, saf CH hidrojelini k değerinden daha yüksektir.

Diğer taraftan, NaMMT içeren kompozit hidrojellerden CH-1M hidrojelini k değeri saf CH hidrojeliniye yakın olsa da, daha yüksek miktardaki yüklemelerde değeri azalmaktadır. CH-5M ile elde edilen en düşük k değeri daha önce de bahsedildiği gibi hidrojelini daha az sayıda küçük açık gözenek ve kapalı gözenek içeren heterojen

morfolojisinden (Şekil 4.6c) kaynaklanıyor olabilir ve bu hidrojinin adsorpsiyon kapasitesi/zaman verileriyle de uyumludur (Şekil 4.11).



Şekil 4.13 : Kitosan nanokompozit hidrojinlerin metal adsorpsiyon denge izotermi.



Şekil 4.14 : Kitosan hidrojinlerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermi.

Çizelge 4.2 : Hidrojellerin Cr (VI) adsorpsiyonunun Freundlich sabitleri.

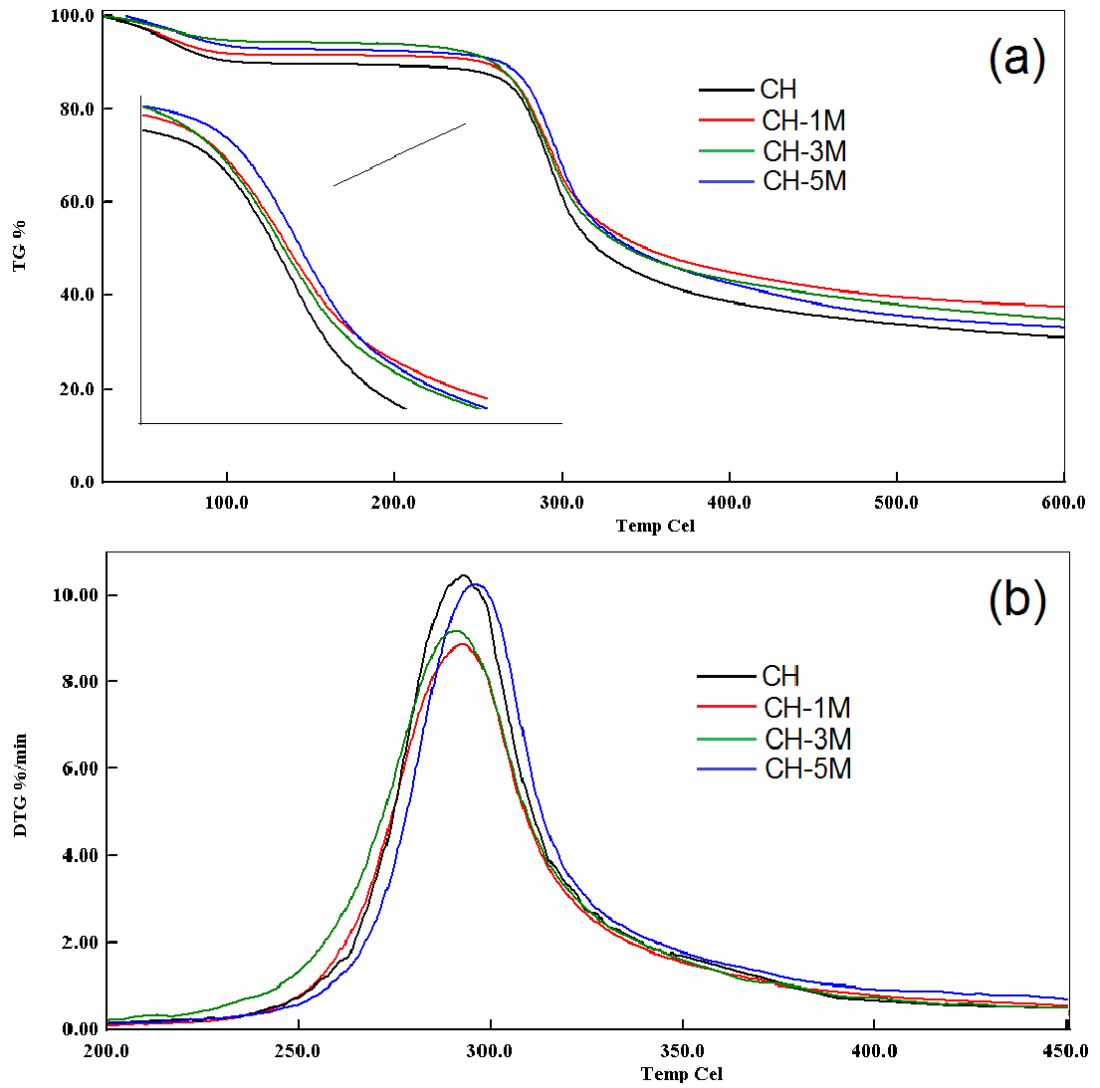
Hidrojel	k	1/n	r ²	Hidrojel	k	1/n	r ²
CH	0.12±0.004	1.103	0.996	CH-1SpM	0.33±0.042	1.032	0.962
CH-1M	0.11±0.004	1.090	0.994	CH-3SpM	0.15±0.010	1.121	0.986
CH-3M	0.10±0.008	1.016	0.977	CH-5SpM	0.15±0.015	1.111	0.964
CH-5M	0.04±0.033	1.071	0.979				

Bu sonuçlara dayanarak şu söylenebilir ki, spirulina biyokütlesi, doğal bir kil olan MMT ve CH biyopolimerin kombinasyonu, adsorpsiyon için yeni bir biyo-teknolojik yaklaşım sunmaktadır. Bunun ötesinde, optimum kompozisyonlarda, bu “üçü bir arada” (3-in-1) adsorban sistemi metallerin uzaklaştırılmasını suyu kirletmeden gerçekleştirebilir. CH-SpM hidrojellerinin yüksek adsorpsiyon değerlerine sahip olmaları büyük olasılıkla MMT dolgu yüzeyinde/tabakalar arasında bulunan immobilize Sp biyokütlenin (biyosorbentin) varlığından kaynaklanmaktadır. CH polimer matrisi ile spirulinanın polisakkarit zincirleri arasındaki maksimize olmuş etkileşimler ko-ağyapısı (co-network) üretmektedir ve bu durum geniş yüzey alanıyla sonuçlanmaktadır. Kitosan matrisle etkileşen Spirulinan’ın açık bir ağimsı formda olması ve su ve kromat anyonları ile olan maksimum etkileşimi de yüksek adsorpsiyona katkıda bulunmaktadır. Dolayısıyla, NaMMT yüklenmiş hidrojeller ve saf CH hidrojelle karşılaştırıldığında, CH-SpM hidrojellerinde spirulinanın bütün fonksiyonelli grupları ve MMT dolgusu, kromat anyonlarının adsorpsiyonu için uygun hale gelmektedir. CH-1SpM hidrojelinde, polimer matris ağ yapısı içinde Sp-MMT dolgusunun muhtemelen daha homojen dağılımının ilave ağ yapısı oluşturarak hidrojelin yüzey alanını genişlettiği ve böylece Spirulina ve MMT kilinin tüm fonksiyonel gruplarının, metal veya su adsorpsiyonu için daha fazla bağlanma noktaları oluşturduğu ve böylece tek başına MMT veya Spirulina kullanımına göre, böylesi kompozit bir hidrojelin kullanımının daha avantajlı olduğu söylenebilir.

4.5 Kitosan Nanokompozit Hidrojellerin Isıl Özellikleri

Saf kitosan ve kitosan kompozit hidrojellerin ısıl kararlılıkları, termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırıldı. TGA sonuçları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmiştir. Şekil 4.15a ve Şekil 4.16a’da görüldüğü gibi bütün CH kompozit hidrojeller saf CH ile karşılaştırıldığında daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı, %50 ağırlığın

kaybedildiği sıcaklık ve kül miktarı sergilemektedir. Bu gelişme NaMMT/SpMMT nanodolguları ile CH matris arasındaki yüksek etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Saf hidrojele ait T_{d10} sıcaklığı (ağırlığının % 10'unu kaybettiği sıcaklık) $101,30^{\circ}\text{C}$ ve T_{d50} (ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) $319,80^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu değer %1 Sp-MMT dolgulamada $270,30^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bütün kompozit hidrojel arasında, CH-1M kompoziti ise en yüksek T_{d50} bozunma sıcaklığı ($349,70^{\circ}\text{C}$) ve kül miktarını (%36,90) sergilemiştir. Ancak bu hidrojel ağırlığının %10'unu çok daha düşük bir sıcaklıkta ($249,00^{\circ}\text{C}$) kaybettiği için, CH-1SpM hidrojinin (T_{d50} , $336,2^{\circ}\text{C}$) daha yüksek kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15 : Saf CH ve CH-M hidrojellerin TGA termogramları (a) ve türevsel TGA termogramları (b).

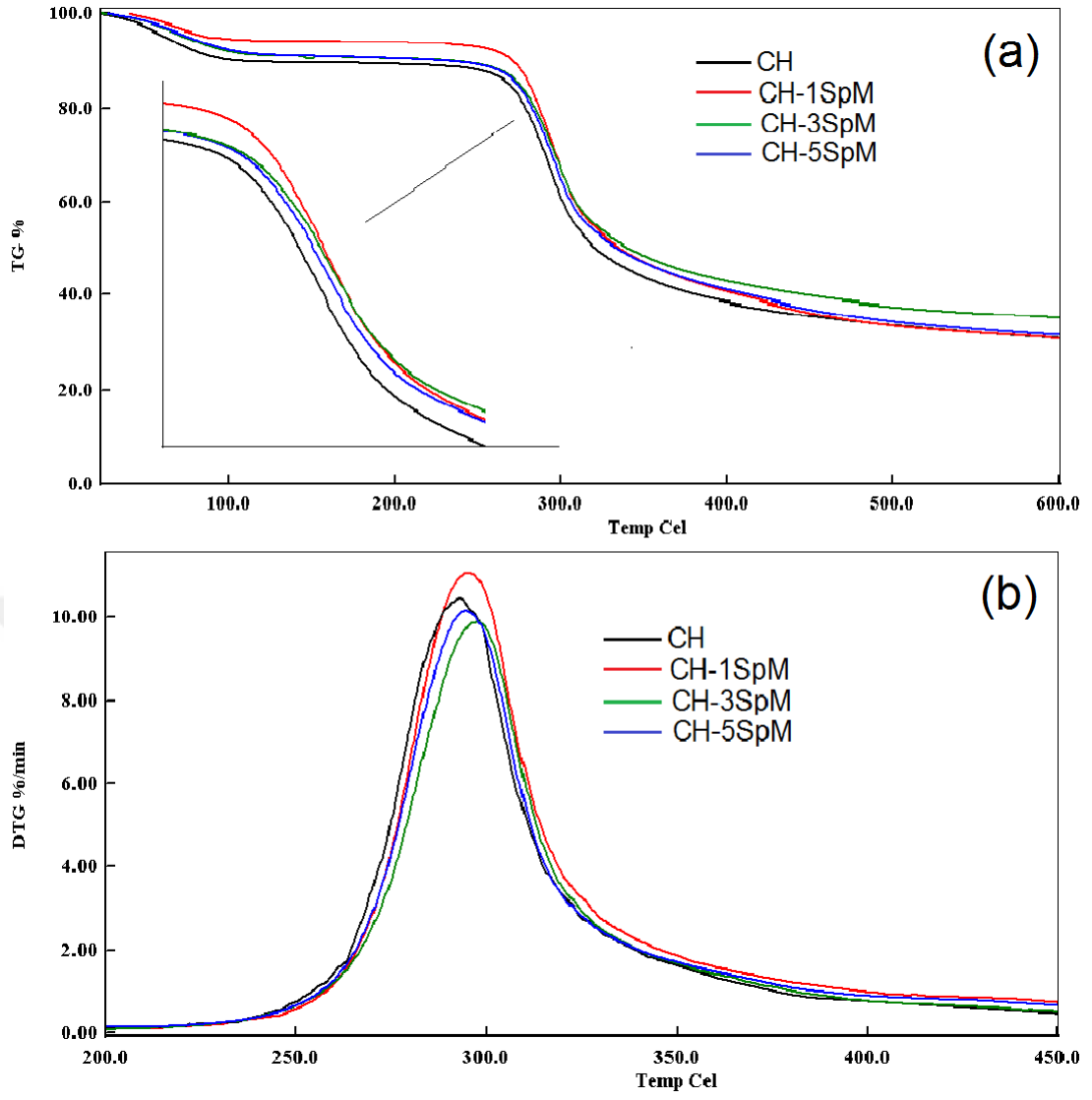
Hidrojellere ait türevsel termogramlar (DTG) ise Şekil 4.15b ve Şekil 4.16b'de verilmiştir. Saf CH hidrojele için maksimum bozunma sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki

bozunma hızı sırasıyla, 293,10 °C ve dakikada % 10,44 olarak bulunmuştur. Maksimum kütle kaybının olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerinin Sp-MMT dolgulu bütün kompozit hidrojelinde, saf CH hidrojeline ve CH-M hidrojeline kıyasla yükseldiği görülmektedir.

CH-1M ve CH-3M hidrojelere ait bozunma hızları, saf hidrojele göre daha düşük olmasının yanında bu hidrojellerin pik maksimum sıcaklıkları yine saf hidrojele göre daha düşük bulunmuştur. Diğer taraftan maksimum degradasyon sıcaklığı (297,60 °C) ve bu sıcaklıktaki saf hidrojele göre daha düşük olan degradasyon hızı (9.87 % / dakika), CH-3SpM kompoziti için bulunmuştur. Bu açıdan bakıldığında, CH-3SpM hidrojelini yüksek ısı kararlılığına sahip olan kompozisyon olarak görünse de, ağırlığının %10'unu, çok düşük bir sıcaklıkta (227.3 °C) kaybetmiştir.

Bu sonuçlar karşılaştırıldığında, 270,30 °C gibi bir bozunma başlangıç sıcaklığı ve göreceli yüksek bir maksimum bozunma sıcaklığı (maksimum degradasyonun olduğu sıcaklık) (295.3 °C) ile CH-1SpM hidrojelini daha yüksek bir ısı kararlılık sergiliyor görünmektedir.

Isı kararlılıktaki bu iyileşme, MMT dolgusunun yüzey/kenar ve dolgu tabakaları arasında bulunan Sp ile CH matris arasındaki etkileşimi nedeniyle, polimer zincirlerinin molekül hareketleri kısıtlanmasından ve bu nedenle bozunma sonucu oluşan ürünlerin salınımının engellemesinden kaynaklandığı muhtemeldir [96].



Şekil 4.16 : Saf CH ve CH-SpM hidrojenlerin TGA termogramları (a) ve türevsel TGA termogramları (b).



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüzeyinde Spirulina biyosorbenti immobilize edilmiş doğal MMT tabakasal silikat dolgulara sahip yeni bir üçü bir arada (3-in-1) üçlü kompozit adsorbanlar sunulmuştur. Morfoloji, X-ışını difraksiyon ve ısı gravimetrik analiz çalışmaları spirulina biyosorbanının MMT yüzeyine başarılı bir şekilde immobilize olduğunu doğrulamıştır. Spirulina, açık gözenek morfolojisinin oluşumunu sağlayarak saf kitosanın su adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Saf kitosan sadece %2473 oranında şişerken, MMT ve Sp yüklenmiş hidrojelde bu değer %3797 değerine yükselmektedir. Ağırlıkça % 1 Sp-MMT içeren CH-1SpM kompozit hidrojinin adsorpsiyon kapasitesinin, 50 ppm çözelti için, saf CH hidrojel ve CH-M hidrojelere göre % 175 den daha fazla olduğu saptanmıştır. Ayrıca aynı hidrojin adsorpsiyon kapasitesinin 200 mg L-1 metal iyon konsantrasyonunda saf CH ve CH-1M hidrojellerinden sırasıyla %83 ve %112 daha yüksek olduğu bulunmuştur. CH-1SpM hidrojelindeki Sp'nin ağırlığı esas alındığında, 50 ppm çözelti için bu ağırlığın % 3800ü, 200 ppm çözelti için ise % 150 000ni değerinde adsorplama gerçekleştiği söylenebilir. Bu değerler, Sp'nin ve MMT'nin tek başlarına adsorban olarak kullanıldıklarında adsorpladıkları Cr (VI) (ağırlıklarının sırasıyla sadece % 4.80 ve % 0.36'sı kadar) değerlerinden karşılaştırılamayacak kadar yüksektir.

Diğer önemli bir avantaj ise Sp biyosorbentinin immobilize olduğu MMT içeren biyopolimer kompozit hidrojin, Sp veya MMT gibi toz formdaki adsorbanlar kullanıldığında karşılaşılan geleneksel santrifüj işlemlerine gerek duymaksızın çözülden yığın şeklinde kolaylıkla ayrılabilmesidir.



KAYNAKLAR

- [1] Wang, J., Zhang, X., Zhang, B., Zhao, Y., Zhai, R., Liu, J., Chen, R., 2010: Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination*, 259, 22–28.
- [2] Ewan, K. B. R., Pamphlett, R., 1996: Increased inorganic mercury in spinal motor-neurons following chelating-agents, *Neurotoxicology*, 17, 343-349.
- [3] Uslu O., Türkman A., 1987: Su kirliliği ve kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara, 1-18.
- [4] Siloniz M.I., Balsalobre L., Alsa C., Valderrama, M.J., Peinado, J.M., 2002: Feasibility of copper uptake by the yeast *Pichia guilliermondii* isolated from sewage sludge, *Research in Microbiology*, 153, 173-180 .
- [5] Senthilkumaar, S., Bharathi, S., Nithyanandhi, D., Subburam, V., 2000: Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 75, 163-165.
- [6] Yusof, A. M., Malek, N. A., 2009: Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1019–1024.
- [7] Sudha, B. R., Emilia, T. A., 2001: Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology*, 79, 73-81.
- [8] Volevsky, B., 1994: Advances in biosorption of metals-selection of biomass types, *FEMS Microbiol. Rev.*, 14, 291-302.
- [9] Yang, R. T., 2003: *Adsorbents, Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [10] Prigione, V., Zerlottin, M., Refosco, D., Tigini, V., Anastasi, A., Varese, G. C., 2009: Chromium removal from a real tanning effluent by autochthonous and allochthonous fungi, *Bioresource Technology*, 100, 2770–2776.
- [11] Gupta, V. K., Rastogi, A., 2009: Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 396–402.
- [12] Maryuk, O., Pikus, S., Olszewska, E., Majdan, M., Skrzypek, H., Zieba, E., 2005: Benzyltrimethylammonium bentonite in chromates adsorption, *Materials Letters*, 59, 2015–2017.
- [13] Aydınoğlu, D., Akgül, Ö., Bayram, V., Şen, S., 2014: Polymer Nanocomposite Hydrogels with Improved Metal Adsorption Capacity and Swelling Behavior: Influence of *Spirulina* Immobilization onto Montmorillonite Clay, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 1706–1722.

- [14] **Chojnacka, K.; Chojnacki, A.; Gorecka, H.**, 2005: *Chemosphere*, 59, 75.
- [15] **Rangsayatorn, N.; Pokethitiyook, P.; Upatham, E. S.; Lanza, G. R.**, 2004: *Environ. Int.*, 30, 57.
- [16] **Murugesan, A. G.; Maheswari, S.; Bagirath, G.**, 2008: *Int. J Environ. Res.*, 2, 307.
- [17] **Zhi-Yong, L.; Si-Yuan, G.; Lin, L.**, 2006: *J. Food. Eng.*, 75, 129.
- [18] **Vannela, R.; Verma, S.**, 2006: *Biothechnol. Prog.*, 22, 1282.
- [19] **Matsumoto, A., Yoshida, R., Kataoka, K.**, 2004: Glucose-responsive polymer gel bearing phenylborate derivative as a glucose-sensing moiety operating at the physiological pH., *Biomacromolecules*, 5, 1038-1045.
- [20] **Stayton, P. S., Shimoboji, T., Long, C., Chilkoti, A., Chen, G. H., Harris, J. M., Hoffman, A. S.**, 1995: Control of protein-ligand recognition using a stimuli-responsive polymer, *Nature*, 378, 472-474.
- [21] **Orakdogan, N.; Okay, O.**, 2006: *Polymer* , 47, 561.
- [22] **Byrne, M. E.; Park, K.; Peppas, N. A.**, 2002: *Adv. Drug. Deliver. Rev.*; 54, 149.
- [23] **Kasgoz, H.; Kasgoz, A.; Sahin, U.; Temelli, T. Y.; Bayat, C.**, 2006: *Polym-Plast. Technol.*, 45, 117.
- [24] **Cavus, S.; Gurdag, G.**, 2008: *Polym Advan Technol.*, 19,1209.
- [25] **Cavus, S.; Gurdag, G.; Sozgen, K.; Gurkaynak, M. A.**, 2009: *Polym. Advan. Technol.* , 20, 165.
- [26] **Zhao, L.; Mitomo, H.**, 2008: *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1388.
- [27] **Kumar, M.; Tripathi, B.P.; Shahi, V.K.**, 2009: *J. Hazard. Mater.*, 172, 1041.
- [28] **Akkaya MC, Emik S, Güçlü G., İyim TB, Özgümüş S.**, 2009: Removal of basic dyes from aqueous solutions by crosslinked acrylic acid/acrylamino propane sulfonic acid hydrogels. *J Appl Polym Sci* 144 (2): 1150-1159
- [29] **Nguyen TK, West JL.**, 2002: Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 23(22): 4307-4314.
- [30] **Aly A.S.**, 1998: Self-dissolving chitosan.I. Preparation and characterization and evaluation for drug delivery system. *Angew Macromolecular Chemistry*.259, 33-38.
- [31] **Rosiak, J.M. and Yoshii, F., N.**, 1999: "Hydrogels and Their Medical Applications", *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, Vol.151, pp. 56-64.
- [32] **Gulrez, S.K.H., Al-Asaf, S. and Philips, G.**, 2011: *Hydrogels: Methods of preparation, Characterization and Applications*, *Progress in Molecular*

and Environmental Bioengineering-from analysis and Modelling to Technology Applications, Chapter 5, pp. 118-119.

- [33] **Hassan, C.M. and Peppas, N.A.**, 2000: "Structure and Applications of poly(vinylalcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freeze/ Thawing Methods", *Advance in Polymer Science*, Vol.153, pp. 37-65.
- [34] **Ottenbrite, R. M. P., Kinam; Okano, Teruo Ed.**, 2010: *Biomedical Applications of Hydrogel Handbooks*; Springer.
- [35] **Aydinoğlu, D., Şen, S., Helvacioğlu, E., Nugay, T., Nugay, N.**, 2013: Tuning of Heavy Metal Removal Efficiency from Water via Micro Algae/Hydrogel Composites, *E-polymers*, 16, 1-17
- [36] **Şahan, A.**, 2007: *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*, Çukurova Üni., Yüksek Lisans Tezi, sf.22- 25.
- [37] **Ajayan, P., Schadler, L. and Braun, P.**, 2003: "Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: Weinheim, Vol. 2, pp. 77-153.
- [38] **Alexandre, M. and Dubois, P.**, 2000: "Polymer – Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and uses of New Class of Materials", *Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp.1-63.
- [39] **Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1990: *Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, 45-50.
- [40] **Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman J.**, 1992: *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, ISBN-10: 0582300940, Prentice Hall; 2 edition, New York. Pp:357
- [41] **Hoffman, U., Endell, K. and Wilm, D.**, 1993: "Kristallstruktur and Quelling Von Montmorillonite", *Z. Krist.*, Vol.86, pp.340-348.
- [42] **Legaly, G.**, 1986: "Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds", *Solid State Ionics*, Vol. 22, pp.43-51.
- [43] **Kormmann, X.**, 2000: "Synthesis and Characterization of Termoset – Clay Nanocomposites", Division of Polymer Engineering Lulea University of Technology Lulea Sweden, <http://atmsp.whut.edu.cn/resource.pdf/3802.pdf>.
- [44] **Dean, K.M., Bateman, S.A., and Simons, R.**, 2007: " A Comparative Study of UV Active Silane - grafted and Ion-exchanged Organo - clay for Application in Photocurable Urethane acrylate nano- and Micro-composites " *Polymer*, Vol. 48, pp. 2231- 2240.
- [45] **Zhi-Yong, L.; Si-Yuan, G.; Lin, L.**, 2006: *J. Food. Eng.*, 75, 129.
- [46] **Vannela, R.; Verma, S.**, 2006: *Biotechnol. Prog.*, 22, 1282.
- [47] **Liu, P., Zhang, L.**, 2007: *Separation and Purification Technology*, 58, 32.
- [48] **Abollino O.; Aceto M.; Malandrino, M.; Sarzanini C.; Mentasti. E.**, 2003: *Water Res.* 37, 1619.

- [49] **Takahashi, Y., Imai, H.**, 1983: *Soil Science and Plant Nutrition*, 29; 2, 111-122.
- [50] **Lan T., Kaviratna, P.D., and Pinnavaia, T.J.**, 1995: “ Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites”, *Chem. Mater.*, Vol.7, pp. 2144-215 .
- [51] **Wang, Z., and Pinnavaia, T.J., Lan T.**, 1998: “ Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane ”, *Chem. Mater.*, Vol.10, pp. 3769-3771 .
- [52] **Zilg, C., Thomann, R., Mulhaupt, R., and Finter, J.**, 1999: “ Polyurethane Nanocomposites Containing Laminated Anisotropic Nanoparticles Derived from Organophilic Layered Silicates ”, *Adv. Mater.*, Vol.11, pp. 49-51 .
- [53] **Ke, Y., Long, C., and Qi, Z.**, 1999: “ Crystallization, Properties and Crystal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites”, *J. Appl. Polymer. Sci.*, Vol.71, pp. 1139-1146 .
- [54] **Vaia, K., Usuki A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O.**, 1993: “Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates ”, *Chem. Mater.*, Vol.5, pp. 1694-1696
- [55] **Liu, L., Qi, Z., and Zhu, X.**, 1999: “ Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, pp. 1133-1138
- [56] **Vaia, R.A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., and Giannelis, E. P.**, 1996: “ Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites”, *Chem. Mater.*, Vol. 8, pp. 2628-2635
- [57] **Laftah, W. A., Hashim, S., Ibrahim, A. N.**, 2011: “Polymer hydrogels: A review”, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50, 1475–1486.
- [58] **Kundakçı, S., Ögüt, H. G., Üzüm, Ö. B., Karadağ, E.**, 2011: “Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylene succinic acid hydrogels and semi-IPN’s with PEG”, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50, 947–956.
- [59] **Khor, E.**, 2001: *Chitin: Fullfilling a Biomaterials Promise*. (1st Edition) Oxford: Elsevier Science.
- [60] **DiMartino, A., Sittinger, M., Risbud, M. V.**, 2005: Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering, *Biometarials*, 26, 5983-90.
- [61] **David R Rohindra Ashveen V Nand, Jagjit R Khurma**, 2004: Swelling Properties of Chitosan Hydrogels, *The South Pacific Journal of Natural Science* 22(1)32-35.
- [62] **Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., Chiellini, E.**, 2011: Chitosan - a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications, *Progr Polym Sci.*, 36, 981-1014.

- [63] **DiMartino, A., Sittinger, M., Risbud, M. V.**, 2005: Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering, *Biometaterials*, 26, 5983-90.
- [64] **Hoffman, A. S.**, 2002: Hydrogels for biomedical applications, *Adv Drug Deliv Rev.*, 54, 3-12.
- [65] **Wang, W., Du, Y., Luo, J., Lin, B., Kennedy, J. F.**, 2007. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behaviour, *Carbohydr Polym*, 69, 41-9.
- [66] **Wang, M.**, 2003: Developing bioactive composite materials for tissue replacement, *Biomaterials*, 24, 2133-51.
- [67] **Kithva, P., Gmdahl, L., Martin, D., Trau, M.**, 2010: *J. Mater. Chem.*, 20, 381-389.
- [68] **Lavorgna, M., Piscitelli, P., Buonocore, G. G.**, 2010: Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films, *Carbohydr Polym.*, 82, 291-8.
- [69] **Tang, C., Xiang, I., Su, J., Wang, K., Yang, C., Zhang, Q., Fu, Q.**, 2008: Largely improved tensile properties of chitosan film via unique synergistic reinforcing effect of carbon nanotube and clay, *J Phys Chem B*, 112, 3876-81.
- [70] **Diaz-Visurraga, J., Melendrez, M. F., Garcia. A., Paulraj, M., Cardenas, G.**, 2010: Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications, *J Appl Polym Sci.*, 116, 3503-15.
- [71] **Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S., Tao, X. M.**, 2010: Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2, 1707-13.
- [72] **Kovacevic, Z. F., Sipos, L., Briksi, F.**, 2000: Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solutions, *Food tech. Biotech.*, 38, 211–216.
- [73] **Nasernejad, B., Zadeh, E. T., Pour, B. B., Bygi, M. E., Zamani A.**, 2005: Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochem.*, 40, 1319-1322.
- [74] **Kadukova, J., Vircikova E.**, 2005: Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption, *Environmental International*, 31, 227-232.
- [75] **Göksungur Y., Üren S., Guvenc U.**, 2003: Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Bakers Yeast Biomass, *Turk. J. Biol*, 27, 23-29.
- [76] **Breierova, E., Vajczikova, I., Sasinkova, V., Stratilova, E, Fisera, M., Gregor, T., Sajbidor J.**, 2002: Biosorption of cadmium ions by different yeast species, *Z. Naturforsch.*, 57, 634-639.
- [77] **Al-Qunaibit, M., Khalil M., Al-Wassil A.**, 2005: The effect of solvents on metal ion adsorption by the alga *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere*, 60, 412-418.

- [78] **Wilde, E. W., Benemann J. R.**, 1993: Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae, *Biotechnology Advances*, 11, 781-812.
- [79] **Dönmez, G. Ç., Aksu Z., Öztürk A., Kutsal T.**, 1999: A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, *Process Biochemistry*, 34, 885-892.
- [80] **Arunakumara, K. K. I. U., Zhang, X., Xiaojin, S.**, 2008: Bioaccumulation of Pb^{2+} and its effects on growth, morphology and pigment contents of spirulina (*Arthrospira*) platensis, *J. Ocean Univ. Chin.*, 7, 397-403.
- [81] **Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H.**, 2005: Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, 59, 75-84.
- [82] **Doshi, H.; Ray, A.; Kothari, I. L.**, 2007: Bioremediation Potential of Live and Dead *Spirulina*: Spectroscopic, Kinetics and SEM Studies, *Biotechnol. Bioeng.*, 96, 1051-1063.
- [83] **Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E. S., Lanza, G. R.**, 2004: Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, *Environ. Int.*, 30, 57-63.
- [84] **Murugesan, A. G., Maheswari, S., Bagirath, G.**, 2008: Biosorption of Cadmium by Live and Immobilized Cells of *Spirulina Platensis*, *Int. J. Environ. Res.*, 2, 307-312.
- [85] **Vannela, R., Verma, S. K.**, 2006: Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} accumulation by cyanobacterium *spirulina platensis*, *Biothechnol. Prog.*, 22, 1282-1293.
- [86] **Akar, S.T., Yetimoglu, Y., Gedikbey, T.**, 2009: Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: Effect of activation and modification, *Desalination*, 244, 97-108.
- [87] **Tekay, E., Şen, S. Aydınoğlu, D., and Nugay, N.**, 2016: Biosorbent immobilized nanotube reinforced hydrogel carriers for heavy metal removal processes, *E-Polymers* 2016; 16(1): 15-24
- [88] **Lan T., Kaviratna, P.D., and Pinnavaia, T.J.**, 1995: “ Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites ”, *Chem. Mater.*, Vol.7, pp. 2144-215 .
- [89] **Aranaz I, Gutierrez MC, Ferrer ML, Monte FD.**, 2014: Preparation of Chitosan Nanocomposites with a Macroporous Structure by Unidirectional Freezing and Subsequent Freeze-Drying. *Mar Drugs* 12:5619-5642.
- [90] **Cho J, Heuzey MC, Begin A, Carreau PJ.**, 2005: Physical Gelation of Chitosan in the Presence of β -Glycerophosphate: The Effect of Temperature. *Biomacromolecules* 6:3267-3275.
- [91] **Chenite A, Chaput C, Wang D, Combes C, Buschmann MD, Hoemann CD, Leroux JC, Atkinson BL, Binette F, Selmani A.**, 2000: Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ. *Biomaterials* 21:2155-2161.

- [92] **Tu J, Cao Z, Jing Y, Fan C, Zhang C, Liao L, Liu L.**, 2013: Halloysite nanotube nanocomposite hydrogels with tunable mechanical properties and drug release behavior. *Compos Sci Technol.* 85:126-130.
- [93] **Jinhua W, Xiang Z, Bing Z, Yafei Z, Rui Z, Jindun L, Rongfeng C.**, 2010: Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes. *Desalination* 259:22–28.
- [94] **Vachoud L, Zydowicz N, Domard A.**, 1997: Formation and characterisation of a physical chitin gel. *Carbohydr Res.* 302:169-177.
- [95] **Theivarasu C, Mysamy S.**, 2010: Equilibrium and kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent. *Int J Eng Sci Technol.* 2(11):6284–6292.
- [96] **Leszczynska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR.**, 2007: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochim. Acta.* 453:75-96.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Seda BOZKURT
Doğum Yeri ve Tarihi: YALOVA 20/11/1986
Adres: Tavşanlı Beldesi Defne Sok.No:2/3
Altınova/YALOVA
E-Posta: seda.77@hotmail.com
Lisans: Ege Üniversitesi-Kimya Mühendisliği (2004-2010)
Mesleki Deneyim: Can Radyofarmasotik Ürünler A.Ş.(2011-2012)
Akkim Kimya San. veTic. A.Ş.(2012-halen)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- 1) Seda Bozkurt, Sinan Şen, “*Production of Chitosan Layered Silicate Nanocomposite Hydrogels and Investigation of Their Heavy Metal Adsorption Capacities*”, International Conference on Engineering and Natural Sciences, Skopje, Makedonya, Book of Abstracts, sayfa 168, 15-19 Mayıs 2015.