

**KİTOSAN YÜZEYİNE AĞIR METAL
ADSORPSİYONU**

Levent ÖZCAN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Ağustos-2002

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİTOSAN YÜZEYİNE AĞIR METAL ADSORPSİYONU

LEVENT ÖZCAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hayrettin TÜRK
2002, 54 sayfa

Bu çalışmada, önce ortalama 400000 molekül ağırlığına sahip kitosanın yapısal dayanıklılığını arttırmak için glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır daha sonra çaprazbağlı kitosanın yüzeyi Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sistamin ve 2-aminoetantiyol ligandları ile modifiye edilmiştir. Bu modifiye edilmiş çaprazbağlı kitosanın Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorplama davranışı çeşitli pH, sıcaklık ve farklı ligand derişimleri ile farklı destek miktarları için atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Böylece Pb(II) ve Cd(II) için modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin en uygun olduğu koşullar tespit edilmiş ve bu adsorbanın çeşitli koşullardaki adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Sistamin, 2-Aminoetantiyol, Ağır Metal, Adsorpsiyon

ABSTRACT**Master of Science Thesis****HEAVY METAL ADSORPTION ONTO THE SURFACE OF CHITOSAN****Levent Özcan****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc.Prof. Hayrettin TÜRK
2002, 54 pages**

In this study, firstly a chitosan with 400000 average molecular weight was cross-linked with glutaraldehyde to improve its material strength, then its surface was modified with cystamine or 2-aminoethanethiol ligand to increase its adsorption capacity towards Pb(II) and Cd(II) ions. In the adsorption studies, the dependence of lead and cadmium adsorptions onto these modified cross-linked chitosan was investigated by varying pH, temperature, initial ion concentration and amount of the adsorbent using atomic absorption spectrometer.

**Keywords: Chitosan, Cystamine, 2-Aminoethanethiol, Heavy metal,
Adsorption**

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması esnasında beni yönlendiren, benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım sorunlarda fikirleri ile bana yol gösteren, bana karşı her zaman anlayışla ve sabırla yaklaşan danışman hocam Sayın Doç.Dr. Hayrettin TÜRK'e teşekkür ederim.

Bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. D.Lale ZOR'a ve bu çalışma sırasında değerli görüş, öneri ve yardımlarını esirgemeyen ve tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Doç.Dr. Rıdvan SAY'a ve yine tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Yrd.Doç.Dr. Hüseyin BERBER'e teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışması esnasında bana her zaman yardımcı ve destek olan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görevli değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Yasemin Çimen'e, Arş.Gör. Turgay Tay'a, Arş. Gör. İlhami Çelik'e ve bana karşı her zaman anlayışlı ve sonsuz özverili olan sevgili aileme ve bana karşı sabrımı esirgemeyen eşime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Kitosan Hakkında Genel Bilgi | 1 |
| 1.2. Kitosanın Metal Uzaklaştırılmasında Kullanımı | 2 |
| 1.3. Kitosanın Çaprazbağlanması | 9 |
| 1.4. Kitosanın Modifikasyonu | 11 |
| 1.5. Cd ve Pb ile Kompleks Yapan Kükürtlü Ligandlar | 12 |
| 1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi | 15 |
| | |
| 2. DENEYSEL KISIM..... | 22 |
| 2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler | 22 |
| 2.2. Aletler ve Analizler | 22 |
| 2.3. Çaprazbağlı ve Karboksilat Grubu İçeren Kitosanın Hazırlanması | 22 |
| 2.3.1. Kitosanın Glutaraldehit ile Çaprazbağlanması ve EDTA ile Reaksiyonu | 22 |
| 2.3.2. Karboksil Gruplarının Na Tuzuna Çevrilmesi | 23 |
| 2.4. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol ve Sistamin Ligandlarının Bağlanması | 23 |
| 2.4.1. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol Bağlanması | 23 |
| 2.5. Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Bağlanmış Çaprazbağlı Kitosana Cd(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu | 24 |
| 2.5.1. Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.2. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi..... | 24 |
| 2.5.3. Metal İyonunun Başlangıç Derişiminin Etkisi | 24 |
| 2.5.4. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi | 25 |
| 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 26 |
| 3.1. Çaprazbağlı ve Karboksilat Grubu İçeren Kitosanın Hazırlanması..... | 27 |
| 3.1.1. Kitosanın Glutaraldehit ile Çaprazbağlanması ve EDTA ile Reaksiyonu | 27 |
| 3.1.2. Karboksilik Asit Gruplarının Na Tuzuna Çevrilmesi..... | 29 |
| 3.2. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol ve Sistamin Ligandlarının Bağlanması..... | 29 |
| 3.3. Yüzeyi Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya Cd(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu | 31 |
| 3.3.1. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya (KÇBE-SA) Cd(II) Adsorpsiyonu | 31 |
| 3.3.1.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi..... | 31 |
| 3.3.1.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi | 32 |
| 3.3.1.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi..... | 33 |
| 3.3.1.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi..... | 34 |
| 3.3.2. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya (KÇBE-SA) Pb(II) Adsorpsiyonu | 35 |
| 3.3.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi | 35 |
| 3.3.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi..... | 36 |
| 3.3.2.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi | 36 |
| 3.3.2.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi | 37 |
| 3.3.3. Yüzeyi 2-Aminoetantiyol ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya (KÇBE-AET) Cd(II) Adsorpsiyonu | 38 |
| 3.3.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi..... | 38 |
| 3.3.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi | 38 |
| 3.3.3.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi..... | 39 |
| 3.3.3.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi..... | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.4. Yüzeyi 2-Aminoetatniyol ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya (KÇBE-AET) Pb(II) Adsorpsiyonu..... | 40 |
| 3.3.4.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi..... | 40 |
| 3.3.4.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi..... | 41 |
| 3.3.4.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi | 42 |
| 3.3.4.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi | 42 |
| 4. SONUÇ..... | 44 |
| KAYNAKLAR..... | 46 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 1.1. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları..... | 1 |
| 1.2. Ni, Zn ve Cd'un seçici ayırımı için modifiye edilmiş kitosan türevleri..... | 5 |
| 1.3. Toksik metal bağlama ajanı olarak sentezlenmiş taç eter bağlanmış kitosan türevleri | 6 |
| 1.4. Amidoksili kitosan-PAN kopolimeri | 7 |
| 1.5. N-Benzil mono ve disülfonat kitosan türevleri..... | 8 |
| 1.6. Kitosan için kullanılan bazı çaprazbağlama ajanları..... | 9 |
| 1.7. Kitosanın glutaraldehitle çaprazbağlanma reaksiyonu..... | 11 |
| 1.8. Modifiye edilmiş bazı kitosan türleri | 12 |
| 1.9. Köprülü tiyolat ligandlarının stereoizomer yapıları..... | 13 |
| 1.10. Kükürt içeren ligandların yapı formülleri..... | 14 |
| 1.11. Tiyohidroksammat yapısı | 15 |
| 1.12. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin temel bileşenleri..... | 16 |
| 1.13. Oyuk katot lambası | 16 |
| 3.1. Kükürt içeren ligandların kimyasal yapısı..... | 26 |
| 3.2. Çaprazbağlı kitosana asit fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyonu | 28 |
| 3.3. Asit fonksiyonelliği kazandırılmış çaprazbağlı kitosanın infrared spektrumu | 28 |
| 3.4. KÇBE'nin Na tuzuna çevrilmesi | 29 |
| 3.5. Sistamin bağlanmış çaprazbağlı kitosanın infrared spektrumu | 30 |
| 3.6. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol bağlanma reaksiyonu | 30 |
| 3.7. KÇBE-Na'ya sistamin bağlanma reaksiyonu..... | 31 |
| 3.8. KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi | 32 |
| 3.9. KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi | 33 |
| 3.10. KÇBE-SA'ya adsorplanan Cd(II) miktarının Cd(II) başlangıç derişimi ile değişimi | 34 |
| 3.11. KÇBE-SA'ya adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi | 34 |
| 3.12. KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi..... | 35 |
| 3.13. KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 3.14. KÇBE-SA'nın adsorpladığı Pb(II) miktarının Pb(II) nin derişimi ile değişimi | 37 |
| 3.15. KÇBE-SA'ya adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi..... | 37 |
| 3.16. KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi..... | 38 |
| 3.17. KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi..... | 39 |
| 3.18. KÇBE-AET'nin adsorpladığı Cd(II) miktarının Cd(II) derişimi ile değişimi | 39 |
| 3.19. KÇBE-AET'ye adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi..... | 40 |
| 3.20. KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi | 41 |
| 3.21. KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi | 41 |
| 3.22. KÇBE-AET'nin adsorpladığı Pb(II) miktarının Pb(II) nin derişimi ile değişimi | 42 |
| 3.23. KÇBE-AET'ye adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi | 42 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

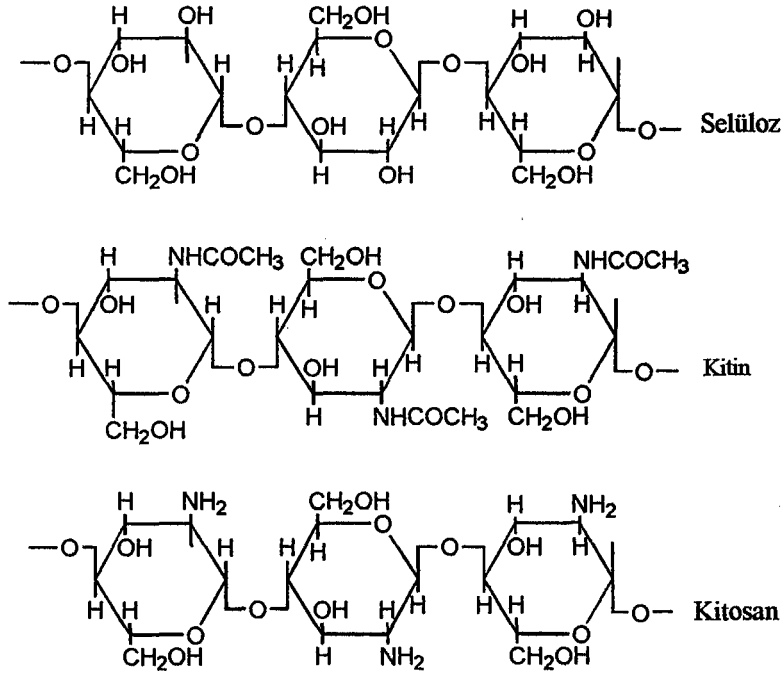
| | |
|--|---|
| 1.1. Kitosan ve kitosan türevlerinin Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri | 9 |
|--|---|

1. GİRİŞ

1.1. Kitosan Hakkında Genel Bilgi

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir (Şekil 1.1) [1,2]. Kitin istakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılır [3]. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda deasetilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşür. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir [4].

Polisakkaritler bir çok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyumlanabilirliğe sahiptir [5]. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir [6].



Şekil 1.1. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları

Kitosanın metal adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılmasının dışında malzeme özellikleri geliştirilerek mühendislik ve biyoteknolojik uygulamalarda da kullanılmıştır. Kontrollü ilaç salınımı [7-9], ilaç taşıyıcısı [10], enzim geri kazanımı [11], biyokatalizlerin tutturulacağı bir destek olarak kullanımı gibi bazı çalışmalar için kimyasal olarak modifiye edilmiş gözenekli çaprazbağlı kitosan kürecikleri üretilmiştir. Kitosan küreciklerinin parçacık yarıçapı, gözeneklilik, gözenek dağılımı, ortalama gözenek yarıçapı, katı fazdaki ligand derişimi, özgül yüzey alanı v.b. özellikleri adsorban etkinliğine etki eden önemli özelliklerdir [3]. Ayrıca kitosanın seçici geçirgen zar, kromatografi desteği, enzim immobilizasyon jeli gibi yeni bir sınıf fonksiyonel polimerik malzeme hazırlanmasında kullanılabileceği de yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [12].

Bu çalışmada kitosan kimyasal olarak kükürt içeren ligandlar sistamin ve 2-aminoetantiyol ile modifiye edilerek Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

1.2. Kitosanın Metal Uzaklaştırılmasında Kullanımı

Biyopolimerlerin birçok alanda kullanımlarının yanısıra atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır [13]. Ağır metal iyonları genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevreyi kirletici unsurlardır. Bunların ortamdan uzaklaştırılmalarında yaygın olarak kullanılan reçine polistiren temelli sülfonik asit reçinesidir. Bu reçinelerin sodyum tuzu evlerde ve endüstriyel su yumuşatma sistemlerinde demir, mangan, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların uzaklaştırılmasında kullanılır. Sülfonik asit reçinesi katyonların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, farklı metal katyonları için seçici değildir. Bu yüzden bu reçine, metal iyonları içeren bir karışımdan seçici olarak bir metalin ayrılmasında kullanılamaz [14].

Biyopolimerler düşük derişimlerdeki (ppm veya ppb seviyesinde) ağır metallerin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların bir grubudur. Bu adsorbanların seçiciliği ve verimliliği iyon değişim mekanizmalarına ve şelasyona bağlıdır [15]. Atık çözeltilerden katyonların

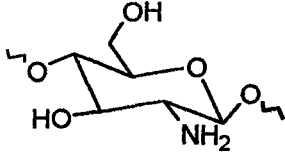
uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın kation adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir [6]. Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukozaminde yer alan amino grubu, III. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür [16-23]. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir:

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofiliği vardır,
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir,
- Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenebilirlik özelliğindedir [24].

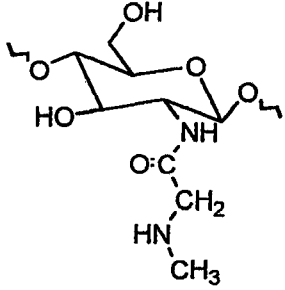
Bununla birlikte kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşüktür. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile adsorban olarak kullanılamamaktadırlar [4]. Kitosanın asidik ortamda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını arttırmak amacı ile çaprazbağlanması gereklidir [25]. Ancak kitosanın çaprazbağlanması ile, metal adsorpsiyon kapasitesinde görece bir düşüşün olduğu da bildirilmiştir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çaprazbağlanması ile reçine hazırlanması önerilmiştir [26]. Bir diğer yol ise amin gruplarını çaprazbağ yapıcı ajanın saldırılarından korumaktır. Bu yolla hazırlanan reçinelerin geleneksel şelatlaştırıcı reçinelerden daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir [23].

Bazı çalışmalarda ise kitosan üzerine çeşitli ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendine özgü adsorpsiyonunun daha da artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği bildirilmiştir [24, 27-29].

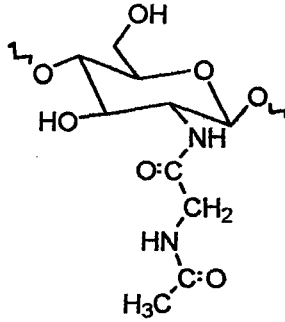
Becker ve ark. tarafından sulu asidik çözeltide çözünmeyen adsorbanlar oluşturmak için kitosan kürecikleri dialdehit ve tetrakarbonsilik asit ile çaprazbağlanmıştır [30]. Çaprazbağlanan kitosan kürecikleri kimyasal olarak modifiye edilmiş ve metal iyonlarını adsorplama kapasitesi ve seçiciliği artırılmıştır. Ni, Zn ve Cd iyonlarının pH 6'da sulu nitrat, klorür ve sülfat tuzları içeren çözeltilerde adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Hazırlanan 6 kitosan türevinin 4'ü sülfat çözeltisinde nitrat veya klorür çözeltilerinkinden daha fazla metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur. Fakat metal iyonlarını bağlamada seçicilikleri düşüktür. Aksine diğer iki kitosan türevinin Ni ve Cd iyonları için yüksek seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir[30].



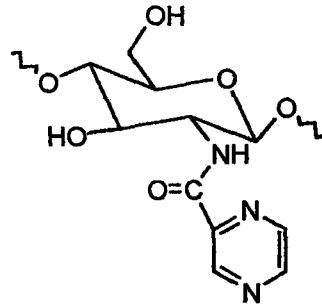
Türev 1
Glutaraldehitte % 20 çaprazbağlı
Modifiye olmamış amin grupları içeren



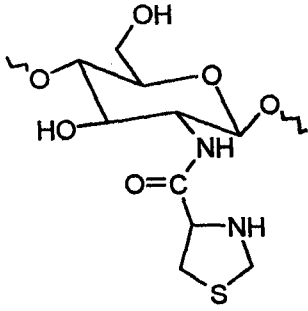
Türev 2
Glutaraldehitte %20 çaprazbağlı
N-metilglisin açilasyonu ile amit yapısında



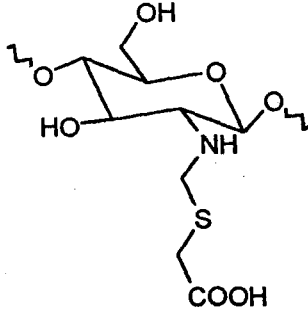
Türev 3
Glutaraldehitte %20 çaprazbağlı
N-asetilglisin açilasyonu ile amit yapısında



Türev 4
Glutaraldehitte % 20 çaprazbağlı
Pirazin-2 karbonsilik asit açilasyonu ile
amit yapısında



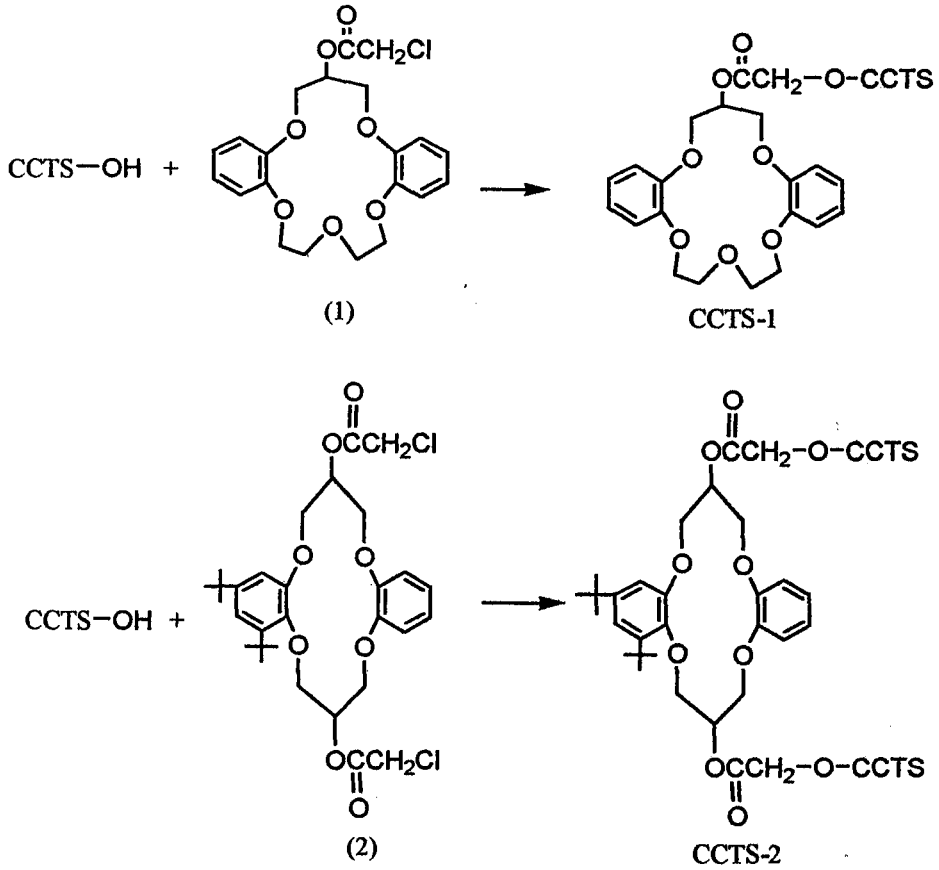
Türev 5
1,3-diaminopropan tetraasetik asit ile
% 60 çaprazbağlı
(R)-tiazolidin-4-karboksilik asit açilasyonu ile amit yapısında



Türev 6
Glutaraldehit ile % 20 çaprazbağlı
Formaldehit ve tiyoglikolik asit
reaksiyonu ile S/N asetal yapısında

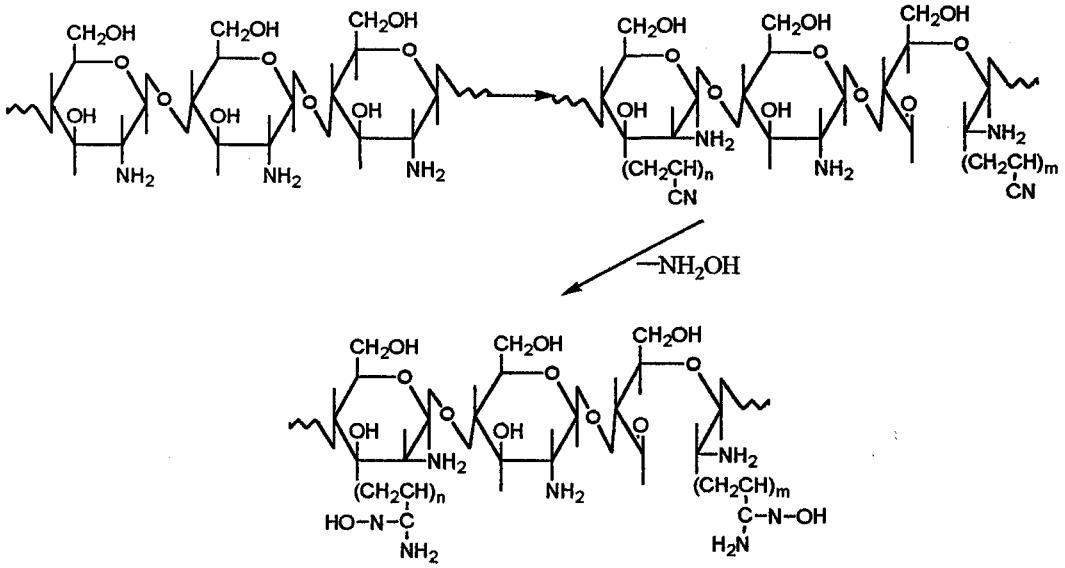
Şekil 1.2. Ni, Zn ve Cd'nun seçici ayırımı için modifiye edilmiş kitosan türevleri [30]

Tan ve ark. sulu ortamdan zararlı atıkların uzaklaştırılmasında toksik metal bağlama ajanı olarak kullanılabilir, dibenzo-16-c-5 kloroasetat taç eteri ve 3,5-di-t-butil dibenzo-14-c-4 dikloroasetat taç eteri ile çapraz bağlı iki yeni kitosan türevi sentezleyerek Pb(II), Cu(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonları için bu kitosan türevlerinin adsorpsiyon ve seçicilik özelliklerini incelemiştir (Şekil 1.3) [31]. Bu türevlerin Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ortamdan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bildirmişlerdir.



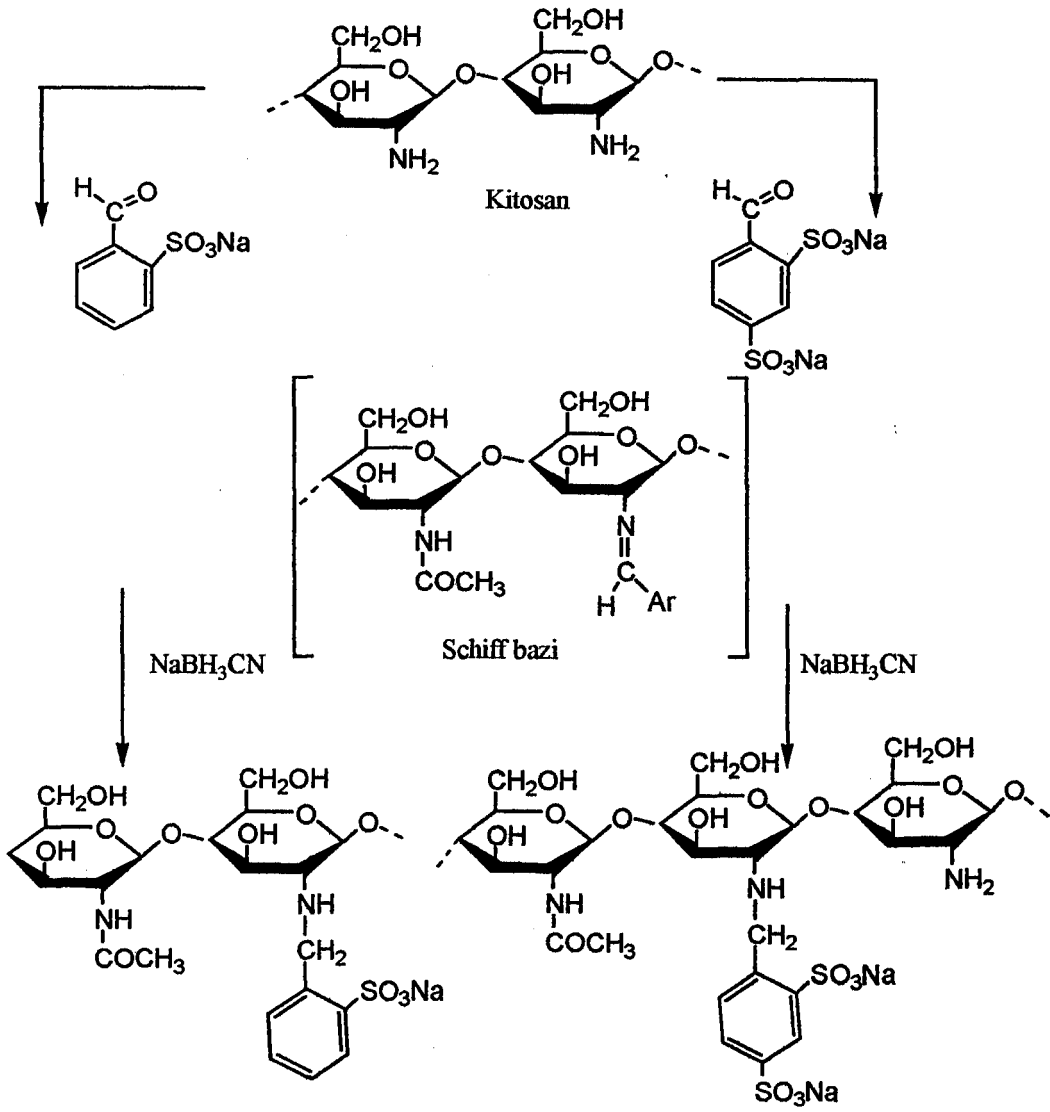
Şekil 1.3. Toksik metal bağlama ajanı olarak sentezlenmiş taç eter bağlanmış kitosan türevleri
 CCTS : Çaprazbağlı kitosan [31]

Başka bir çalışmada Kang ve ark. epiklorhidrin ile çapraz bağlı kitosan üzerine poliakrilonitrilin(PAN) bağlanmasıyla oluşturulan kitosan-PAN kopolimerindeki siyano grupları ile hidrosil amin arasındaki reaksiyon ile amidoksili kitosan-PAN kopolimeri hazırlamış ve Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini incelemiştir (Şekil 1.4) [32].



Şekil 1.4. Amidoksili kitosan-PAN kopolimeri [32]

Bir başka çalışmada da Crini ve ark. tarafından NaCNBH₃ varlığında kitosanın 2-formilbenzen sodyum sülfonat ve 4-formil-1,3-benzen sodyum disülfonatla reaksiyonuyla N-benzil mono ve disülfonat kitosan türevleri sentezlemiş ve metal adsorpsiyonları incelenmiştir (Şekil 1.5) [15].



Şekil 1.5. N-Benzil mono ve disülfonat kitosan türevleri [15]

Çeşitli kitosan türevlerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili bir çalışma literatürde yer almıştır [33]. Bu çalışmanın sonuçları Çizelge 1.1'de verilmiştir. Cu(II) adsorpsiyon miktarının kitosanda yapılan modifikasyona bağlı olarak değiştiği görülmektedir (Çizelge 1.1).

Kitosan ve bazı kitosan türevlerinin Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili bilgi Çizelge 1.1'de verilmiştir.

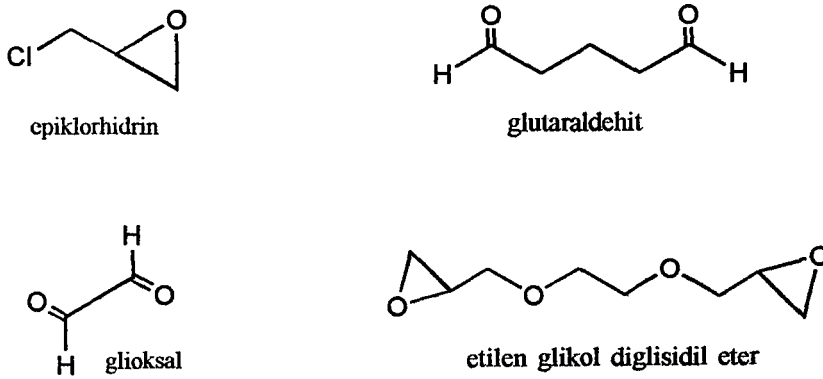
| Malzeme | Cu(II) adsorpsiyon miktarı (mg/g) | Sıcaklık °C |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| Kitosan | 222 | |
| Amonyum nitratlanmış kitosan | 149 | 30 |
| Çaprazbağlı kitosan | 125,1 | 30 |
| Kitosan-PSC reçinesi | 95,46 | 25 |
| Kitosan-PT reçinesi | 88,37 | 30 |
| Kitosan -PEI | 83,85 | 25 |
| Kitosan-WA30 | 65,38 | |
| Kitosan | 56,8 | |
| Kitosan Prawn Shell | 40 | |

Çizelge 1.1. Kitosan ve kitosan türevlerinin Cu(II) adsorpsiyon kapasiteleri [33]

1990'lardan sonra ağır metal iyonlarının seçici ayırımını yapabilecek ve yüksek verimlilikte adsorplayacak kitosandan türetilmiş çok fazla sayıda selatlaştırıcı reçine sentezlenmiştir [34-41].

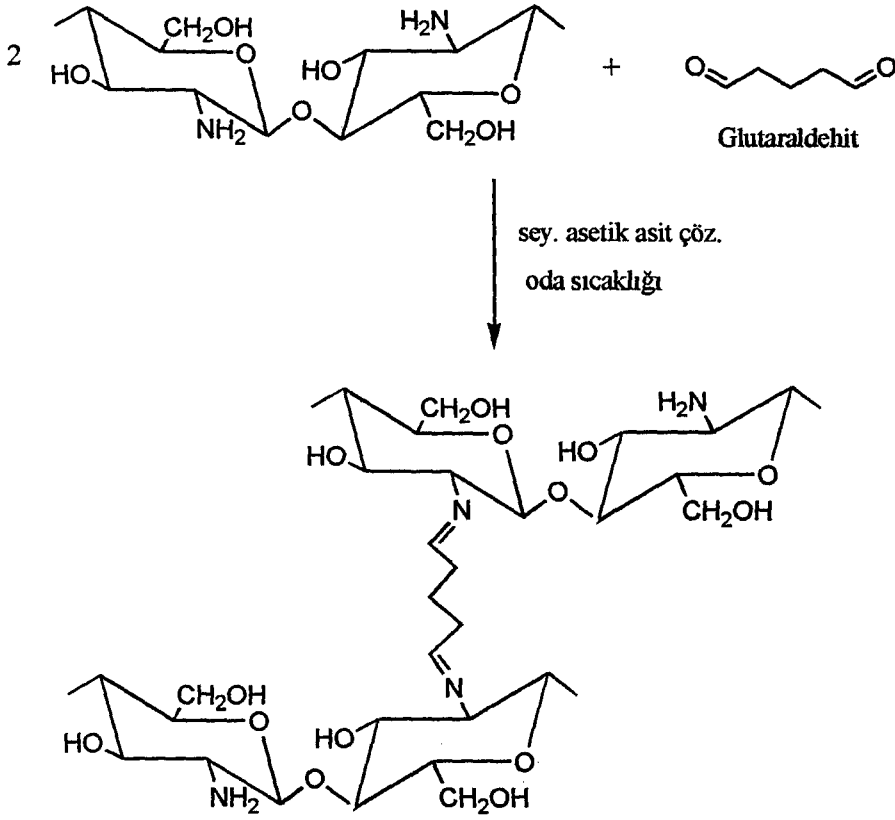
1.3. Kitosanın Çaprazbağlanması

Kitosanın asidik ortamda çözünürlüğünü engellemek için yapıyı oluşturan poliaminosakkarit zincirleri arasında belli oranda çaprazbağlama yapılması gerekir. Amin gruplarının aldehit grubu içeren bileşikler ile kolaylıkla reaksiyona girebilmesi nedeni ile kitosanın çaprazbağlama reaksiyonunda bir dialdehit bileşiği kullanılır. Bu amaç için genellikle doğrusal bir dialdehit olan glutaraldehit tercih edilir (Şekil 1.6). Literatürde çaprazbağlama ajanı olarak kullanılmış diğer kimyasallar arasında etilen glikol diglisidil eter [42], epiklorhidrin [43,44], glioksal [45] gibi maddeler sayılabilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kitosan için kullanılan bazı çapraz bağlama ajanları

Çapraz bağlama için kitosanın glutraldeh ile reaksiyonu genel bir yöntem olarak benimsenmiş, basit veya kompleks inorganik, organik bileşikler için de glutraldehit ile çaprazbağlama reaksiyonu kolaylıkla uygulanabilmektedir (Şekil 1.7) [6,46-49]. Çaprazbağlamanın kitosan zincirleri arasında yeni bağlantılar oluşturması nedeni ile oluşan şebeke yapıya substratların, iyonların girebilirliğinin veya difüzyonunun düşeceği gözönünde bulundurulması gereken bir noktadır [50]. Çaprazbağlama düşük pH'a sahip sulu çözeltilerde kitosamı çözünmez hale getirir, kimyasal ve biyolojik bozulmalara karşı dayanıklılığını artırır. Bu şekilde hazırlanan homojen çaprazbağlı kitosanın davranış ve özelliklerinin anlaşılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir [51,52]. Bununla birlikte çaprazbağ uzunluğu ile geçiş metal iyonlarını adsorplama kapasitesi arasındaki ilişki konusunda değişik sonuçlar bildirilmiştir. Kurita ve ark. ile Koyama ve ark. homojen çaprazbağlı bir kitosanın bakır iyonlarını bir çözeltiden en iyi şekilde uzaklaştırabilmesi için çaprazbağ uzunluğunun düşük olması gerektiğini iddia etmişlerdir [53,54]. Buna karşın Masri ve ark. heterojen çaprazbağlı kitosanın ağır metal-iyon adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü iddia etmişlerdir [55].

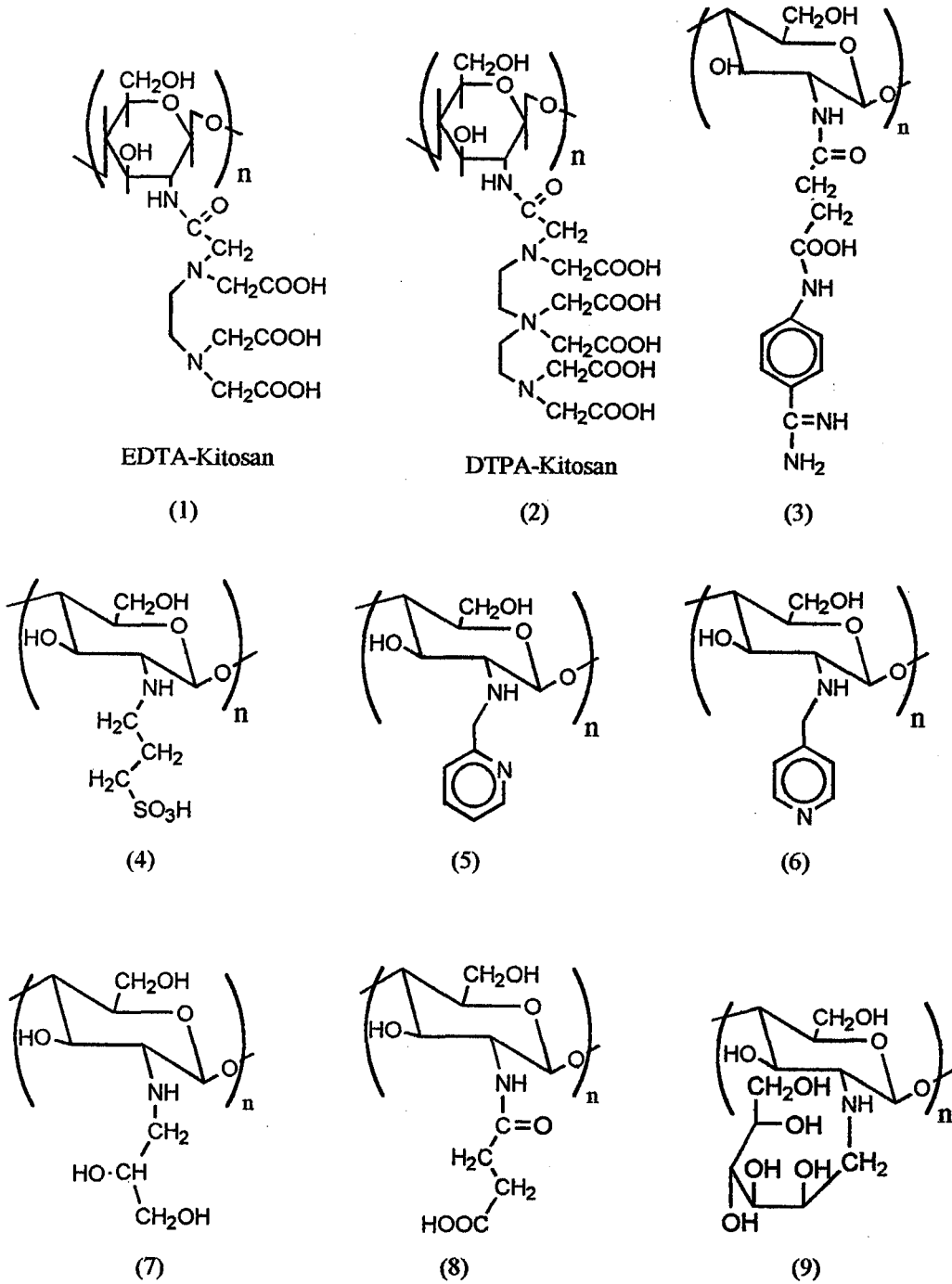


Şekil 1.7. Kitosanın glutaraldehit ile çaprazbağlama reaksiyonu

1.4. Kitosanın Modifikasyonu

Organik molekülleri kimyasal reaksiyonlar ile matriks yüzeyine bağlayarak yapılan modifikasyonlar matriks ile ortam arasındaki etkileşimleri değiştirdiğinden bu konuda bir çok araştırma yapılmaktadır. Örneğin bu şekilde modifiye edilmiş sentetik ve doğal polimerlerin birçok alanda uygulamaları vardır. Özellikle farklı kromatografik işlemlerde, biyolojik sistemlerdeki gibi kompleksler polimer üzerine desteklendiğinde metalloenzimlerin aktivitesini taklit eden benzeri davranışlar göstermişlerdir [56,57].

Nadir toprak elementleri ve platin grubu metalleri içeren metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarını incelemek için oksin, glisin, iminodiasetik asit, etilendiamintetraasetik asit (EDTA), dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) gibi fonksiyonel gruplarla kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosanlar mevcuttur (Şekil 1.8).



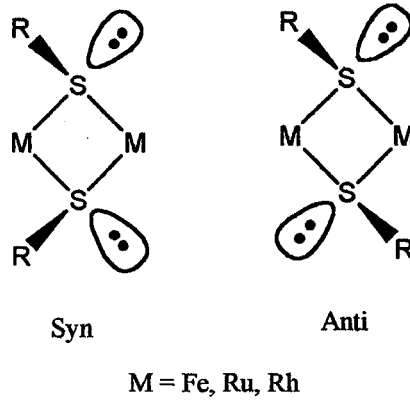
Şekil 1.8. Modifiye edilmiş bazı kitosan türleri: (1) ve (2) Kaynak 19, (3) kaynak 58, (4) kaynak 15, (5) kaynak 2, (6) kaynak 2, (7) kaynak 59, (8) kaynak 58, (9) kaynak 60

1.5. Cd ve Pb ile Kompleks Yapan Kükürtlü Ligandlar

Kükürt içeren ligandların oluşturduğu koordinasyon bileşikler oldukça yaygındır ve bu ligandlar biyolojik geçiş metal komplekslerinin önemli bileşenleridir [61]. Alkil ve aril tiyolatlar özellikle 4d ve 5d geçiş metalleri için

büyük ilgiye sahiptirler. Kükürt aynı zamanda çok sayıda Fe/S proteininde Fe kompleksi olarak bulunur [62]. Fe/S proteinleri hem sülfid hem de sistein tiyolat ligandlarına sahiptirler. Metalotiyonin, Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) ile bağlanarak metal iyonlarının toksik seviye oluşturmasını engelleyen sisteini içeren bir proteindir [63]. Sitokrom P-450 aksiyal ligand olarak sistein tiyolata sahip olan bir heme proteindir [64].

Tiyolat ligandlarına sahip birçok organometalik bileşik hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Tiyolat ligandları iki metale köprü oluşturma eğilimindedirler. Bu μ -S köprüleri, tetrahedral geometri gibi S'ler üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle Şekil 1.9'da gösterildiği gibi stereoizomerler oluşturabilirler.

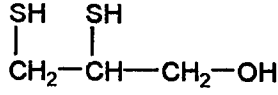


Şekil 1.9. Köprülü tiyolat ligandlarının stereoizomer yapıları

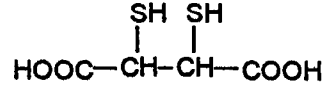
Tiyolat ligandları güçlü sigma donör ligandlardır ve oksidasyona karşı dayanıksız olan π -akseptör merkaptan ligandlarının aksine oksidasyona karşı dayanıklıdır. Tiyolat ligandları zayıf ligand olan disülfid gruplarına kolayca oksitlenirler [65].

Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) gibi metal iyonları yüksek sayıda koordine kovalent bağ yapabildiklerinden yumuşak donörler için yüksek afinite gösterirler. Dolayısıyla kükürt içeren donör gruplarına sahip ligandlar, bu metaller ile kararlı kompleksler oluştururlar. İnsan vücudundan Cd(II) ve Pb(II)'un uzaklaştırılması için RS⁻ tipi ligandlar oldukça kullanışlıdır [66]. Şekil 1.10'da Cd(II) ve Pb(II)

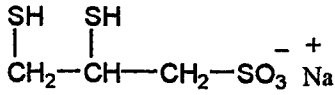
ile kompleks oluşturan ve kükürt içeren ligandlara ilişkin bazı örnekler verilmiştir. Bu ligandlar metal iyonlarına S atomu ile koordine olurlar.



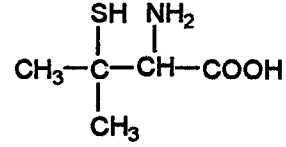
2,3-Dimerkapto-1-propanol (BAL)



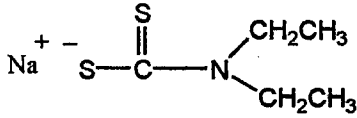
Dimerkaptosüksinik asit (DMSA)



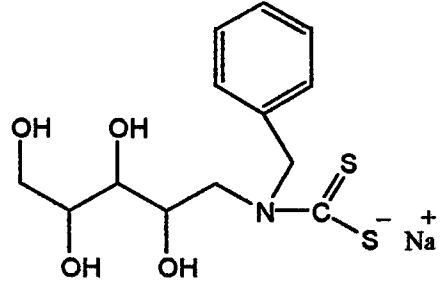
Sodyum 2,3-dimerkapto propan-1-sülfonat (DMPS)



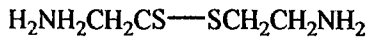
D-Penisilamin



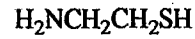
Sodyum dietilditiyo karbamat (DDTC)



Sodyum dietilditiyo karbamat türevi



Sistamin



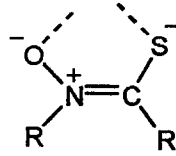
2-Aminoetantiyol

Şkil 1 10. Kükürt içeren ligandların yapı formülleri

İnsan vücudundan kadmiyumun uzaklaştırılmasında 2,3-dimerkapto-1-propanolün (BAL) kullanılması ilk kez Shaikh Luas tarafından bildirilmiştir [69]. BAL'a ek olarak daha sonra kükürt içeren başka ligandlarda hücre içindeki metalotiyoninden kadmiyumun uzaklaştırılması için kullanılmıştır [66-74]. Ayrıca, dimerkaptosüksinik asitin (DMSA) esterleri gibi iki SH grubu içeren iki

dişli ligandlarla ilgili dietilditiyokarbamatın ve çeşitli türevlerinin kadmiyum kompleksleri M.M.Jones ve ark. tarafından çalışılmıştır [71-73, 75].

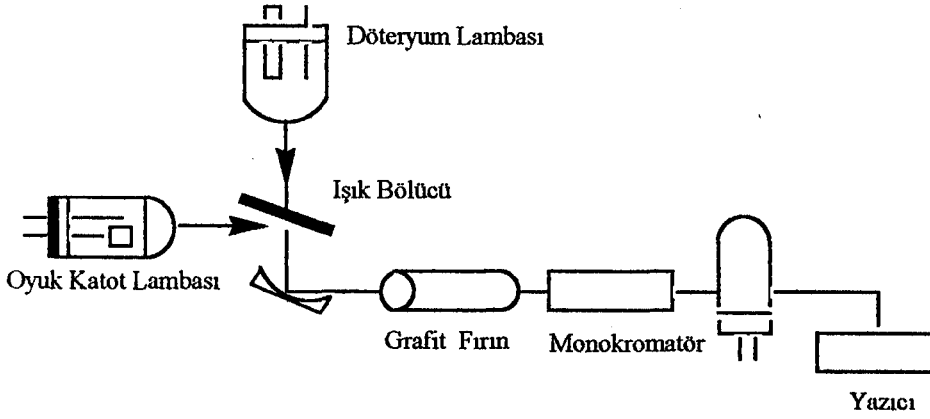
Kurşun zehirlenmelerine karşı ilk önlemler tereyağı tüketimi ile yapılmıştır. Kurşun zehirlenmelerinin tedavisi için geliştirilen EDTA'nın disodyumkalsiyum tuzu ile kurşunun kompleks oluşturmaya dayanan teknik ilk kez Rubin ve ark. tarafından önerilmiştir [76]. Daha sonra hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde DMSA ve DMPS'in çeşitli organlardan kurşun seviyesinin azaltılmasında EDTA'dan daha etkili oldukları bulunmuştur [77-79]. Ayrıca D-penisilamin'de vücuttan kurşunun uzaklaştırılması için tavsiye edilmektedir. Kurşun detoksifikasyonuna karşı son uygulamalar Ca(EDTA) ile 2,3 dimerkapto-1-propanol (BAL)'ın birleşimini ve spesifik tiyohidroksamat bulunduran ligandları içerir (Şekil 1.11) [80].



Şekil 1.11. Tiyohidroksamat yapısı

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

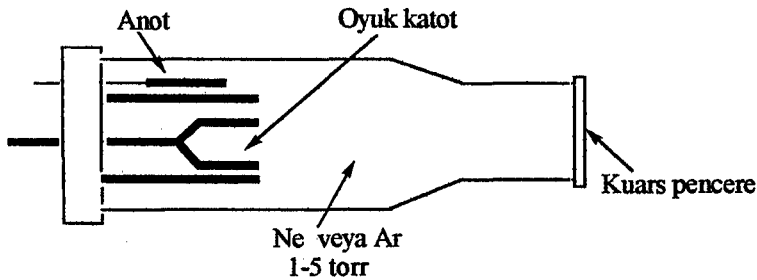
Eser element analizinde uzun yıllardan beri kullanılan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi, metal iyonlarının analizi için uygun bir yöntemdir. Teorik temelleri çok uzun yıllardan beri bilinen atomik absorpsiyon spektroskopisinin eser miktardaki metallerin analizi için kullanımı, tayin edilecek elementin karakteristik dalga boyunda ışınım yapabilen ışık kaynaklarının geliştirilmesinden sonra yoğunluk kazanmıştır. Temel bileşenleri Şekil 1.12'de görülen atomik absorpsiyon spektrofotometresi, günümüzde hem rutin analiz laboratuvarlarında hem de araştırma laboratuvarlarında yoğun bir biçimde kullanılmaktadır [81].



Şekil 1.12. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin temel bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrokopisi (AAS) yönteminde, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan, belli bir ışık şiddetinde sürekli spektrumlu veya çizgi spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Fakat atomik çizgilerin çok dar (0,003 nm) ve elemente özgü olması nedeniyle çizgi spektrumlu ışık kaynakları tercih edilmektedir.

Atomik absorpsiyon spektrokopisinde kullanılan oyuk katot lambaları her element için ayrı ayrı üretilen lambalardır. Düşük basınçta neon ve argon gibi bir soy gazla doldurulmuş silindir biçimindeki bu lambalarda katot, analiz elementinin metalinden veya saf bir tuzundan yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikel bir teldir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Oyuk katot lambası

Bu iki elektrot arasına uygulanan 100-400 voltluk gerilim, lamba içindeki soy gaz atomlarını iyonlaştırır. Oluşan iyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal elektronlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan bu aelektronlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışığı yayırlar.

Her element için farklı bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi bunların kullanımının en önemli dezavantajı olmasına karşın yöntemeye duyarlılık ve gözlenebilme sınırları açısından çok önemli üstünlükler sağlar. Oyuk katot lambasının katodu birkaç elementin karışımı veya alaşımı şeklinde yapılarak oluşturulan çok elementli oyuk katot lambaları ile katotta bulunan tüm elementlerin AAS'de analizi yapılabilir. Bu tür lambalar için daha ucuz olmaları, lamba değiştirme ve ısınmasını beklemek için ayrılan zamanın daha az olması avantajları arasında sayılırken spektral özellikleri birbirine çok yakın olan elementlerden oluşan çoklu oyuk katot lambalarında duyarlılığın daha az olması bu lambaların dezavantajıdır.

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak metalin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki kısma ayrılabilir.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk önce damlacıklar kurur yani çözücü buharlaşır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklardan organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar.

Grafit fırın olarak da adlandırılan alevsiz atomlaştırıcılar çeşitli üstünlükleri nedeniyle daha fazla tercih edilmektedirler. Çok küçük örnek hacimleri gerektirmeleri, oluşturulan atomik buharın ışık yolunda daha fazla kalabilmesi nedeniyle duyarlılığın çok daha fazla, dolayısıyla gözlenebilme sınırının çok daha düşük oluşu, soy gaz atmosferinde çalıştırılması nedeniyle analiz hatları 200 nm'nin altında olan ve oksijenin bu dalga boyundaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde analizleri mümkün olmayan elementlerin analizlerine de imkan tanınması bu tip atomlaştırıcıların üstünlükleri arasında sayılabilir. Grafit fırının kapalı bir sistem olmasından dolayı, alevli atomlaştırıcıda olduğu gibi alev gazlarının örneği seyreltmesi gibi bir sorun yoktur. Duyarlılığı artıran bu durum,

örnek içinde bulunan diğer maddelerinde derişimini artırdığından dolayı girişim etkilerini de artırır. Düşük gerilimde yüksek akımla ısıtılan bu fırınlarda sıcaklık programlaması yapılabilmesi, matriks etkisinden kurtulup optimum atomlaşma koşullarının sağlanmasına olanak verir. Ayrıca bu tip atomlaştırıcılarda bir küçük kaşık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizi yapılabilir.

Grafit fırın sistemi ısıtılması için ayrı bir güç kaynağı gerektiren pahalı bir sistemdir. Elektrotermal atomlaştırıcılara örnek çözeltileri küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programı genelde kurutma, külleme, atomlaştırma ve temizleme basamaklarından oluşur. Amacı çözücüyu buharlaştırmak olan kurutma basamağında fırın 30 saniye süre ile çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için genellikle bu sıcaklık 110°C olarak seçilir. Çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddelerin buharlaştığı külleme basamağı sıcaklık programının en önemli basamağı olarak sayılabilir. Sıcaklık, analiz edilecek elementin kaybına neden olmayacak en yüksek değere çıkarılır. Örnek çözeltilerinin özelliklerine göre bu değer 350-1200 °C arasında değişir ve fırın 45 saniye süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Atomlaşma basamağında fırın, analizi yapılan elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır ve yapılacak elemente göre fırın bu basamakta 5 saniye süreyle 2000-3000 °C arasında tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Temizleme basamağında sıcaklık maksimum değere çıkılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambalarının kullanılmasından dolayı monokromatörün ayırma gücü çok önemli değildir. Burada monokromatörün görevi incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Bu yöntemde dedektör olarak, yani ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak elementin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

Kimyasal engellemeler, atomlaştırmalarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucu oluşur. Özellikle alevli atomlaştırmalarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorbanans değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Oksit oluşumu alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Ayrıca kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını engelleyen spektroskopik tampon maddeler kullanılarak da kimyasal engellemeler giderilebilir.

İyonlaşma engellemesi, atomlaştırmadaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırmacı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Atomlaştırmacı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Atomlaştırmacı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceğinden standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi küçük bir başka element eklenerek de iyonlaşma engellemesi azaltılabilir.

Spektral engellemeler, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşmasına ve absorbanans değerinin artmasına neden olduğundan pozitif hatalara yol açar. Analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanma ile bunun önüne geçilebilir. Öte yandan absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen element ile aynı dalga boyunda olduğunda ise, dedektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşacağından ve buna bağlı olarak da absorbanans değeri düşeceğiinden negatif hata oluşur. Bu durum dedektörün oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanması ve böylece dedektörün bu frekans dışındaki ışıkları algılaması engel olunarak ortadan kaldırılabilir.

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle yapılan analizlerde, özellikle biyolojik ve çevresel örnekler söz konusu olduğunda, zemin engellemesi olarak adlandırılan ve örnek çözeltisinde bulunan molekül veya radikal gibi çok atomlu türlerin ışığı absorplamaları şeklinde tanımlanan engelleme, yapılan analizleri en ciddi biçimde etkileyen engelleme türüdür. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizi daha çok etkiler. Klorürlü, sülfatlı, bromürlü ve fosfatlı tuzların birkaç miligramı bile dalga boyuna bağlı olarak 0,5-1,0 değerinde absorbans ölçümüne neden olur. Bu nedenle, tuz içeriği yüksek olan biyolojik ve çevresel örneklerde, özellikle uçucu elementlerin tayini için grafit fırına modifikatör adı verilen bir bileşiğin eklenmesi, matriks etkilerinden kurtulabilmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Örnek ve standartlara girişimleri azaltmak veya elimine etmek amacıyla spektrokimyasal tamponların eklenmesi alev ve ark kaynaklı emisyon spektroskopisi gibi analitik tekniklerde çok eski yıllardan beri kullanılan bir uygulamadır. GFAAS'de kimyasal modifikatörlerin yani matriks modifikatörlerin kullanılması spektrokimyasal tamponların özel bir uygulaması olarak da düşünülebilir. Analiz maddesinin veya matriksin modifikasyonu, analiz elementini termal olarak daha kararlı bir hale dönüştürmek ve/veya matriksin uçuculuğunu artırmak için analiz edilecek çözeltiye modifikatör adı verilen bir reaktifin aşırısının eklenmesidir. GFAAS'de matriks modifikasyonundaki amaç, ikinci basamak sıcaklık programının uygulaması sırasında, atomlaşma basamağı öncesi analiz elementinden hiçbir kayıp olmaksızın matriksin tamamen ortamdaki uzaklaştırılabileceği bir sıcaklığın uygulanmasını sağlamaktır. Ortama analiz maddesinden 10^2 - 10^6 kez daha fazla modifikatörün eklenmesi ile, hedeflenen etkilerin yanısıra, bazı yan etkilerin ve farklı problemlerin ortaya çıkması da kaçınılmazdır. GFAAS ile analizde, uygun kimyasal modifikatörün seçiminde göz önünde tutulması gereken noktalar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Modifikatör, analiz edilen elementte kayıp olmaksızın, matriksin atomlaşma basamağından önce buharlaşarak ortamdaki uzaklaşması için,

analiz edilen elementi mümkün olduğunca yüksek bir sıcaklığa kadar kararlı bir hale getirmelidir.

- Seçilen modifikatör bir çok element için kullanılabilir.
- Modifikatör yüksek saflıkta sağlanabilmeli ve analiz edilen elementi içermemelidir.
- Modifikatör, grafit fırının ömrünü önemli ölçüde azaltmamalıdır.
- Analiz edilen elementin dalga boyu civarında yüksek zemin absorpsiyonu oluşturmamalıdır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Kitosan (orta molekül ağırlıklı, M_r 400000, Aldrich), etil alkol (Riedel-de Haën), etilendiamintetraasetik asit (EDTA, Merck), N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC, Aldrich), sistamin dihidroklorür (Aldrich), 2-aminoetantiyol hidroklorür (Aldrich), sodyum hidroksit (Fluka), nitrik asit (%65, Riedel-de Haën), glutaraldehit (%50, Aldrich) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Kadmiyum nitrat ve kurşun nitrat çözeltileri kadmiyum nitrat (%99, Aldrich) ve kurşun nitrattan (%99, Aldrich) uygun miktarlarda alınarak hazırlanmıştır. Çözelti hazırlama, cam malzemelerin durulanması ve yıkama işlemlerinde Labconco deiyonize su cihazından elde edilen deiyonize su kullanılmıştır.

2.2 Aletler ve Analizler

Adsorplanan kadmiyum ve kurşun miktarları, çözeltide adsorplanmadan kalan iyonların grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle (AAS 5EA, Carl Zeiss Technology, Zeiss Analytical Systems) analizinden hesaplanmıştır. pH ölçümleri için semimikro elektrotlu 420A Orion pH metre kullanılmıştır. Elementel analiz ve IR spektrumları TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Merkezi'nde CHNS-932 Leco ve 420 ST/IR Jasco cihazları ile yapılmıştır. Ayrıca laboratuvarlarda bulunan çoklu karıştırıcı, ısıtıcı karıştırıcı, terazi, etüv, vakum etüvü, mikropipet gibi ekipman ile çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

2.3. Çapraz Bağlı ve Karboksilat Grubu İçeren Kitosanın Hazırlanması

2.3.1. Kitosanın Glutaraldehit ile Çaprazbağlanması ve EDTA ile Reaksiyonu

9,7 g kitosan 1 L 0,5 M asetik asit çözeltisinde çözüldükten sonra bu çözeltiye 16,8 mL ($9,28 \times 10^{-2}$ mol) glutaraldehit ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Ortama 6 g NaOH ilavesiyle ortam bazik yapılarak

kitosanın çökmesi sağlanmıştır. Karışım süzülerek geride kalan kısım 50 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Daha sonra bu kurutulmuş çaprazbağlı kitosan 9×10^{-3} M'lık 200 mL EDTA çözeltisiyle 3 saat karıştırılmış ve ortama 1,45 g N,N-disikloheksilkarbodiimid eklenerek karıştırmaya 12 saat daha devam edilmiştir. Bu sürecin sonunda süzülen ürün etil alkolle yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. EDTA ve N,N-disikloheksilkarbodiimid ile yapılan işlemler 2 defa daha tekrar edilmiş, glutaraldehi ile çaprazbağlanmış ve EDTA ile reaksiyona sokulmuş kitosan (KÇBE) 12,06 g gelmiştir. IR spektrumu: 3441 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} , 445 cm^{-1} , 410 cm^{-1} .

2.3.2. Karboksil Gruplarının Na Tuzuna Dönüştürülmesi

Karboksilik asit fonksiyonel grupları içeren kitosan (KÇBE) 250 mL'lik bir erlende $2,0 \text{ M}$ 'lık 100 mL NaOH çözeltisi ile 3 saat oda sıcaklığında karıştırılarak asidik haldeki karboksilik asit grupları sodyum tuzuna dönüştürülmüştür. Daha sonra süzülen karışımdan geriye kalan kitosan (KÇBE-Na) kurutulmuştur.

2.4. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol ve Sistamin Ligandlarının Bağlanması

2.4.1. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol Bağlanması

Kısım 2.3.2'de elde edilen KÇBE-Na'dan 5,32 gramlık iki kısım alınmıştır. İlk kısım $4,44 \times 10^{-3}$ M'lık 100 mL 2-aminoetantiyol hidroklorür çözeltisiyle, diğer kısım ise $4,44 \times 10^{-3}$ M'lık 100 mL sistamin dihidroklorür çözeltisiyle 2,5 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve her iki kısımda daha sonra deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sistamin bağlanmış kitosanın elementel analiz sonuçları: %C: 46,09, %H: 7,95 ve %N: 4,24. IR spektrumu: 3436 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} , 555 cm^{-1} .

2.5. Sistamin ve 2-Aminoetantiyol Ligand Bağlanmış Çaprazbağlı Kitosana Cd(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonları kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon hızına ve kapasitesine; başlangıç metal(II) iyon derişiminin, pH'ın, sıcaklığın ve destek miktarının etkisi incelenmiştir.

2.5.1. Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

25 mL 100 mg/L Cd(II) veya Pb(II) iyonu içeren sulu çözeltiler 50 mg sistamin veya 2-aminoetantiyol ligandı bağlanmış kitosan ile karıştırılarak adsorpsiyon ortamı olan 50 mL'lik cam beherlere aktarılmıştır. Süspansiyonlar istenen pH'a, pH 2-7 aralığında 0,1 M HNO₃ veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır ve deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür. Metal iyonunun adsorpsiyonunun tamamlanması için adsorpsiyon süresi boyunca ortam bir manyetik karıştırıcı aracılığıyla 600 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Denge adsorpsiyon süresini belirlemek amacıyla belirli zamanlarda çözeltiden örnekler alınmıştır. Alınan örneklerdeki adsorplanmadan kalmış metal iyonu miktarı grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

2.5.2. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Deneyler, kısım 2.5.1'de verilen şekilde yürütülmüş ancak reaksiyon ortamının sıcaklığı 25-65 °C aralığında değiştirilmiştir.

2.5.3. Metal İyonunun Başlangıç Derişiminin Etkisi

Deneyler, kısım 2.5.1'de verilen şekilde yürütülmüş ancak metal iyonunun başlangıç derişimi 50-500 mg/L aralığında değiştirilmiştir.

2.5.4. Metal İyonu Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Deneyler, kısım 2.5.1'de verilen şekilde yürütülmüş ancak yüzeyi modifiye edilmiş cam mikroküreciklerin miktarı 25-100 mg aralığında değiştirilmiştir.

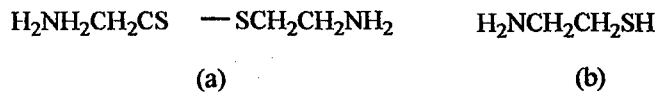
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak üzere kitosan önce kükürt içeren ligandlar sistamin ve 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş, ardından bu adsorbanın kadmiyum ve kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesi çeşitli değişkenlere göre incelenmiştir.

Endüstriyel ve diğer çevreyi kirleten atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması gözardı edilemeyecek önemli bir konudur. Gün geçtikçe bu yönde yapılan çalışmalar artmakta; elde edilebilirliği ile işlenmesi kolay ve maliyeti düşük malzemelerin adsorban olarak kullanılması daha fazla tercih edilmektedir. Kitosan da doğada selülozdan sonra en yaygın bulunan doğal biyopolimer kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile kolayca ve büyük miktarlarda üretilen bir maddedir. Çevreye zarar vermemesi, ağır metalleri bağlayıcı özelliği, kimyasal olarak modifikasyona uygun olması ticari olarak kullanılan bir çok adsorbana göre tercih edilmesine neden olmuştur.

Atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında bir diğer önemli husus ta adsorban olarak kullanılan malzemenin kimyasal dayanıklılığıdır. Genelde ortam asidik olduğundan adsorbanın bu koşullarda çözünmemesi ve adsorpsiyon kapasitesinin mümkün olduğunca azalmaması istenmektedir.

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen noktalar gözönünde bulundurularak kitosan öncelikle glutaraldehit ile çaprazbağlanmış, böylece asidik ortamda çözünmesi engellenmiş ve kimyasal olarak dayanıklılığı artırılmıştır. Ardından kükürt içeren ligandların kadmiyum(II) ve kurşun(II) gibi iyonlarla kararlı kompleksler oluşturması nedeni ile çaprazbağlı kitosan sistamin (SA) ve 2-aminoetantiyol (AET) ligandlarıyla modifiye edilerek kadmiyum ve kurşun iyonları adsorpsiyonu incelenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kükürt içeren ligandların kimyasal yapısı a. Sistamin, b. 2-aminoetantiyol

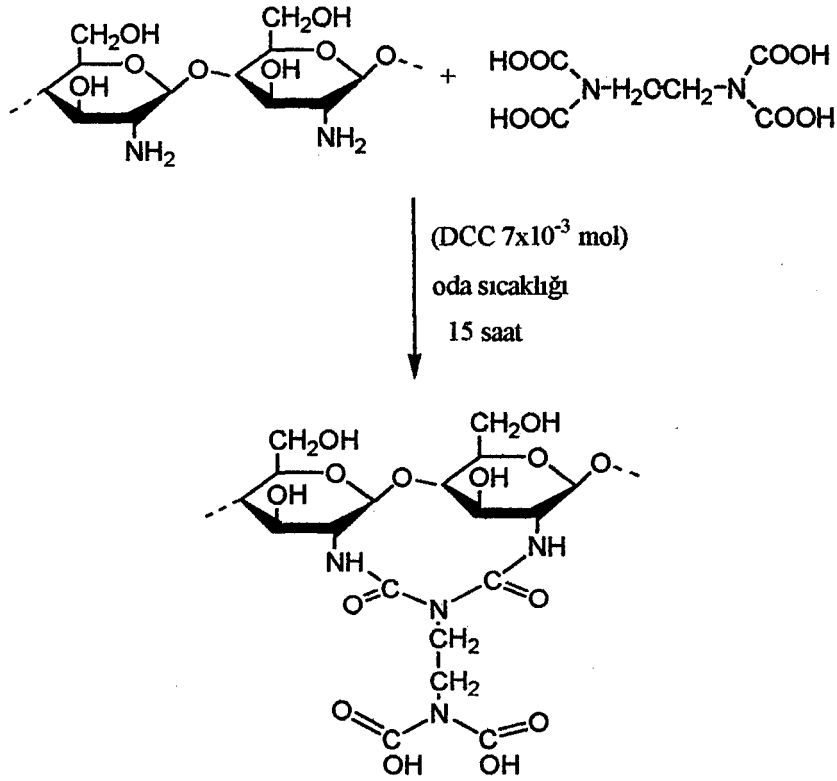
3.1. Çaprazbağlı ve Karboksilat Grubu İçeren Kitosanın Hazırlanması

3.1.1. Kitosanın Glutaraldehi ile Çaprazbağlanması ve EDTA ile Reaksiyonu

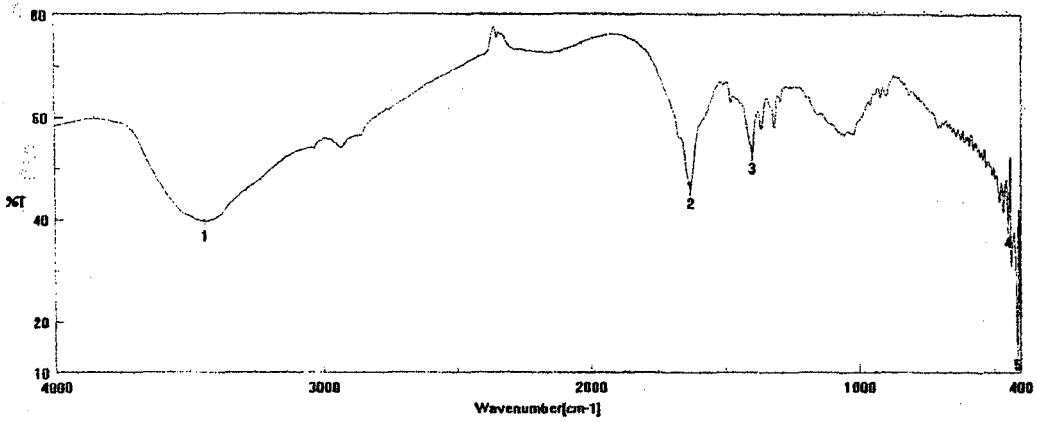
Kitosanı çaprazbağlama amacı ile ilk denemede EDTA kullanılmıştır. EDTA'nın kitosanı çaprazbağlama ajanı olarak kullanıldığı bir çalışma literatürde verilmiştir [24] ve çaprazbağlama denemesi bu çalışmaya benzer şekilde yapılmıştır. Bunun için 50 mL etil alkol ile ıslatılmış 4,0 g kitosan 0,38 g EDTA ile 0,5 mL trietilamin içeren 100 mL etil alkol çözeltisiyle 3,5 saat karıştırılmıştır. Ardından bu karışım 0,50 g N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC) ilavesiyle 12 saat daha karıştırılmış ve kitosan ortamdan süzülerek alınmıştır. Çaprazbağlama çözeltisi ve DCC ile karıştırma işlemi iki defa daha tekrarlandıktan sonra son süzmeden geriye kalan kitosan 3 defa etil alkolle yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen ürünün 0,1 M asetik asit ve 0,25 M HCl çözeltisinde çözüldüğü görülmüştür. Bu çaprazbağlanmanın gerçekleşmediğinin veya yeterince gerçekleşmediğinin bir kanıtıdır. Ayrıca yapılan titrasyon sonucu da EDTA'nın bağlanma derecesinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Buradan EDTA'nın kitosan polimer zincirleri arasına yeterince nüfuz edemediğini, bir bağlanma gerçekleşse bile literatürde verilen sonucun aksine sadece yüzeyde meydana gelen bir reaksiyon olduğunu düşündürmektedir. Bu sonuçla EDTA'nın kitosan için iyi bir çaprazbağlayıcı olmadığı görülmüştür.

Kitosanın çaprazbağlanması için ikinci deneme literatürdeki yayınlarda sıkça verilen ve yaygın olarak kullanılan glutaraldehit ile yapılmıştır. Bu işlemde önce kitosan asetik asit çözeltisinde çözüldükten sonra glutaraldehit çözeltisi ile belli bir süre reaksiyona sokulmuştur (Şekil 1.7). Süzülen ve kurutulan ürün 0,1 M asetik asit ve 0,25 M HCl'de çözünmemiştir. Böylece kitosanın glutaraldehi ile çaprazbağlanması başarıyla gerçekleştirilmiş ve asidik ortamda çözünmesi engellenerek bir adsorban olarak kullanılabilir hale getirilmiştir. Çaprazbağlı kitosana karboksilik asit grupları kazandırılmak amacı ile EDTA ile reaksiyona sokulmuştur (Şekil 3.2). Elde edilen ürünün infrared spektrumu Şekil 3.3'de verilmiştir. Böylece karboksilik asit veya karboksilat gruplarına asidik ortamda

kuaterner amonyum kasyonu şeklinde bulunan sistamin ve 2-aminoetantiyolun elektrostatik olarak yüzeye tutturulması mümkün hale gelmiştir.



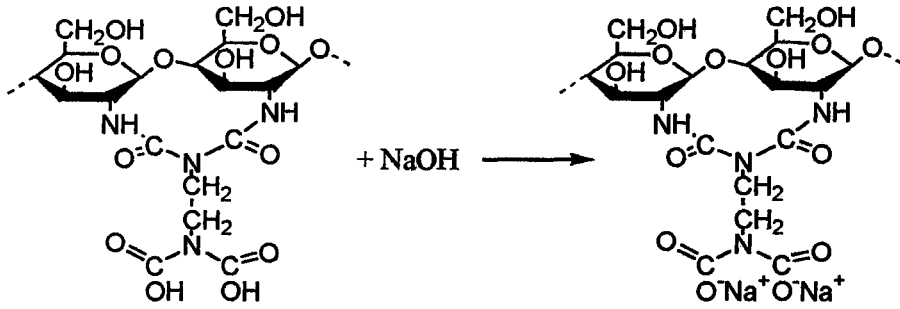
Şekil 3.2. Çaprazbağlı kitosana asit fonksiyonelliği kazandırılması reaksiyonu



Şekil 3.3. Asit fonksiyonelliği kazandırılmış çaprazbağlı kitosanın infrared spektrumu

3.1.2. Karboksilik Asit Gruplarının Na Tuzuna Dönüştürülmesi

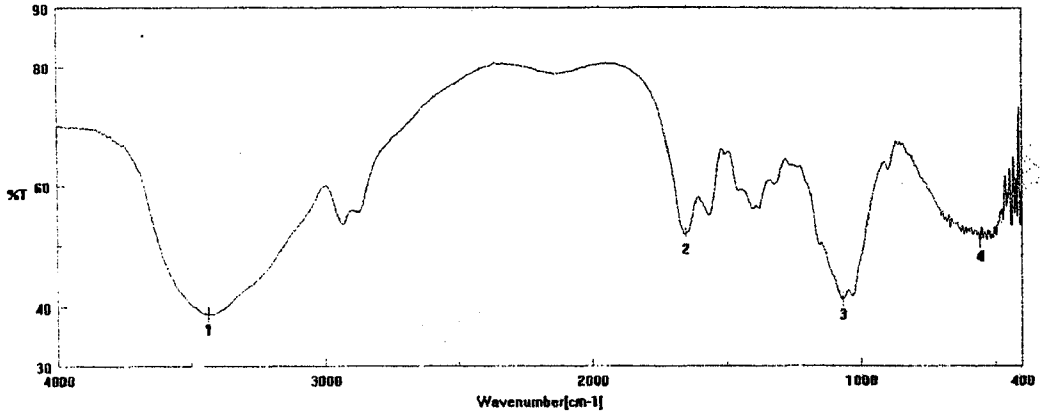
Karboksilik asit grubu içeren EDTA bağlanmış çaprazbağlı kitosana (KÇBE) sistamin ve 2-aminoetantiyol ligandlarının daha kolay bağlanabilmesi için KÇBE, NaOH çözeltisiyle reaksiyona sokularak asidik haldeki karboksilik asit grupları Na tuzuna çevrilmiştir (Şekil 3.4). Süzülen karışımdan kalan kitosan (KÇBE-Na) kurutulurak ligand bağlamaya hazır hale getirilmiştir.



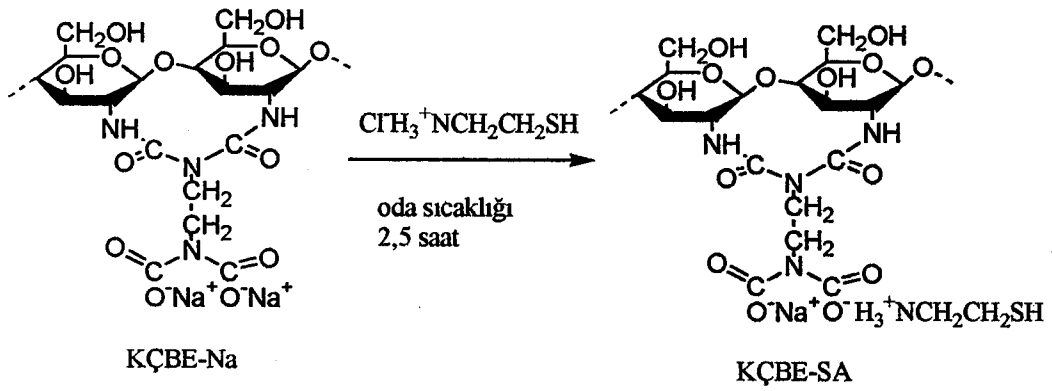
Şekil 3.4. KÇBE'nin Na tuzuna çevrilmesi

3.2. KÇBE-Na'ya 2-Aminoetantiyol ve Sistamin Ligandlarının Bağlanması

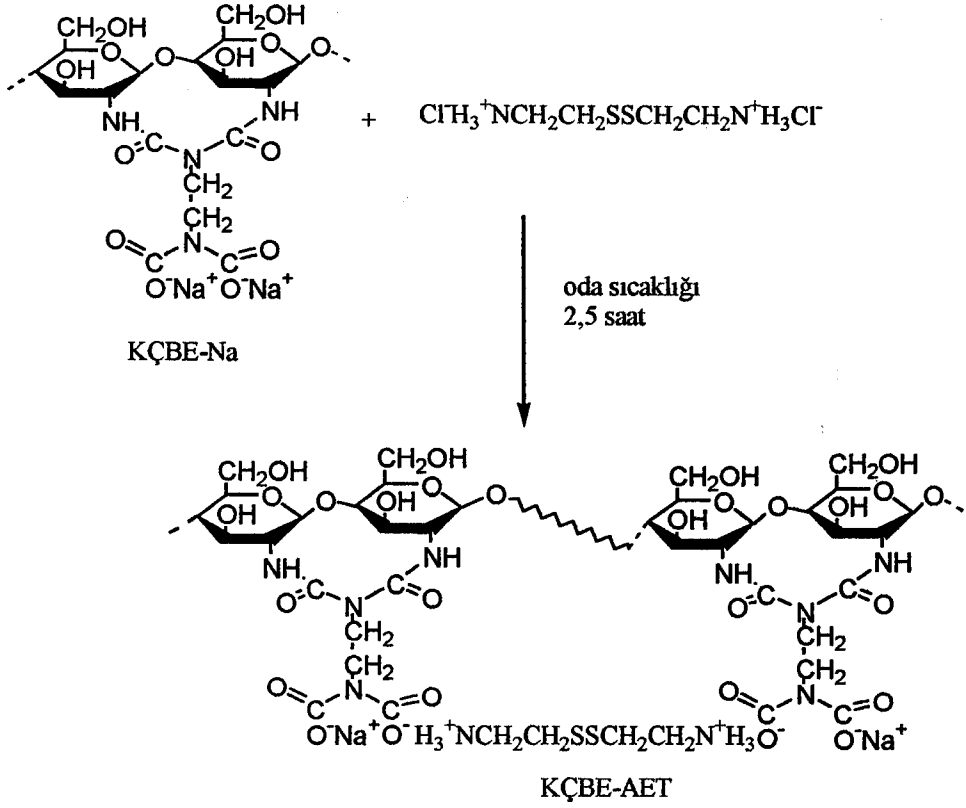
KÇBE-Na'da kitosan taneciklerine bağlı karboksilat gruplarının anyonik karakteri nedeni ile katyon değiştirme yöntemi ile kuaterner amonyum tuzu halindeki iki ligand yüzeye elektrostatik olarak tutturulmuştur. Bu işlem için KÇBE-Na ile ligandlarımız 2,5 saat reaksiyona sokulmuştur (Şekil 3.6 ve 3.7). Böylece KÇBE-Na'nın sistamin (KÇBE-SA) ve 2-aminoetantiyol (KÇBE-AET) içerecek şekilde modifikasyonu yapılmıştır.



Şekil 3.5. Sistamin bağlanmış çaprazbağlı kitosanın infrared spektrumu



Şekil.3.6. KÇBE-Na'a 2-aminoctantiyol bağlanma reaksiyonu



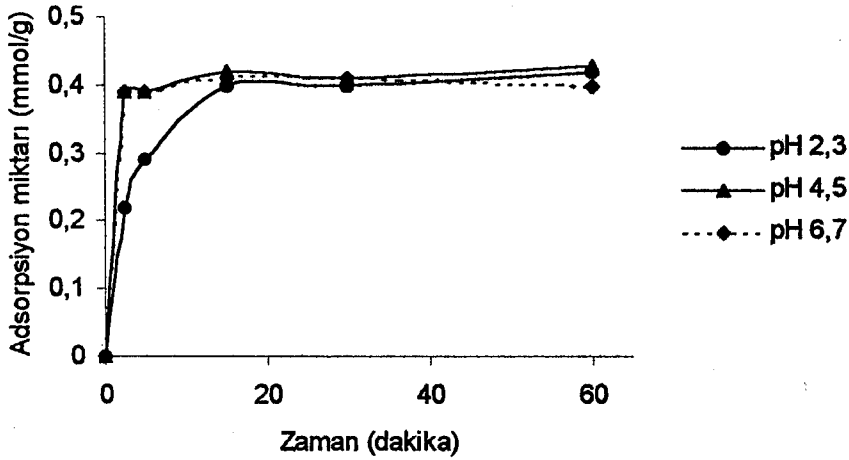
Şekil 3.7. KÇBE-Na'a sistamin bağlanma reaksiyonu

3.3. Yüzeysel Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya Cd(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu

3.3.1 Yüzeysel Sistamin ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'ya (KÇBE-SA) Cd(II) Adsorpsiyonu

3.3.1.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'in Etkisi

Cd(II) pH 7,0'nin üstündeki değerlerde derişime de bağılı olarak Cd(OH)₂ olarak çökmeye başlar. Bunun için Cd(II) adsorpsiyon deneylerinde ortamın pH'ı 2,0-7,0 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.8.'de KÇBE-SA'ya pH'in etkisinin zamanla değişimi verilmiştir.



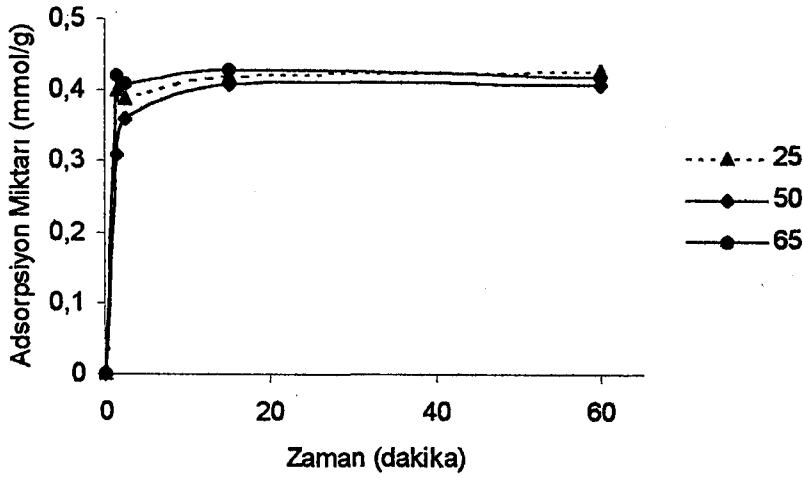
Şekil 3.8. KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi;
Başlangıç derişimi : 100 ppm (25 mL); KÇBE-SA miktarı : 50 mg;
T : Oda sıcaklığı

Şekil 3.8.'den pH 2,3'de KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorplamasının aşağı yukarı 20 dakika sonunda yüksek bir seviyeye ulaştığını görmekteyiz. Bu ortam asidik olduğunda adsorpsiyonun dengeye ulaşmasının daha fazla sürede gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu pH bölgesi deneysel ölçümlerle elde ettiğimiz adsorpsiyon miktarının en düşük olduğu değerlere karşılık gelmektedir. pH 4,5 ve pH 6,7'ye baktığımızda her iki pH değerinde adsorpsiyonun kısa sürede dengeye ulaştığı görülmektedir. Şekilden pH 6,7'de adsorpsiyonun zamanla azaldığı da gözönüne alınarak KÇBE-SA'nın bundan sonra yapılacak adsorpsiyon ölçümlerinin pH 4,5 civarında yapılmasına karar verilmiş ve çalışmalar bu doğrultuda yürütülmüştür.

3.3.1.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.9.'da KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde çözelti oda sıcaklığında iken Cd(II) adsorpsiyonun başlangıçtan itibaren düzenli olarak arttığı görülmektedir. 50 °C'deki adsorpsiyon davranışına bakıldığında başlangıçta adsorpsiyonun oldukça düşük değerlerde seyrettiği bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon değeri oda sıcaklığındaki deney sonucu ile karşılaştırıldığında çok büyük bir farklılık yoktur. Bu sonuçlar bize KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonunda sıcaklık

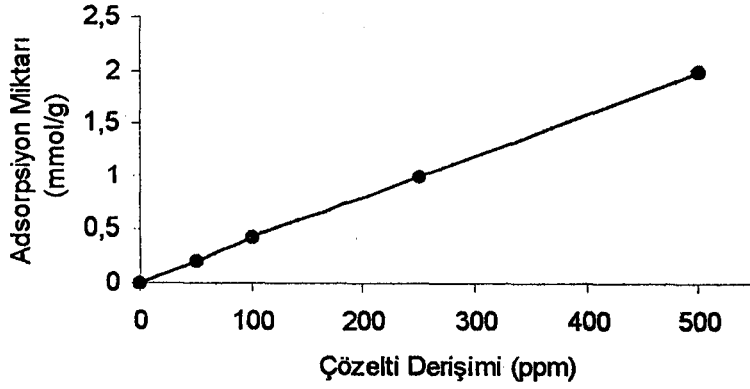
yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesinin başlangıçta düşük seyrettiğini göstermektedir.



Şekil 3.9. KÇBE-SA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi;
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-SA miktarı : 50 mg; pH : 4,5

3.3.1.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

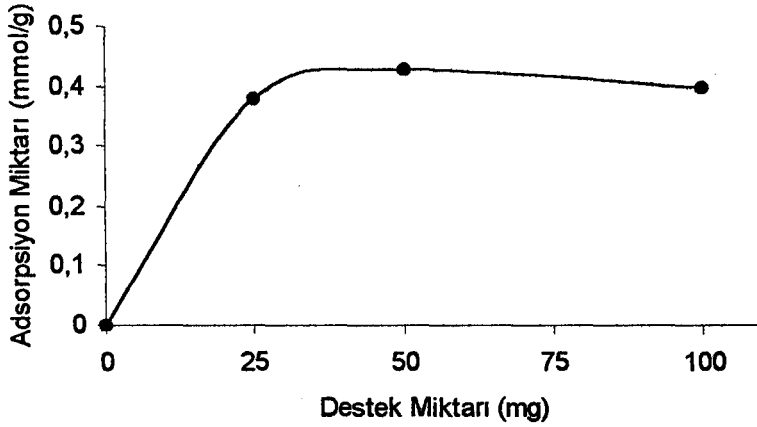
Şekil 3.10.'da KÇBE-SA'ya Cd(II) bağlanmasına Cd(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Şekilden çözelti derişimi arttıkça Cd(II) adsorpsiyonunun da doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Adsorban miktarı sabit olduğundan eğer 50 mg KÇBE-SA'nın 100 ppm'lik 25 mL Cd(II) çözeltisinden adsorpladığı miktar adsorplayabileceği en yüksek değere yakın olsaydı adsorpsiyonun artmadan giderek sabit bir değere ulaşmasını beklenirdi. Ölçüm aldığımız sınırlar içinde ortama Cd(II) eklendikçe adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Başlangıç derişimi arttıkça çoğunlukla % 90 civarında ortamdaki Cd(II) adsorplanmaktadır. Adsorplanan mg Cd(II)/g adsorban cinsinden değerlerimizi ayarlarsak sırasıyla 22 mg/g, 48mg/g, 112mg/g, 225mg/g şeklinde bir adsorpsiyon kapasitesi sözkonusudur.



Şekil 3.10. KÇBE-SA'ya adsorplanan Cd(II) miktarının Cd(II) başlangıç derişimiyle değişimi;
KÇBE-SA miktarı : 50 mg; pH : 4,5; T : 65 °C; Zaman : 15. dakika

3.3.1.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

Şekil 3.11. incelendiğinde destek miktarının artmasıyla Cd(II) adsorpsiyonunda bir miktar artma gerçekleştiği ardından destek miktarı 100 mg iken adsorplanan Cd(II) miktarında bir azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 3.11. KÇBE-SA'ya adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarıyla değişimi;
Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4,5; T : 65 °C; Zaman : 15. dakika

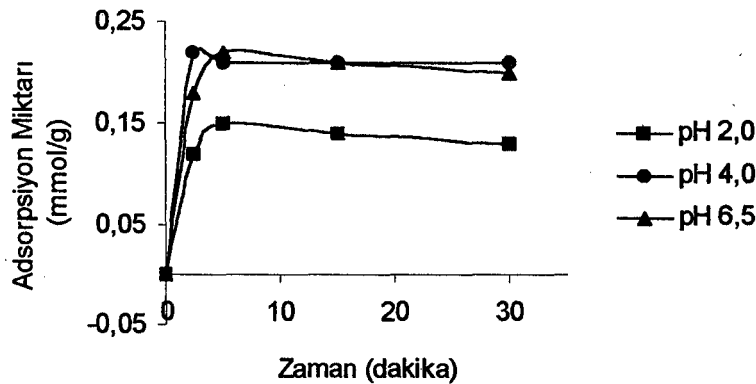
Bu da destek miktarı Cd(II)'nin teorik olarak tamamen uzaklaştırılmasına yetecek miktarda olmasına rağmen çözeltide bir miktar Cd(II) kalmaktadır. Bu bize adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal bağlanmanın dışında ikincil kuvvetlerin de etkin olabileceğini düşündürmektedir. Böylece destek miktarı

artmasına rağmen çözeltideki Cd(II) derişimi sabit olduğundan dinamik bir dengeye ulaşılmakta ve ikincil kuvvetlerin de etkisiyle belli derişimdeki bir çözeltiden Cd(II)'nin tamamıyla adsorplanması mümkün olamamaktadır.

3.3.2. Yüzeyi Sistamin ile Modifiye Edilmiş KÇBE-Na'a (KÇBE-SA) Pb(II) Adsorpsiyonu

3.3.2.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

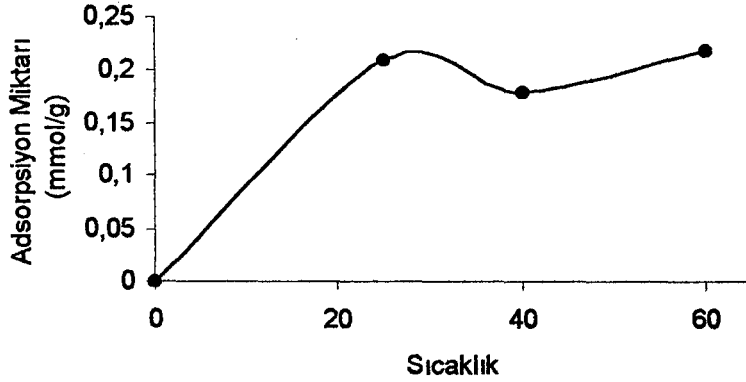
Pb(II) iyonlarının pH 6,5 ve üzerinde derişime de bağı olarak Pb(OH)₂ olarak çökmesinden dolayı Pb(II) adsorpsiyon deneylerinde ortam pH'ı 2,0-6,5 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.12.'de KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonuna pH etkisinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 3.12. KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-SA miktarı : 50 mg; T : Oda sıcaklığı

Şekilden pH 2'de Pb(II)'nin adsorpsiyonunun en düşük değerlerinde olduğu ve giderek azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon miktarının zamanla azalması diğer pH değerlerinde de görülmektedir. Diğer pH değerleri gözönünde bulundurulduğunda pH'ın 4 olduğu durumda adsorpsiyon veriminin en iyi gerçekteştiği görülmektedir. Bu nedenle KÇBE-SA'nın Pb(II)'nin adsorpsiyonunda diğer değişkenler için bu pH değerinde çalışmanın uygun olacağına karar verilmiştir.

3.3.2.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

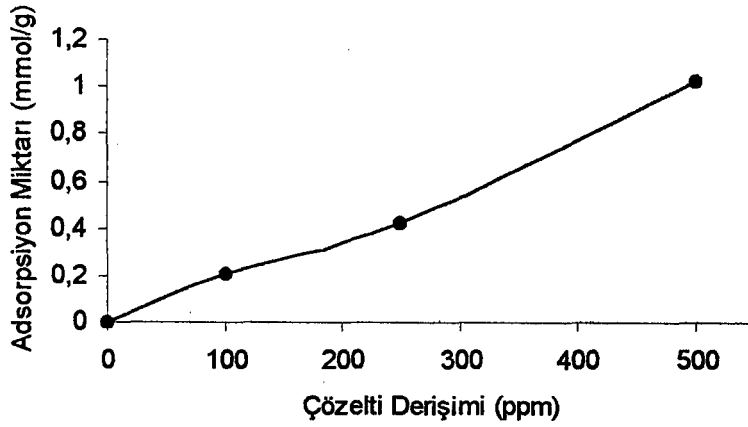


Şekil 3.13. KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-SA miktarı : 50 mg; T : 25 °C;
Zaman:15 dak.

Şekil 3.13'de KÇBE-SA'nın Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde Pb(II) adsorpsiyonunun çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığının üstüne çıktıkça başlangıçta azaldığını fakat 40 °C'den sonra sıcaklık artıkça oda sıcaklığındaki adsorpsiyon değerine yaklaştığını görmekteyiz.

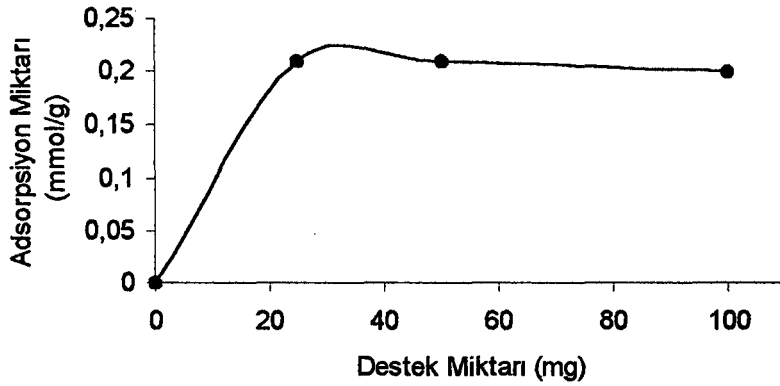
3.3.2.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil 3.14.'de Pb(II) bağlanmasına Pb(II) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Başlangıç derişimi arttıkça kurşun için adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Bu artışın doğrusala yakın bir artış olduğu şekilde görülmektedir.



Şekil 3.14. KÇBE-SA'nın adsorpladığı Pb(II) miktarının Pb(II)'nin derişimi ile değişimi
KÇBE-SA miktarı : 50 mg; pH : 4; T : Oda sıcaklığı ; Zaman : 15. dakika

3.3.2.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi



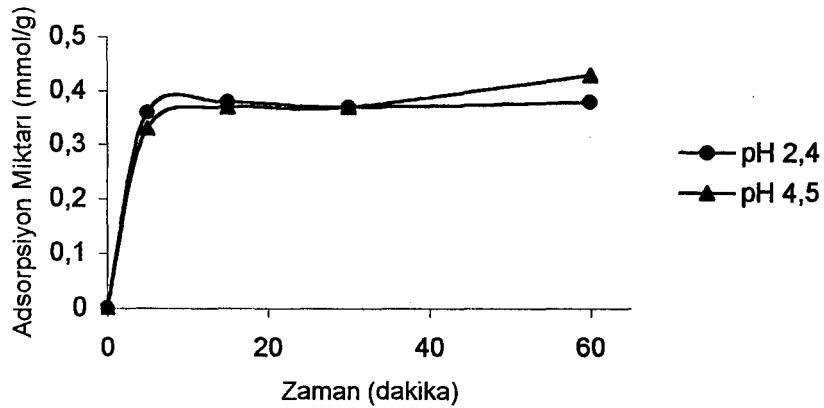
Şekil 3.15. KÇBE-SA'ya adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4; T : Oda sıcaklığı ; Zaman : 15. dakika

KÇBE-SA'nın miktarı arttırıldıkça Pb(II)'nin adsorpsiyon miktarı 25 mg destek miktarından sonra hemen hemen sabit kalmıştır (Şekil 3.15).

3.3.3. Yüzeyi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş KÇBE-Na'a (KÇBE-AET) Cd(II) Adsorpsiyonu

3.3.3.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Cd(II) pH 7,0 nin üstündeki değerlerde derişime de bağı olarak Cd(OH)₂ olarak çökmeye başlar. Bunun için Cd(II) adsorpsiyon deneylerinde ortamın pH'ı 2,0-7,0 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.16'da KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir.

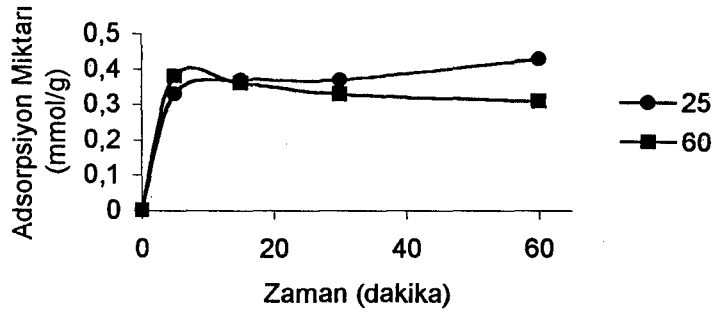


Şekil 3.16. KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-AET miktarı : 50 mg; T : Oda sıcaklığı

Şekle göre ilk 30 dakikaya kadar pH 2,4 değerindeki Cd(II) adsorpsiyonu daha yüksektir. Ancak sonrasında pH 4,5 değerindeki adsorpsiyon kapasitesi artarken pH 2,4 deki adsorpsiyonda dikkate değer bir artış olmamaktadır. Bu sebeple sonraki ölçümler pH 4,5 için alınmıştır.

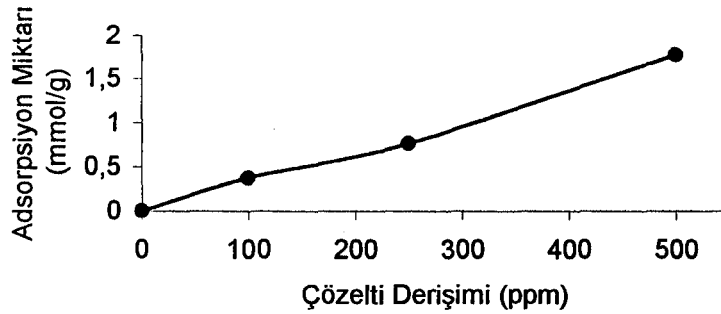
3.3.3.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Şekil 3.11.'de KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden kadmiyum adsorpsiyonunun adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti oda sıcaklığında iken 60 °C'deki adsorpsiyona göre daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 3.17. KÇBE-AET'nin Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi :
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-SA miktarı : 50 mg; pH : 4,5

3.3.3.3. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

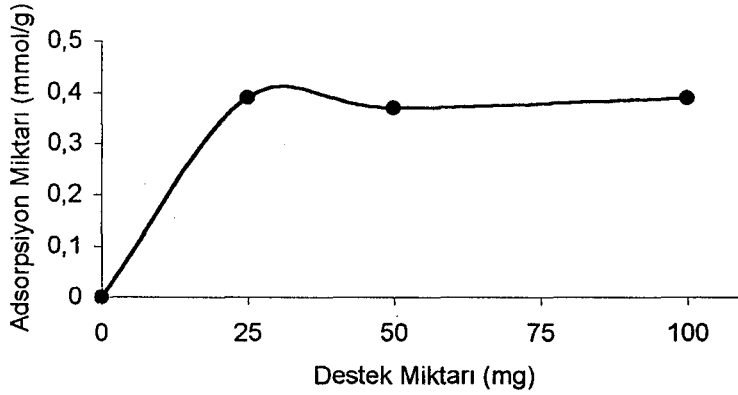


Şekil 3.18. KÇBE-AET'nin adsorpladığı Cd(II) miktarının Cd(II)'nin derişimi ile değişimi
KÇBE-AET miktarı : 50 mg; pH : 4,5; T : Oda sıcaklığı ; Zaman : 15. dakika

Şekil 3.18'de KÇBE-AET'ye Cd(II) bağlanmasının Cd(II) başlangıç derişimi ile değişimi verilmiştir. Şekilden başlangıç derişimi arttırıldıkça adsorpsiyon miktarının da doğrusala yakın bir artış gösterdiği görülmektedir.

3.3.3.4. Cd(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi

KÇBE-AET miktarı arttırıldığında Cd(II) adsorpsiyonunun davranışı Şekil 3.19'da verilmiştir. Destek miktarı 50 mg'a kadar arttırıldığında adsorpsiyonda bir miktar düşme, sonrasında ise bir miktar yükselme görülmektedir.

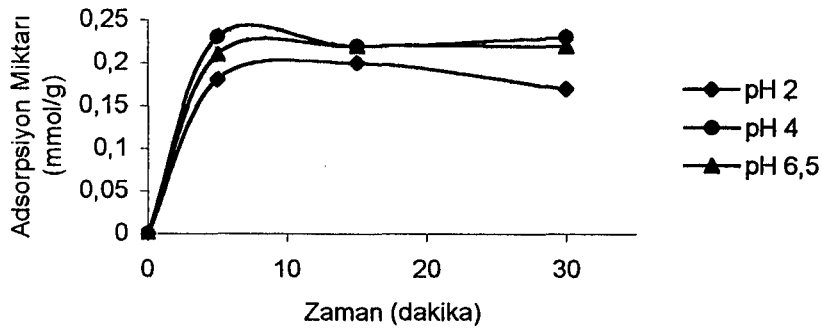


Şekil 3.19. KÇBE-AET'ye adsorplanan Cd(II) miktarının destek miktarı ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4,5; T : 25 °C; Zaman : 15. dakika

3.3.4. Yüzevi 2-aminoetantiyol ile modifiye edilmiş KÇBE-Na'a (KÇBE-AET) Pb(II) Adsorpsiyonu

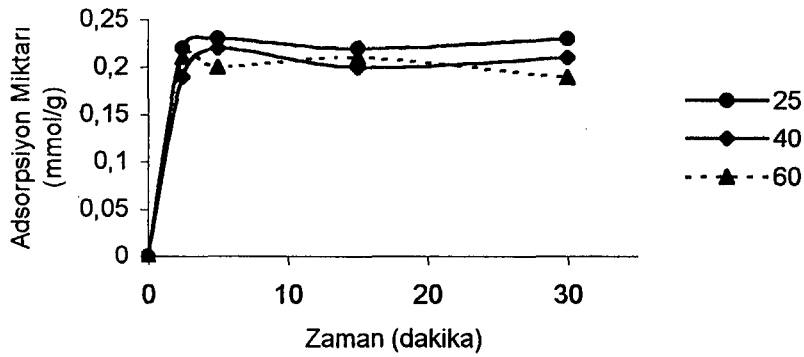
3.3.4.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Metal iyonlarının çözünürlüğünün pH'a bağılılığı gözönüne alınarak Pb(II) iyonlarının pH 6,5 ve üzerinde derişime de bağılı olarak Pb(OH)₂ olarak çökmesinden dolayı Pb(II) adsorpsiyon deneylerinde ortam pH'ı 2,0-6,5 aralığında tutulmuştur. Şekil 3.20.'de KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Çalışılan üç pH değeri arasında pH 2 adsorpsiyon miktarının en düşük olduğu değerdir. pH 4 ve 6,5 karşılaştırıldığında pH 4'ün daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. pH 4 ve civarında yapılacak ölçümlerin en iyi adsorpsiyon değerini vermesi beklendiğinden bundan sonraki ölçümler buna göre alınmıştır.



Şekil 3.20. KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-AET miktarı : 50 mg; T : Oda sıcaklığı

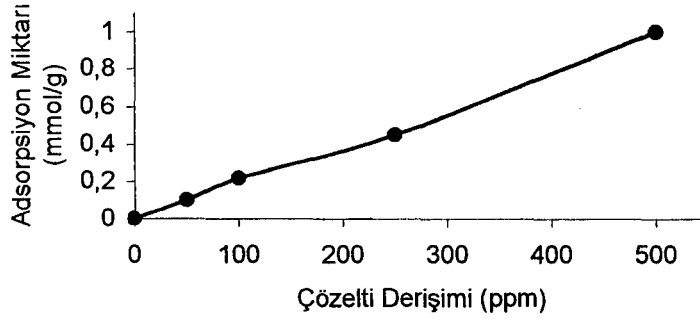
3.3.4.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi



Şekil 3.21. KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; KÇBE-AET miktarı : 50 mg; pH : 4

Şekil 3.21'de KÇBE-AET'nin Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden Pb(II) adsorpsiyonunun 60 °C'de giderek azaldığı 40 °C'de başlangıçta düşük olmasına rağmen sonra giderek arttığı ve 60 °C'dakinden daha iyi bir adsorpsiyon değerine ulaştığı görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon değeri oda sıcaklığında elde edilmiştir ve başlangıçtan itibaren sabit diyebileceğimiz miktarlarda adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

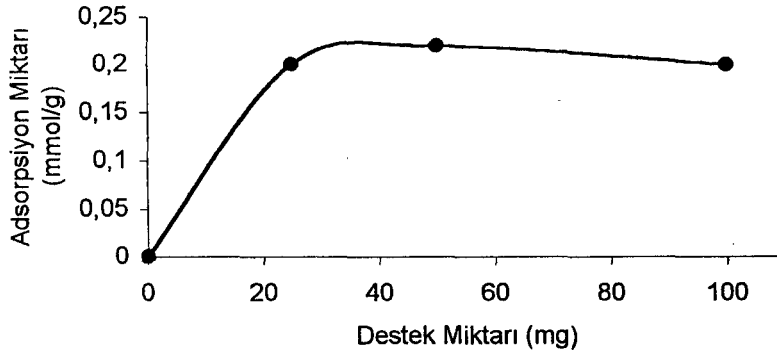
3.3.4.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi



Şekil 3.22. KÇBE-AET'nin adsorpladığı Pb(II) miktarının Pb(II)'nin derişimi ile değişimi
KÇBE-AET miktarı : 50 mg; pH : 4; T : Oda sıcaklığı ; Zaman : 15. dakika

Şekil 3.22.'de KÇBE-AET'ye Pb(II) bağlanmasının Pb(II) başlangıç derişimiyle değişimi verilmiştir. Şekilden başlangıç derişimi arttırıldıkça adsorpsiyon miktarının aşağı-yukarı doğrusal bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu davranış tarzı bu çalışmadaki diğer ölçümler için de paralellik arz etmektedir.

3.3.4.4. Pb(II) Adsorpsiyonuna Destek Miktarının Etkisi



Şekil 3.23. KÇBE-AET'ye adsorplanan Pb(II) miktarının destek miktarı ile değişimi
Başlangıç derişimi : 100 ppm; pH : 4; T : Oda sıcaklığı; Zaman : 15. dakika

KÇBE-AET' miktarı arttırıldıkça Pb(II) adsorpsiyonunun değışimi Şekil 3.23'de görölmektedir ve destek miktarı arttırıldıkça adsorpsiyonda bir miktar iyileşme 50 mg destek kullanılana kadar devam etmiş ancak sonra destek miktarı artmasıyla adsorpsiyonda düşüş gözlenmiş ve denge adsorpsiyon değerine karşılık gelen değerlere ulaşmıştır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada doğal biyopolimer kitinden elde edilmiş kitosan kükürt içeren sistamin ve 2-aminoetantiyol ligandları ile modifiye edilerek kadmiyum ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kitosanın modifikasyonu için üç aşamalı bir yol izlenmiştir.

Bu modifiye edilmiş kitosana kadmiyum ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonu çeşitli pH, sıcaklık, başlangıç iyon derişimi ve adsorban miktarlarında araştırılmıştır.

Kadmiyum iyonu adsorpsiyonu için genel olarak her iki adsorbannın 50 mg'ı kullanıldığında 100 ppm'lik çözeltiden KÇBE-SA farklı pH'larda 15 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerlerine ulaşarak 0,39-0,40 mmol/ g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. En yüksek adsorpsiyon pH 4,5'de elde edilmiştir. Kadmiyum için KÇBE-AET farklı pH'larda 10 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerlerine ulaşarak 0,37-0,43 mmol/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. En yüksek adsorpsiyon pH 4,5'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize KÇBE-SA ve KÇBE-AET ile kadmiyum iyonu adsorpsiyonunda pH 4,5 civarında yapılacak adsorpsiyon ölçümlerinin uygun olduğunu göstermektedir.

Kadmiyum iyonu adsorpsiyonunda KÇBE-SA farklı sıcaklıklarda 10 dakikadan daha az bir sürede denge adsorpsiyon değerlerine ulaşarak 0,40-0,43 mmol/g arasında adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon oda sıcaklığında elde edilmiştir. KÇBE-AET farklı sıcaklıklarda 15 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerlerine ulaşarak 0,31-0,43 mmol/ g arasında adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon oda sıcaklığında elde edilmiştir. Bu verilerden kadmiyum iyonu adsorpsiyonunda KÇBE-SA ve KÇBE-AET için oda sıcaklığında adsorpsiyonun yürütülmesinin uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Kadmiyum iyonu adsorpsiyonunda Cd(II) çözelti derişimi arttırıldıkça adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Ölçtüğümüz en yüksek derişim olan 500 ppm'lik çözelti için KÇBE-SA 2,00 mmol/g, KÇBE-AET 1,78 mmol/g'lık adsorpsiyon kapasitelerine ulaşmıştır. Farklı destek miktarları için adsorpsiyon kapasitesi KÇBE-SA ve KÇBE-AET için 0,40 mmol/ g civarındadır.

Kurşun iyonu adsorpsiyonu için her iki adsorbanın 50 mg'ı kullanıldığında 100 ppm'lik çözeltilerden farklı pH'lar için KÇBE-SA ve KÇBE-AET 10 dakikadan daha az bir sürede denge adsorpsiyon değerlerine ulaşmıştır. KÇBE-SA 0,13-0,21 mmol/g, KÇBE-AET 0,17-0,23 mmol/g arasında metal iyonu adsorplamıştır. Her iki adsorban için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 4,0'de ulaşılmıştır. Bu pH civarındaki çalışmalar adsorpsiyonun verimi için uygundur.

Kurşun iyonu adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda KÇBE-SA 0,18-0,22 mmol/g, KÇBE-AET 0,19-0,23 mmol/g arası adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Her iki adsorban için oda sıcaklığında elde edilen adsorpsiyon değerleri diğer sıcaklıklara tercih edilecek değerlerdedir. Denge adsorpsiyon değerlerine yine 10 dakikadan daha az sürede ulaşılmıştır.

Kurşun iyonu adsorpsiyonunda Pb(II) başlangıç derişimi arttırıldıkça adsorpsiyon miktarı KÇBE-SA ve KÇBE-AET için doğrusal olarak artmaktadır. Ölçüm aldığımız en yüksek değer olan 500 ppm'lik çözeltilerden her iki adsorban 1,0 mmol/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Farklı destek miktarları için KÇBE-SA 0,20-0,21, KÇBE-AET 0,20-0,22 mmol/g arasında adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

Her iki adsorban için uygun çalışma koşulları pH'ın 4,0-4,5 ve sıcaklığın oda sıcaklığı değerlerinde seyrettiği koşullardadır.

Bu sonuçlar yüzeyi sistamin ve ve 2- aminoetantiyol ile modifiye edilmiş kitosanın kadmiyum ve kurşun iyonları adsorpsiyonunda oldukça etkin bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında KÇBE-SA ve KÇBE-AET'nin kadmiyum iyonları adsorpsiyon kapasitesinin kurşun iyonlarından daha fazla olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. GUIBAL, E., DAMBIES, L., MILOT, C. ve ROUSSY, J., *Influence of polymer structural parameters and experimental conditions on metal anion sorption by chitosan*, Polymer International, **48**, 671-680 (1999).
2. RODRIGUES, C.A., LARANJEIRA, M.C.M., de FAVERE, V.T. ve STADLER, E., *Interaction of Cu(II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan*, Polymer, **39**, 5121-5126 (1998).
3. KAWAMURA, Y., YOSHIDA, H., ASAI, S., KURAHASHI, I. ve TANIBE, H., *Effects of chitosan concentration and precipitation bath concentration on the material properties of porous crosslinked chitosan beads*, Separation Science and Technology, **32**, 1959-1974 (1997).
4. MUZZARELLI, R.A.A., *Chitin*, Pergamon, Oxford (1977).
5. OHYA, Y., MARUHASHI, S., SHIZUNO, K., MANO, S., MURATA, J.I. ve OUCHI, T., *Graft polymerization of styrene on chitosan and the characteristics of the copolymers*, J.M.S.-Pure Appl. Chem. A **36**, 339-353 (1999).
6. MONTEIRO, O.A.C. ve AIROLDI, C., *Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions*, Journal of Colloid and Interface Science, **212**, 212-219 (1999).
7. OHYA, Y., TAKEI, T. ve OUCHI, T., *Thermosensitive release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel microspheres coated with lipid multilayers*, Journal of Bioactive and Compatible Polymers, **7**, 242-256 (1992).
8. OHYA, Y., TAKEI, T., KOBAYASHI, H. ve OUCHI, T., *Release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel microspheres immobilizing 5-fluorouracil derivative coated with polysaccharides and their cell specific recognition*, Journal of Microencapsulation, **10**, 1-9 (1993).
9. OHYA, Y., KOBAYASHI, H., SHIRATANI, M. ve OUCHI, T., *Release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5-fluorouracil coated with polysaccharides and their cell-specific cytotoxicity*, Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, **A31**, 629-642 (1994).

10. OUCHI, T., BANBA, T., FUJIMOTO, M. ve HAMAMOTO, S., *Synthesis and antitumor-activity of chitosan carrying 5-fluorouracils*, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry And Physics, **190**, 1817-1825 (1989).
11. YOSHIDA, H., YOSHIKAWA, M. ve KATAOKA T., *Parallel transport of bsa by surface and pore diffusion in strongly basic chitosan*, Aiche Journal, **40**, 2034-2044 (1994).
12. SEO, T., OHTAKE, H., KANBARA, T., YONETAKE, K. ve IJIMA, T., *preparation and permeability properties of chitosan membranes having hydrophobic groups*, Macromolekulare Chemie-Macromolekular Chemistry and Physics, **192**, 2447-246 (1991).
13. VOLESKY, B. ve HOLAN, Z.R., *Biosorption of heavy metals*, Biotechnology Progress, **11**, 235-250 (1995).
14. KONDO, K., NAKAGAWA, S., MATSUMOTO, M., YAMASHITA, Y. ve FURUKAWA, I., *Selective adsorption of metal ions on novel chitosan supported sulfonic acid resin*, Journal of Chemical Engineering of Japan, **30**, 846-851 (1997).
15. CRINI, G., TORRI, G., MARTEL, B., WELTROWSKI, M., MORCELLET, M. ve COSENTINO, C., *Synthesis, NMR study and preliminary sorption properties of two n-benzyl sulfonated chitosan derivatives*, Journal of Carbohydrate Chemistry, **16**, 681-689 (1997).
16. INOUE, K., BABA, Y., YOSHIZUKA, K., NOGUCHI, H. ve YOSHIZAKI, M., *Selectivity series in the adsorption of metal-ions on a resin prepared by crosslinking copper(II)-complexed chitosan*, Chemistry Letters, **8**, 1281-1284 (1988).
17. JHA, I.N., IYENGAR, L. ve RAO, A.V.S.P., *Removal of cadmium using chitosan*, , Journal of Environmental Engineering-ASCE, **114**, 962-974 (1988).
18. MCKAY, G., BLAIR, H.S. ve FINDON, A., *Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan*, Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bioinorganic Physical Theroretical & Analytical Chemistry, **28**, 356-360 (1989).

19. UDAYBHASKAR, P., IYENGAR, L. ve RAO, A.V.S.P., *Hexavalent chromium interaction with chitosan*, Journal of Applied Polymer Science, **39**, 739-747 (1990).
20. KAWAMURA, Y., MITSUHASHI, M., TANIBE, H. ve YOSHIDA, H., *Adsorption of metal-ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **32**, 386-391 (1993).
21. RORRER, G.L., HSIEN, T.Y. ve WAY, J.D., *Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste-water*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **32**, 2170-2178 (1993).
22. HSIEN, T.Y. ve RORRER, G.L., *Effects of acylation and cross-linking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads*, Separation Science and Technology, **30**, 2455-2475 (1995).
23. INOUE, K., YOSHIZUKA, K. ve BABA, Y., *Adsorption of metal ions on chitosan and cross-linked copper(II)-complexed chitosan*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **66**, 2915-2921 (1993).
24. INOUE, K., YOSHIZUKA, K. ve OHTO, K., *Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan*, Analytica Chimica Acta, **388**, 209-218 (1999).
25. KURITA, K., KOYAMA, Y. ve TANIGUCHI, A., *Studies on chitin .9. cross-linking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion*, Journal of Applied Polymer Science, **31**, 1169-1176 (1986).
26. OHGA, K., KURAUCHI, Y. ve YANASE, H., *Adsorption of Cu-2⁺ or Hg-2⁺ ion on resins prepared by cross-linking metal-complexed chitosans*, Bulletin of the Chemical Society Of Japan, **60**, 444-446 (1987).
27. TONG, P., BABA, Y., ADACHI, Y. ve KAWAZU, K., *Adsorption of metal-ions on a new chelating ion-exchange resin chemically derived from chitosan*, Chemistry Letters, **9**, 1529-1532 (1991).
28. INOUE, K., YAMAGUCHI, T., IWASAKI, M., OHTO, K. ve YOSHIZUKA, K., *Adsorption of some platinum-group metals on some complexane types of chemically-modified chitosan*, Separation Science and Technology, **30**, 2477-2489 (1995).

29. GUIBAL, E., JANSSON-CHARRIER, M., SAUCEDO, I. ve LECLOIREC, P., *Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan - effect of the structure on the diffusion properties*, *Langmuir*, **11**, 591-598 (1995).
30. BECKER, T., SCHLAAK, M. ve STRASDEIT, H., *Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives*, *Reactive & Functional Polymers*, **44**, 289-298 (2000).
31. TAN, S., WANG, Y., PENG, C. ve TANG, Y., *Synthesis and adsorption properties for metal ions of crosslinked chitosan acetate crown ethers*, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 2069-2074 (1999).
32. KANG, D.W., CHOI, H.R. ve KWEON, K., *Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions*, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 469-476 (1999).
33. MCKAY, G., HO, Y.S. ve NG J.C.Y., *Biosorption of copper from waste waters*, *Separation and Purification Methods*, **28**, 87-125 (1999).
34. BABA, Y. ve HIRAKAWA, H., *Selective absorption of palladium(ii), platinum(IV), and mercury(II) on a new chitosan derivative possessing pyridyl group*, *Chemistry Letters*, **10**, 1905-1908 (1992).
35. BABA, Y., HIRAKAWA, H. ve KAWANO, Y., *Selective adsorption of precious metals on sulfur-containing chitosan derivatives*, *Chemistry Letters*, **1**, 117-120 (1994).
36. BABA, Y., MASAOKI, K. ve KAWANO, Y., *Selective adsorption of copper(II) over iron(III) on chitosan derivative introducing pyridyl group*, *Chemistry Letters*, **12**, 2389-2392 (1994).
37. BABA, Y., HIRAKAWA, H. ve KAWANO, Y., *Highly selective adsorption resins. I. preparation of chitosan derivatives containing 2-pyridylmethyl, 2-thienylmethyl, and 3-(methylthio)propyl groups and their selective adsorption of precious metals*, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, **69**, 1255-1260 (1996).
38. HIRAKAWA, H., INOUE, K., YAMAGUCHI, T., OHTO, K., ISHIKAWA, Y., NAGATA, J. ve YOSHIZUKA, K., *Adsorption of metal ions on gallium(III)-templated oxine type of chemically modified chitosan*, *Separation Science and Technology*, **31**, 2273-2285 (1996).

39. INOUE, K., OHTO, K., YOSHIZUKA, K., BABA, Y., SHINBARU, R., KINA, K. ve BUNSEKI, K., *Adsorption behavior of metal-ions on some carboxymethylated chitosans*, **42**, 725-731 (1993).
40. INOUE, K., OHTO, K., YOSHIZUKA, K., SHINBARU, R., KINA, K. ve BUNSEKI, K., *Adsorption behaviors of some metal-ions on chitosan modified with edta-type ligand*, **44**, 283-287 (1995).
41. INOUE, K., OHTO, K., YOSHIZUKA, K., YAMAGUCHI, T. ve TANAKA, T., *Adsorption of lead(II) ion on complexane types of chemically modified chitosan*, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, **70**, 2443-2447 (1997).
42. JUANG, R.S. ve JU, C.Y., *Equilibrium sorption of copper(II)-ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto cross-linked, polyaminated chitosan beads*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 5403-5409 (1997).
43. YOSHIZUKA, K., LOU, Z.R. ve INOUE, K., *Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal*, *Reactive & Functional Polymers*, **44**, 47-54 (2000).
44. KANG, D.W., CHOI, H.R. ve KWEON, D.K., *Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions*, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 469-476 (1999).
45. FREEMAN, A. ve DROR, Y., *immobilization of disguised yeast in chemically cross-linked chitosan beads*, *Biotechnology and Bioengineering*, **44**, 1083-1088 (1994).
46. GIACOMINI, C., FRANCO-FRAGUAS, L., BATISTA-VIERA, F. ve VILLARINO, A., *immobilization of beta-galactosidase from Kluyveromyces lactis on silica and agarose: comparison of different methods*, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, **4**, 313-327 (1998).
47. CESTARI, A.R. ve AIROLDI, C., *Diamine immobilization on silica gel through the sol-gel process and increase in the organic chain by using glutaraldehyde followed by ethylenediamine*, *Langmuir*, **13**, 2681-2686 (1997).

48. NAVARRO, J.M. ve MONSAN, P., *Studies on mechanism of interaction of glutaraldehyde with microorganisms*, Annales de Microbiologie, **B127**, 295-307 (1976).
49. MONSAN, P., PUZO, G. ve MAZARGUIL, H., *Mechanism of formation of glutaraldehyde-protein bonds*, Biochimie, **57**, 1281-1292 (1975).
50. PIRON, E., ACCOMINOTTI, M. ve DOMARD, A., *Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption*, Langmuir, **13**, 1653-1658 (1997).
51. ROBERTS, G.A.F., TAYLOR, K.E., *Chitosan gels .3. the formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde*, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, **190**, 951-960 (1989).
52. THACHARODI, D. ve RAO, K.P., *Propranolol hydrochloride release behavior of cross-linked chitosan membranes*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **58**, 177-181 (1993).
53. KURITA, K., KOYAMA, Y. ve TANIGUCHI, A., *Studies on chitin .9. cross-linking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion*, Journal of Applied Polymer Science, **31**, 1169-1176 (1986)
54. KOYAMA, Y. ve TANIGUCHI, A., *Studies on chitin .10. homogeneous cross-linking of chitosan for enhanced cupric ion adsorption*, Journal of Applied polymer Science, **31**, 1951-1954 (1986).
55. MASRI, M.S., RANDALL, V.G. ve PITTMAN, A.G., *Removal of Metallic Ions by partiallycrosslinked polyamine polymer*, A.C.S. Polymer Repr., **19**, 483-488 (1978).
56. SHI, Y.C., JIANG, Y.M., SUID.X., LI, Y.L., CHEN, T., MA, L. ve DING Z.T., *Affinity chromatography of trypsin using chitosan as ligand support*, Journal of Chromatography, **742**, 107-112 (1996).
57. FURLAN, L., de FAVERE, V.T. ve LARANJEIRA, M.C.M., *Adsorption of calcium ions by graft copolymer of acrylic acid on biopolymer chitin*, Polymer, **37**, 843-846 (1996).

58. ZENG, X. ve RUCKENSTEIN, E., *Trypsin purification by p-aminobenzamidine immobilized on macroporous chitosan membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 159-165 (1998).
59. INUKAI, Y., CHINEN, T., MATSUDA, T., KAIDA, Y. ve YASUDA, S., *Selective separation of germanium(IV) by 2,3-dihydroxypropyl chitosan resin*, Analytica Chimica Acta, **371**, 187-193 (1998).
60. INUKAI, Y., KAIDA, Y. ve YASUDA, S., *Selective adsorbents for germanium(IV) derived from chitosan*, Analytica Chimica Acta, **343**, 275-279 (1997).
61. COTTON, F.A. ve WILKINSON, G., *Advanced inorganic chemistry*, Wiley, New York, USA (1980).
62. LOVENBERG, W., *Iron-sulfur proteins*, Academic, New York, USA (1973).
63. SYKES, A.G., *Advances in inorganic chemistry*, Academic Press, San Diego, CA (1992).
64. COON, M.J. ve WHITE, R.E., *Metal ion activation of dioxygen*, Wiley, New York, USA (1980).
65. KUEHN, C.G. ve TAUBE, H., *Amineruthenium complexes of hydrogen-sulfide and related sulfur ligands*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 689-702 (1976).
66. CASAS, J.S., SANCHEZ, A., BRAVO, J., GARCIA-FONTAN, S., CASTELLANO, E.E. ve JONES, M.M., *Cadmium coordination chemistry related to chelate therapy*, Inorg. Chim. Acta, **158**, 119-126 (1989).
67. SHAIKH, Z.A. ve LUCIS, O.J., *Biological differences in cadmium and zinc turnover*, Arch. Environ. Health, **24**, 410-418 (1972).
68. CHERIAN, M.G., ONOSAKA, S., CARSON, G.K. ve DEAN, P.A.W., *Biliary-excretion of cadmium in rat.5.effects of structurally related mercaptans on chelation of cadmium from metallothionein*, J. Toxicol. Environ. Health, **9**, 389-399 (1982).
69. RAU, W. ve PLANASBOHNE, F., *Enhancement of the kidney Cd burden by SH-containing agents*, Biol. Trace Element Res., **21**, 227-231(1989).

70. GALE, G.R., SMITH, A.B. ve WALKER, E.M., *Diethyldithiocarbamate in treatment of acute cadmium poisoning*, Ann. Clin. Lab. Sci., **11**, 476-483 (1981).
71. JONES, S.G., JONES, M.M., BASINGER, M.A., BURKA, L.T. ve SHINOBU, L.A., *Polarity and antidotal efficacy of dithiocarbamates in acute cadmium in toxication*, Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., **40**, 155-164 (1983).
72. GALE, G.R., ATKINS, L.M., WALKER, E.M., SMITH, A.B. ve JONES, M.M., *Mechanism of diethyldithiocarbamate, dihydroxyethylthiocarbamate and dihydroxymethylthiocarbamate action on distribution and excretion of cadmium*, Ann. Clin. Lab. Sci., **13**, 474-481 (1983).
73. JONES, S.G., SINGH, P.K. ve JONES, M.M., *Use of the topliss scheme for design of more effective chelating-agents for cadmium decorporation*, Chem. Res. Toxicol., **1**, 234-237 (1988).
74. KOJIMA, S., KAMINAKA, K., KIYOZUMI, M. ve HONDA, T., *Comparative effects of 3 chelating-agents on distribution and excretion of cadmium in rats*, Toxicol. Appl. Pharmacol., **83**, 516-524 (1986).
75. SINGH, P.K., JONES, S.G., GALE, G.R., JONES, M.M., SMITH, A.B. ve ATKINS, L.M., *Selective removal of cadmium from aged hepatic and renal deposits-N-substitued talooctamine dithiocarbamates as cadmium mobilizing agents*, Chem. Biol. Interactions, **74**, 79-91 (1990).
76. RUBIN, M., GIGNAC, S., BESSMAN, S.P. ve BELKNAP, E.L., *Enhancement of lead excretion in humans with EDTA*, Science, **117**, 659-660 (1953).
77. HOFMANN, U. ve SEGEWITZ, G., *Influence of chelation therapy on acute lead-intoxication in rats*, Arch. Toxicol., **34**, 213-225 (1975).
78. XU, Z.F. ve JONES, M.M., *Comparative mobilization of lead by chelating-agents*, Toxicology, **53**, 277-288 (1988).
79. CHISOLM, J.J. ve THOMAS, D.J., *Use of 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate in treatment of lead-poisoning in children*, J. Pharmacol. Exp. Ther., **235**, 665-669 (1985).

80. ABUDARI, K., HAHN, F.E. ve RAYMOND, K.N., *Lead sequestering agents 1. Synthesis, physical properties, and structures of lead thiohydroxamato complexes*, J. Am. Chem. Soc., **112**, 1519-1526 (1990).
81. YILDIZ, A., GENÇ, Ö. ve BEKTAŞ, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, Ankara, Türkiye (1997)