

Su arıtma için etkin malzeme

Mehmet Pişkin^{1,2}

¹Gıda İşleme Bölümü /Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye

² İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı/ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye

mehmetpiskin@comu.edu.tr

Özet –Farklı kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için yeni ve daha etkili malzeme ve teknolojiler geliştirmeye olan ilgi sürekli artmaktadır. Bu amaçla kitin ve kitosan, suda çözünen organikler ve ağır metal iyonları gibi bazı tehlikeli kirleticileri ilginç bir şekilde uzaklaştırma kapasiteleri nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Kitin ve kitosan bolluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği, toksik olmaması, biyoyumluluğu, yenilenebilir doğası, düşük maliyeti, çok yönlülüğü ve kimyasal modifikasyon kolaylığı ile bilinir. Özelliklerine bağlı olarak, bu polisakkaritler, atık su arıtma alanındaki uygulamalar için güçlü adaylardır. Ayrıca, bu biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen karbonhidrat polimerleri, bol ve yenilenebilir kaynaklar olan düşük maliyetli sorbentler kategorisine girer. Kitinin sınırlı çözünürlüğü ve kitosanın pH'ına karşı yüksek hassasiyeti bazı fizibilite sorunları da oluşturur. Bu bağlamda, birçok çalışma, su arıtma amacıyla iyileştirilmiş özelliklere sahip türevler ve kompozitler geliştirmek için kitin ve kitosanın kimyasal modifikasyonunu önermektedir. Bu çalışmada, adsorpsiyon, pıhtılaşma/flokülasyon ve UF saflaştırma süreçleri gibi kitin/kitosan materyallerini içeren su saflaştırması için en uygun yöntemlere odaklanılmış olup, kitin ve kitosan, türevleri ve bileşikleri ile, su arıtma uygulamaları perspektifinden incelenerek, temsili organik kirleticilerin ve ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasındaki avantajları bildirilmiş olup adsorpsiyon, pıhtılaşma/flokülasyon ve ultrafiltrasyon gibi saflaştırma işlemlerini yöneten prensipler ve mekanizmalar da irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler –Su arıtma, kitin, kitosan, organik kirletici, ağır metal

I. GİRİŞ

Çok çeşitli toksik bileşikler, özellikle organik kirleticiler ve ağır metaller tarafından su kirliliği, gelecek nesiller için içme suyunun kalitesi üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle ciddi bir çevresel sorun haline gelmiştir. Atık sulardan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için yeni ve daha verimli malzeme ve teknolojilerin geliştirilmesine olan ilgi sürekli artmaktadır. İlgili süreçlere bağlı olarak, atık su arıtma işlemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak sınıflandırılabilir. Uygun arıtma seçimi, kirleticinin doğası ve konsantrasyonu ile yatırım ve işletme maliyetleri dikkate alınarak yapılır. Çok yönlülükleri ve geniş özellik yelpazesi nedeniyle, polimerler ve polimer bazlı kompozitler, adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon veya

filtrasyon işlemleriyle membran ayırma gibi atık su arıtmalarında önemli bir rol oynamaktadır [1]. Sentetik polimerlerle karşılaştırıldığında, doğal polimerler daha ucuz ve daha etkili adsorbanlar geliştirmek için araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Biyopolimerler, ayırt edici yapıları, fizikokimyasal özellikleri, yüksek reaktiviteleri ve kimyasal kararlılıkları sayesinde sentetik polimerlere gerçek bir alternatif oluşturmaktadır. Kimyasal yapıda (hidroksil, karboksil, amino veya asetamido) farklı fonksiyonel grupların varlığı, aromatik bileşiklere ve metallerle karşı yüksek seçiciliğe sahip yeni biyo-adsorbanların sentezine izin verir [1]. Bunlar arasında kitin, kitosan, nişasta, selüloz gibi polisakkaritler ve bunların türevleri, biyolojik olarak parçalanabilirlik, toksik olmama ve biyoyumluluk gibi çevre dostu özellikleriyle

bilinmektedir [2]. Aynı şekilde, fiziksel ve kimyasal etkileşimler yoluyla çok çeşitli moleküllere bağlanma yetenekleri de büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle, toksik bileşikler için verimli adsorpsiyon özellikleri, onları su arıtımı (kirleticilerin uzaklaştırılması) ve ayırma işlemleri (önemli metallerin geri kazanılması) için ideal adaylar yapmıştır [3]. Kitin ve kitosan, kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve suda çözünen organikler ve metal iyonları gibi belirli kirleticiler için çekici uzaklaştırma kapasitelerine sahip oldukları kanıtlanmıştır. Ayrıca, bu karbonhidrat polimerleri (kitin ve kitosan), ticari aktif karbonlar veya sentetik iyon değiştirici malzemelerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli sorbentler kategorisine girer. Endüstriyel olarak, küresel ölçekte en çok bulunan ikinci doğal polimer olarak bilinen kitin,

(i) bir asit muamelesi yoluyla kalsiyum karbonatın çözünmesi;

(ii) alkali ekstraksiyon yoluyla protein çözündürme;

(iii) renk giderme ile pigment giderme; olmak üzere üç aşamalı bir prosedürle esas olarak kabuklulardan (yengeç, kril, kerevit) çıkarılır. Sonuç olarak, en önemli kitin türevi olan kitosan, genellikle alkali ortamda kısmi deasetilasyon ile elde edilir [4]. Bu doğal polimerlerin çevre dostu, bol, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir kaynaklar gibi faydalı özelliklerine rağmen, kitinin sınırlı çözünürlüğü ve kitosanın pH'ına yüksek duyarlılığı bazı fizibilite sorunları ortaya çıkarmaktadır [5]. Kitosanın kimyasal modifikasyonu ile ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmalara göre, kitosanın kimyasal modifikasyonu, atık su arıtımı amacıyla geliştirilmiş özelliklere sahip türevler ve kompozitler vermiştir [5]. Yeterli fiziksel-kimyasal özelliklere sahip kitosan bazlı sorbentler elde etmek için genellikle çapraz bağlama ajanları kullanılır. Bu tür çapraz bağlama maddeleri, glutaraldehit [4], genipin, glioksal, epiklorohidrin veya etilen glikol diglisidil eteri ifade eder [6]. Atık su arıtımında kullanılan kitosan bazlı kompozitler, aktif kil, montmorillonit, bentonit veya manyetik özelliklere sahip oksit partikülleri gibi çeşitli inorganik maddeler içerir [5].

Bu çalışmada, atık su arıtımında kullanılan kitosan bazlı malzemelerle ilgili literatür araştırmalar ışığında, adsorpsiyon, pıhtılaşma/flokülasyon ve ultrafiltrasyon saflaştırma prosesleri olmak üzere üç yöne odaklanılmıştır. Bu proseslerden adsorpsiyon;

yüksek verimliliği, geniş mevcudiyeti, düşük maliyeti ve kolay kullanımı nedeniyle [7]; koagülasyon/flokülasyon- katı-sıvı ayrımı elde etmek için kullanılan en basit ve en etkili tekniklerden biri olarak [8]; ve membran ultrafiltrasyon ise adsorpsiyona kıyasla nispeten daha az çalışılmış bir yaklaşım olmasından dolayı ana hatlarıyla irdelenmiştir. Ayrıca, kitin ve kitosan, çevresel uygulamalar açısından ve sulu çözeltilerden organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasındaki avantajlarının önemi de irdelenmiştir. Temel amaç, atık su arıtma ve su arıtma için kullanılan bu biyopolimerlerin en önemli özellikleri ve avantajları hakkında güncel bilgiler sağlamaktır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Farklı kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için yeni ve daha etkili malzeme ve teknolojiler geliştirmeye olan artan ilgi nedeniyle kitin ve kitosan, suda çözünen organikler ve ağır metal iyonları gibi bazı tehlikeli kirleticileri ilginç bir şekilde uzaklaştırma kapasiteleriyle ilgili araştırmalar, önceden belirlenmiş uygunluk kriterlerine uyan ampirik kanıtları toplayarak ve özetleyerek tanımlanmış bir araştırma sorusuna cevap veren sistematik inceleme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR

A. Adsorpsiyon Yoluyla Atık Su Arıtımı

Kitin ve kitosanın adsorban olarak uygulanması, organik ve ağır metallerle yüklü atık suların arıtımında büyük ilgi çekmiştir. Kitin, birçok hidroksil ve asetamido grubu içeren doğal bir polimerdir. Kitosan (bir kitin türevi), çoğunlukla hidroksil ve amino grupları içeren hidrofilik bir polimerdir. Adsorpsiyon mekanizması (kitin ve kitosan anlamına gelir) elektrostatik çekime (aniyonik organik kirleticiler için) ve datif koordinasyona (ağır metal katyonları için) dayanır. Böyle bir mekanizmada yer alan parçalar, sırasıyla kitin ve kitosandan asetamido ve amino gruplarıdır [5].

B. Adsorpsiyon Prosesinin Prensibi

Bir yüzey olayı olarak adsorpsiyon, yüzeyde veya iki fazın arayüzünde belirli bir bileşiğin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanır. Katı bir yüzeye yapışan bileşene adsorbat, yüzeyin

kendisine adsorban denir. Deneysel koşullarla (sıcaklık, pH, temas süresi, kirletici konsantrasyonu ve temas yüzey alanı) birlikte adsorban ve adsorbatın doğası, adsorpsiyon sürecini etkileyen ana faktörlerdir [9]. Adsorpsiyon, özellikle metal kanyonları ve suda çözünen refrakter organik moleküller gibi biyolojik olarak kolayca parçalanamayan belirli kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniği temsil eder [9]. Gereksinimlere bağlı olarak, atık su arıtımında kesikli ve sürekli olmak üzere iki adsorpsiyon sistemi kullanılabilir. Kesikli teknik, maksimum adsorpsiyon kapasitelerini ve adsorpsiyon hızlarını belirlemek ve adsorbent ile sorbat arasındaki termodinamik parametreleri ve etkileşimleri araştırmak için kullanılır [9]. Büyük ölçekli uygulamalar için sürekli adsorpsiyon kullanılır. Sürekli işlem, dolgulu yataklı kolonlarda gerçekleştirilir. Bununla birlikte, sürekli modda elde edilen uzaklaştırma verimliliği genellikle toplu işlemlerde elde edilenden daha düşüktür [9]. Çözünen afinite ile ilgili olarak, fiziksel, iyon değişimi ve kimyasal adsorpsiyon ayırt edilebilir. Fiziksel adsorpsiyon, esas olarak, adsorban ile adsorbanın yüzeyi arasındaki elektrostatik kuvvetlerle tamamlanan Van der Waals çekimi ile açıklanır [9]. İkinci tip adsorpsiyon, çoğunlukla yüzeyde tutulan iyonlar arasında meydana gelen elektrostatik kuvvetlere dayanır ve genellikle iyon değiştirme adsorpsiyonu olarak adlandırılır [9]. Kimyasal adsorpsiyon, katı ve adsorbe edilen madde arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyon, madde katı yüzeye kovalent bağlarla bağlandığında gerçekleşir. Genellikle, basınç ve sıcaklık koşullarının uygun olması koşuluyla, tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon meydana gelebilir. Buna karşılık, kemisorpsiyon oldukça seçicidir. Ayrıca, özellikle aktif alanlar daha önce adsorbe edilmiş moleküller tarafından bloke edilmemişse, yalnızca belirli adsorptif ve adsorban türleri arasında mümkündür [9]. Adsorpsiyon işlemi, adsorbanın doğası ve yapısından adsorbat ve reaksiyon ortamının fiziksel ve kimyasal özelliklerine kadar birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenle, adsorpsiyon kapasitesini sorbatın özellikleri (fonksiyonel gruplar, polarite, hidrofobik/hidrofilik karakter, boyut ve moleküler ağırlık), ortamın durumu (çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı, sorbent konsantrasyonu ve iyonik kuvvet) ve sorbent tipi (yüzey alanı, gözeneklilik, fonksiyonel grup dağılımı) etkileyen en önemli

faktörleridir [10]. Adsorpsiyon işlemi, çözünenin bir çözümlüden uzaklaştırılmasına ve çözelti ile adsorban arasında bir denge sağlanana kadar yüzey konsantrasyonunun değiştirilmesine dayanır. Dengedeki adsorpsiyon miktarı genellikle aşağıdaki denkleme göre belirlenir [32]:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000}$$

q, adsorpsiyon kapasitesini ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) belirtir; C_0 ve C , sırasıyla, çözeltideki kirleticinin ilk ve son konsantrasyonlarıdır ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V , çözeltinin hacmidir (mL); ve m , adsorbanın (g) kütlesini temsil eder. Sıklıkla, adsorpsiyon izotermi, bir malzemenin sabit bir sıcaklıkta bir yüzey (daha genel olarak bir sınır yüzey üzerinde) üzerindeki adsorpsiyon dengesini açıklamak için kullanılır. Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips ve Dubinin Radushkevich [10] gibi literatür raporları sıklıkla izoterm modelleri sağlar. Geleneksel adsorpsiyon izoterm denklemleri, Langmuir ve Freundlich izotermidir, çünkü her ikisi de lineer formlara dönüştürülebilir ve bu nedenle adsorpsiyon işleminin ana parametreleri, lineer regresyon veya grafiksel yollarla kolayca hesaplanır [10]. Ayrıca, Dubinin-Radushkevich modeli genellikle adsorpsiyon proses tipini (fiziksel, iyon değişimi veya kimyasal adsorpsiyon) belirlemek için kullanılır. Sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E_S ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), adsorpsiyonun doğasını gösteren bu modelin ana parametresidir. Genel olarak, $E_S < 8$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ise süreç fizisorpsiyona dayalıdır. Buna karşılık, E_S 8 ila $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ arasında değişiyorsa sorpsiyon işlemi iyon değişimine dayanır [10]. Daha yüksek ortalama serbest enerji değerleri için, adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşimlere (kimyasal soğurmalar) bağlanabilir. Ayrıca, Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ad}) gibi termodinamik parametreler de adsorpsiyonun doğasını gösterebilir. Örneğin, 0 ile $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve -80 ile $-400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ arasındaki ΔG_{ad} aralıkları, sırasıyla fizisorpsiyon ve kemisorpsiyona bağlanabilir [10]. Bu çizgiyi izleyerek, ara aralığın (-20 ila $-80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) iyon değişimi olayıyla bağlantılı olabileceği varsayılabilir.

C. Ağır Metallerin Adsorpsiyonu

Ağır metallerle yüklü atık suların, uzun biyolojik yarı ömürleri ve bu tür kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamayan doğası nedeniyle çok toksik olduğu

düşünülmektedir. Metaller genellikle insan vücudunun farklı bölgelerinde birikerek ciddi hastalıklara ve rahatsızlıklara neden olur. Bu bağlamda ağır metal kirliliğinden sorumlu endüstrilerin ürettiği tehlikeli atıkların kontrol altına alınması ve bertaraf edilmesi son derece önemlidir [11]. Kitin tarafından ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine yeni bir literatür incelemesi [12] en iyi kinetik ve izoterm uydurma modellerinin yanı sıra maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden bahseden kitin bazlı adsorbanların ilgili bir listesini sağlamıştır. Olası adsorpsiyon mekanizmalarını öneren araştırmalara özel önem verilmiştir. Çoğu durumda, kitin ve metal arasındaki etkileşim mekanizması, biyopolimerin asetilamino gruplarının nitrojen atomlarını içeren koordinasyon bağları ile gerçekleşir. Genel olarak, nitrojen atomu, yalnız çift elektronların vericisi olarak hareket ederken, metal katyonu, elektron alıcısı olarak hareket eder. Ağır metal katyonunun d-orbitallerinin hibritleşmesinin, diğer atomlardan gelen yalnız çift elektronları barındırabilen boşluklar oluşturup ayrıca, yalnız çift elektronların vericisi olarak kitosanın hidroksil gruplarından oksijen atomlarının (O) çıkarımları önerilmiştir [12]. Koordinasyon bağları kullanılarak kitin ve kitosan malzemelerine metal katyonlarının adsorpsiyonu için olası bir mekanizmada yönlendirme bağının, biyopolimerlerin nitrojen atomları (verici) tarafından metal katyonları (alıcı) ile paylaşılan elektron çiftini içeren oluşturulduğu varsayılmaktadır. Kitin/kitosan, çok çeşitli ağır metaller için etkili adsorbanlar olarak rapor edilmiştir. Kitin/kitosan, canlı organizmalarda genellikle düşük/orta miktarda bulunan, ancak daha yüksek konsantrasyonlarda toksik olan (Fe, Zn, Co, Cu, Mn vb.) ve düşük konsantrasyonlarda bile son derece tehlikeli olan Cd, As, Pb, Hg veya Cr ile biten elementlerden başlayarak çok geniş bir ağır metal yelpazesi için etkili adsorbanlar olarak rapor edilmiştir [13]. Pembe karideslerin kabuklarından ekstrakte edilen kitin tarafından sentetik atık sudan Pb(II) adsorpsiyonunu incelenen bir çalışmada, pH'nın, sorbent dozajının ve kurşunun başlangıç konsantrasyonunun etkisini değerlendirmek için, yalnızca çalışılan parametreden farklı deneyler yürütülmüş olup başlangıç kurşun konsantrasyonu 7.99 ppm'ye eşit, emici dozaj $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, sıcaklık 30°C ve pH 9 olan deneysel koşullarda $7.003 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi bildirilmiştir [14]. Ayrıca, sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II)

iyonlarının uzaklaştırılması için polipirol ile aşılınmış kitin kullanılan bir çalışmada, 50°C 'de kurşun için $9.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve kadmiyum için $6.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesi bildirilmiş olup önerilen adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik çekimi ve ardından son bir kompleksleştirme aşamasını içermektedir [15]. Sentetik atık sudan krom (III) için kitin ve kitosanın adsorpsiyon etkinliklerini karşılaştırılan çalışmada ise Langmuir izoterminden tahmin edilen maksimum adsorpsiyon değerleri, biyopolimer doğasına çok duyarlı olduğu, örneğin, maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri Cr^{3+} / kitosan için $51.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 'e ve Cr^{3+} / kitin adsorpsiyon sistemi için sadece $7.738 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 'e eşit ve bu sonuçlara göre, deasetillenmiş polisakkarit, Cr^{3+} giderimi için çok daha uygun olduğu bildirilmiştir [16]. Sulu bir çözeltiden Cu(II) giderimi ile ilgili adsorpsiyon etkinliklerini araştırmak için çapraz bağlı kitosan kaplı bentonit kürecikleri hazırlanmış olan bir çalışmada, kürecikleri, $200 \mu\text{m}$ 'den büyük mikropartikülleri tutmak için elenip, çeşitli faktörler emilim kapasitesini bozduğu için sıcaklık, karıştırma süresi ve Cu(II) konsantrasyonlarının etkileri değerlendirilerek Cu(II) adsorpsiyonu için gerekli optimum karıştırma süresini belirlemek için adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir [17]. Deneysel veriler, kimyasal adsorpsiyonun hız kontrol mekanizması olduğunu öne süren sözde ikinci dereceden kinetik modele iyi uyduğu izoterm verilerine göre Langmuir izoterm modeli, Cu(II)'nin kitosan kaplı bentonit kürecikleri üzerindeki tek tabaka adsorpsiyonunun maksimum 27°C 'de meydana geldiğini ve $114.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 'e eşit olduğu bildirilmiştir [17]. Son zamanlarda, ağır metaller için sorbent olarak kitosan ile kaplanmış çinko ferrit nanopartiküller için yeni bir sentez stratejisi rapor edilen bir çalışmada, manyetik kitosan- ZnFe_2O_4 kompozitleri, uygun fiziksel ve kimyasal özellikleri ve harici bir manyetik alan altında sulu ortamdaki kolay ayrılmaları nedeniyle Ni(II) ve Cr(III) katyonları için adsorban olarak verimli bir şekilde kullanılmış ve sentetik atık sulardan nikel ve krom katyonlarının kompozit nanopartiküller üzerine tek ve rekabetçi adsorpsiyonları da incelenmiştir [18]. Tek katyon sorpsiyon deneyleri için, Cr^{3+} ($6.625 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) için adsorpsiyon kapasitesinin, Ni^{2+} ($3.096 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) alımına kıyasla yaklaşık iki kat daha yüksek, rekabetçi sistem için, çalışılan nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri nikel katyonu ve krom katyonları için sırasıyla 0.788

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ve $5.577 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 'e eşit olduğu bu nedenle, kitosan- ZnFe_2O_4 nanokompozitinin, Ni(II) varlığında neredeyse seçici olarak Cr(III) adsorbe ettiği sonucuna varıldığı bildirilmiştir [18]. Kitosan, kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosan ve kitosan kompozitlerinin çok çeşitli metal katyon adsorpsiyonu için başarılı bir şekilde kullanılmış olup çoğu durumda, adsorpsiyon asidik koşullarda ve oda sıcaklığına yakın düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir.

D. Koagülasyon/Flokülasyon Yoluyla Atık Su Arıtımı

Kaynaklarına bakılmaksızın, atık sular çözünmüş katılar (çap $<10^{-9}$ m), koloidal katılar (10^{-9} m $<$ çap $<10^{-6}$ m) ve askıda katı maddeler (çap $>10^{-6}$ m) içerir. Atık sularda askıda katı maddeleri ayırmak için koagülasyon ve flokülasyon prosesleri kullanılır. Genel olarak, atık sularda bulunan partiküller çeşitli orijinlere sahip, farklı boyut ve şekillerde olabilir, farklı yüklere sahip olabilir veya farklı yoğunluklara sahip olabilir. Bu nedenle, bu parametreler, pıhtılaşma/flokülasyon süreçleri kullanılarak partikül ayırımında çok önemli bir rol oynar. Atık sudaki birçok asılı partikülün negatif yüklü olduğunu belirtmekte fayda var. Bu nedenle, çözelti içindeki bu tür parçacıklar, aynı yüzey yükünden dolayı birbirlerini iterler ve çözelti içinde askıda kalırlar. Ayrıca, diğer parçacıkların yükü, kökenlerine bağlı olarak atıkların pH'ına göre değişebilir. Flokülasyon/pıhtılaşma, tek başına doğal çökeltme ile ayrılamayan kolloidlerin veya askıda katı maddelerin topaklanmasını ifade eden fizikokimyasal bir işlemdir veya çok uzun bir alıkonma süresi boyunca çökelseler bile agregasyon oluşturan maddelerdir. Böyle bir süreç, suyun bulanıklığını gidermek ve atık sudan inorganik ve organik madde içeriğini azaltmak için yıllarca uygulandı [19]. Pıhtılaşma işlemi sırasında, pıhtılaştırıcı moleküller, parçacıklar veya türler, topak şeklinde çökelmelerine yardımcı olan asılı parçacıkları birleştirdikleri atıklara eklenir. Bu işlem, 1762'den beri, kanalizasyon atıklarından askıda, koloidal ve çözünmüş bileşenlerin pıhtılaşmasından oluşan bir kimyasal çökeltme işlemi olarak bilinmektedir [20]. Pıhtılaşma, kirin çökmesini daha hızlı ve verimli hale getirmek için kullanıldı. O zamanlar kimyasal çökeltme, tek başına veya metal tuzları, magnezyum klorür veya kalsiyum klorür ile karışım halinde kireç gibi inorganik pıhtılaştırıcılar kullanılarak yapıyordu.

Daha sonra, pıhtılaştırıcı olarak kullanılmak üzere diğer kimyasallar, yani ferrik klorür, alüminyum sülfat ve katyonik polimerler (örneğin, polidialildimetil amonyum klorür) üzerinde çalışıldı [21]. Çok büyük yüzey-hacim oranı nedeniyle, bir koloidal çözelti doğal olarak topaklanmaz. Böylece, böyle kararlı bir çözeltideki küçük parçacıklar, çeşitli faktörler nedeniyle (örneğin, parçacık yüzeyine iyonların adsorpsiyonu, kristal yapıdaki bir kusur, yüzey bölgelerinin iyonlaşması), sulu çözeltilerde net yükler kazanabilir. Bu etki çözeltinin pH'ına bağlıdır ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{iso}}$ 'da çözelti içindeki parçacıklar negatif yüklüdür; $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iso}}$ 'da sudaki parçacıklar pozitif yüklüdür). Yük nötralizasyonu, adsorpsiyon ve çökeltme genellikle koloidal partikülleri kararsız hale getirmek için kullanılır. Böylece, zaman içinde araştırmacılar, bu tür organik/ inorganik pıhtılaştırıcıların kullanıldığı pıhtılaşmanın farklı mekanizmalar izleyebileceğini bulmuşlardır. Düşük pıhtılaştırıcı dozajında ve düşük pH değerinde, pıhtılaştırıcı, baskın bir fenomen olan topaklanma etkisine neden olarak asılı partikül atığının elektrik yükünü nötralize eder. Öte yandan, yüksek pıhtılaştırıcı dozu ve pH değerinde, partiküller pıhtılaştırıcı yüzeyinde sadece adsorbe edilir. Genel olarak, en çok kullanılan pıhtılaştırıcılar inorganik yapıdadır, yük nötrleştirici görevi görürler. Suya eklendiğinde, bu tür metal bazlı pıhtılaştırıcı, çözeltide metal iyonlarını çözer ve serbest bırakır. Serbest kalan metal iyonları hidroksil iyonları (OH^-) ile reaksiyona girerek hidrolize bir tür oluşturur [22]. Oluşan hidroksitler, mikro topak oluşumuna ve daha büyük topakların büyümesine izin veren polimer benzeri zincirler üretir. En yaygın kullanılan inorganik pıhtılaştırıcıların alüminyum ve demir(III) tuzlarına dayalı olduğu gözlemlenebilir. Ancak bu kimyasallar sadece belirli bir pH aralığında etkili oldukları için kullanımlarında bazı dezavantajlar göstermektedir. Bu nedenle bazı atıksularda iyi flokülasyon sağlanamayabilir ve kalitesiz bir çıkış suyu elde edilebilir. Bu dezavantajlara rağmen bu tür pıhtılaştırıcılar arıtılmış sularda kalıntı olarak doğaya geri döndürülebilmektedir. Biyolojik olarak parçalanamadıkları için, bu kalıntılar su insan tüketimi için kullanıldığında hastalığa neden olabilir. Örneğin, Alzheimer hastalığı, bertaraf ve arıtma ile ilgili sorunlara neden olan su çamurundan biriken alüminyum ile bağlantılıdır [23]. Sonuç olarak, araştırmacılar yeni çözümler aramak

zorunda kaldılar. Bu bağlamda, özellikle belirli bitki ve hayvan türlerinden elde edilen polimerlerin, inorganik pıhtılaştırıcılara uygulanabilir alternatifler olduğu bulundu. Doğal pıhtılaştırıcıların, organik olarak kirlenmiş atık suyun arıtımında ve toksik (ağır ve radyoaktif) metallerin şelatörü olarak toksik olmayan pıhtılaştırıcılar olduğu kanıtlanmıştır [24].

Polisakkaritler, sahip oldukları özellikler (bulunabilirlik, biyoyumluluk, biyobozunurluk, polielektrolizite, toksik olmama ve topaklanma yeteneği) nedeniyle çok sayıda ve çeşitli alanlarda kullanılabilir. Bu doğal katkı maddeleri, çevre koruma ile uğraşan birçok araştırmacının dikkatini çekti. Bu nedenle, atık su arıtımı için topaklayıcı / pıhtılaştırıcı olarak doğal katkı maddeleri kullanılmıştır [25]. Diğer polisakkaritlere göre en zorlu doğal pıhtılaştırıcılar kitin/kitosan ve bunların türevleridir [25]. Çok reaktif amino (-NH₂) ve hidroksil (-OH) grupları içeren kimyasal yapıya sahip olmaları adsorban malzeme olarak kullanılmalarını önermektedir. Ayrıca kimyasal yapıları, belirli bir uygulama için kitin/kitosan makromoleküllerinin tasarlanmasına olanak tanır. Kitin/kitosan, reaktif grupların varlığı nedeniyle çeşitli bileşiklerle (zeolitler, manyetit, poliüretan vb.) kompozitler oluşturabilir [25]. 49 nm boyutunda, %96.8 asetilasyon derecesi (DA) ve %83.73 kristallik derecesine sahip a-kitin nanoparçacıklarının, sulu boya maddesi kontaminasyonunun saflaştırılması için umut verici malzemeler olduğu bildirilmiştir [26]. Bu tür kitin nanopartiküllerinin laboratuvar koşullarında çok kısa sürede boyaları adsorbe ettiği kanıtlanmıştır. Kitin ayrıca pıhtılaştırıcı bir yardımcı olarak da uygulanabilir. Örneğin, atık suların bulanıklığının, tüm pH değerlerinde 0.1–0.3 g L⁻¹'lik optimum dozda hem kitin hem de alüminyum sülfat tarafından %99'a kadar giderilebileceği bildirilmiştir [27]. Kitinin bir pıhtılaştırıcı olarak etkinliği değerlendirilen çalışmada, kitinin, SSR'nin %90'ını sergileyen alüminyum sülfatla karşılaştırıldığında askıda katı indirgemede (SSR) %70'lik bir etkinliğe sahip olduğunu bildirilmiştir [28]. Ayrıca, kitosanın SSR'nin %95'ini sağlayabildiği de bildirilmiştir [28]. Kitosanın deasetilasyon derecesi, ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır [11]. Kitosan, anyonik kolloidal partikülleri nötralize edebilen ve topaklaştırabilen tek bir katyonik biyopolimerdir. Bu doğal biyopolimer,

dengeyi bozan bir madde görevi görür ve topakların büyümesine yardımcı olur. Yüksek dozlarda kitosan yüklü parçacığı nötralize eder, ardından çökeltir, böylece pıhtılaşma işlemi bir yük nötralizasyon mekanizması ile gerçekleşir. Düşük dozlarda kitosan, elektrostatik yük mekanizması yoluyla kolloidal partikülleri adsorbe eder [7]. Kitosan ile inorganik pıhtılaştırıcıların karşılaştırılan çalışmada, kitosanın daha düşük dozlarda etkili bir topaklayıcı olarak çalışma yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir [29]. Kitosanın pıhtılaşma ve flokülasyon özellikleri, negatif yüklü kolloidal parçacıkların uzaklaştırılmasından sorumlu olan pozitif yükler tarafından verilir [30]. Genel olarak, polimerlerin kullanımının inorganik pıhtılaştırıcılara göre daha düşük pıhtılaştırıcı dozu gereksinimleri, daha küçük çamur hacmi, arıtılmış suyun iyonik yükünde azalma, metal iyonlarının varlığından kaçınma ve %25–%30'e varan maliyet tasarrufu gibi avantajları vardır [31]. Çeşitli boyut ve şekillerdeki kitosan partikülleri ayrıca alg, bakteri ve emülsiyonlar içeren kolloidal sistemlerde topaklaştırıcı olarak uygulanmıştır [32].

E. Membran Ayırma Yoluyla Atık Su Arıtma

Kitosan, yüksek saflıkta su üretmek için tasarlanmış önemli bir su arıtma teknolojisi olan membran ultrafiltrasyon işlemi ile ilgili uygulamalar için umut vaat eden bir polikatyonik biyopolimerdir. Bu açıdan kitosan türevleri, harman ultrafiltrasyon membranlarının imalatı için hidrofilik bileşenler olarak kullanılabilir. Aynı şekilde kitosan, ultrafiltrasyon işlemlerinin performansını artırmak için bir bağlayıcı madde olarak uygulanabilir. Buna göre su, iyonlar ve düşük moleküler ağırlıklı türler gözenekli bir zardan geçer. Bunun yerine küçük parçacıklar, bakteriler, kolloidler, makromoleküller ve büyük organik moleküller zar tarafından tutulur. Genel olarak, bir UF membranı, 0,002 ila 0,1 µm arasında değişen boyutlarda gözenekler içerir. Askıda katı maddelerin tutulması için uygulanan geleneksel mikro filtreleme işleminin (MF), 0,5–3 bar basınçta çalıştırılan simetrik mikro gözenekli membranları (0,1–10 µm gözenek boyutu) içerdiğine dikkat edilmelidir. Buna karşılık, ultrafiltrasyon işlemi, 1-10 bar basınca maruz kalan mikro gözenekli-asimetrik membranlar (0.002-0.1 µm gözenek boyutu) üzerinde gerçekleştirilir [33]. Çoğu zaman, zarın gözenek boyutları dolaylı olarak moleküler ağırlık sınırı (MWCO) olarak ifade edilir. Bu

tanımlayıcı MWCO, bilinen moleküler ağırlıklara sahip vekil moleküllerin filtrelenmesiyle ölçülür. Özellikle MWCO, çözünen maddenin %90'ının gözenekli zar tarafından tutulduğu en düşük moleküler ağırlıklı çözünen (Dalton cinsinden) anlamına gelir. UF membranları için MWCO değerleri 1.000 Da ila 300.000 Da (yani 1–300 kDa) arasındadır.

F. Kitosanla Geliştirilmiş Ultrafiltrasyon

UF, kirlenmiş sulardan iyonların ve küçük organik bileşiklerin uzaklaştırılması için daha az etkilidir çünkü bu türler normalde zardan geçer. Bununla birlikte, UF işlemi, düşük moleküler ağırlıklı kimyasal türleri bağlayabilen fonksiyonel gruplara sahip suda çözünür polimerler eklenerek geliştirilebilir. Bu tür geliştirilmiş ayırma işlemi, literatürde polimer destekli ultrafiltrasyon (PEUF), kompleksleştirme-ultrafiltrasyon, adsorpsiyon-ultrafiltrasyon, tohumlanmış UF veya polimer destekli ultrafiltrasyon (PAUF) gibi çeşitli başlıklar altında bilinmektedir [34, 35]. PEUF'ta suda çözünür makromoleküller iyonik türlerle (çözünen maddeler) kompleksleşme yoluyla etkileşime girerek gözenekli asimetrik bir zar tarafından tutulabilen supra-moleküler agregatların oluşumuyla sonuçlanır. Bir bağlayıcı polimerin (kompleksleştirici ajan) seçimi, iyonik türlerin (çözünen / kirlenici) doğasına bağlıdır. Genel olarak, bağlayıcı polimerin, yüksek moleküler ağırlık, iyi suda çözünürlük, iyonlar ve moleküller ile seçici bağlanma yeteneği, komplekslerin stabilitesi ve toksik olmaması ve düşük maliyetli olması gibi belirli gereksinimleri karşılaması gerekir [34]. Tipik bağlayıcı polimerler PEG, polietilen imin (PEI) ve poliakrilik asittir (PAA). Bu tür bağlayıcı ajanlar, ağır metal katyonlarının ve suda çözünür organik moleküllerin (örneğin sentetik boyalar) uzaklaştırılması için geniş ölçüde uygulanmıştır [34, 35]. Son zamanlarda, düşük maliyetli doğal biyopolimerler, PEUF için potansiyel kompleks oluşturucu maddeler olarak dikkatleri üzerine çekmiştir. Örneğin, sulu çözeltilerden ağır metal katyonlarını (Zn^{2+} , Pb^{2+} , $Cr(VI)$, Cr^{3+}) uzaklaştırmak için PEUF'ta bir bağlayıcı polimer olarak nişasta kullanıldığı bildirilmiştir [36]. UF için bağlayıcı polimerler olarak karboksimetil selüloz (CMC) ve kitosan arasında bir karşılaştırma rapor edilmiştir. [150]. Her iki polimerin (CMC ve kitosan), pH değerinin doğal koşullarında ($4 < pH < 8$) Ni^{2+} katyonlarının UF'si için benzer

performans gösterdiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte kitosan, bazik ($pH > 8$) veya daha kuvvetli asit ($pH < 4$) koşullar için daha iyi bir seçenek olmuştur. İlginç bir şekilde, yüzey arıtma endüstrisinden elde edilen gerçek atık sudan ağır metal iyonlarını (Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}) uzaklaştırmak için kitosanla zenginleştirilmiş UF uygulanmış olup kitosan eklenmemiş basit UF ile karşılaştırıldığında, kitosan varlığında metal reddinde bir gelişme olduğu bildirilmiştir [37]. PEUF prosesleri kullanılarak kitosan ile ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin kısa bir literatür incelemesi rapor edilmiştir [38]. Genel olarak, etkileşim mekanizması (kitosan-metal), metal katyon ve kitosandan nitrojen/oksijen atomları arasında donör-alıcı bağların oluşumu yoluyla meydana gelebilecek kompleksleşme ile açıklanabilir [38]. Kitosan varlığında PEUF kullanılarak selenyumun oksianyonlarını içeren sulu çözeltilerin iyileştirilmesine ilişkin bir çalışmada kitosan ilavesinin, büyük gözenek boyutlarına sahip seramik UF membranlarında selenyum reddi üzerinde olumlu bir etkiye neden olduğunu bildirilmiştir [39]. PEUF tarafından Reaktif Kırmızı 120'nin (RR 120-aniyonik boya) kompleksleştirilmesi ve tutulması için iki katyonik şelatlayıcı polimeri, yani PEI ve kitosanın karşılaştırılan çalışmada, RR 120 boyasının kompleksleşme-UF'si, PEI ile güçlendirilmiş UF'nin yüksek bir reddetme verimliliği ($> \%99$) ve $148 L/m^2 \cdot sa$ 'lık permeat akışı sağlayabildiği bildirilmiştir [153]. Buna karşılık, kitosan varlığında RR 120'nin kompleksleşmesi-UF'si, makul bir reddetme etkinliği ($> \%88$) ve nüfuz etme akışı ($120 L/m^2 \cdot h$) olduğu bildirilmiştir [40]. Kitosan ve RR 120 boyası arasındaki zayıf etkileşim, kitosandaki boya itici hidroksil kısımlarının varlığı ile açıklanmıştır. Sonuç olarak, su ıslahı için fütüristik PEUF işleminin başarılı bir şekilde uygulanmasının, hedef çözünen molekülün iyonik ve kimyasal-yapısal özelliklerine dayalı olarak şelatlayıcı polielektrolitin uygun bir seçimini ima etmesi gerektiği bildirilmiştir [40].

G. Ultrafiltrasyon Harman Membranlarının İmalatı

UF polimerik membranlar esas olarak faz ters çevirme yöntemiyle üretilir. Faz ters çevirme, başlangıçta homojen olan polimer çözeltilerinin kontrollü bir şekilde sıvı halden katı hale dönüştürüldüğü bir karıştırma işlemidir [41]. Faz

ters çevirme işlemi genellikle daldırma çöktme tekniği ile gerçekleştirilir. Buna göre, önce uygun destek (cam veya dokunmamış) üzerine bir polimer çözeltisi dökülür. Daha sonra solvent olmayan bir pıhtılaşma banyosuna daldırılır. Sonuç olarak, çökelme (membran oluşumu), çözücü ve çözücü olmayan arasındaki değişim nedeniyle gerçekleşir. Bu durumda, faz inversiyonu asimetrik gözenekli zarların oluşumuna yol açar. Tipik olarak UF membranları, başlangıç polimer konsantrasyonları %10-20 w/w olan döküm çözeltilerinden hazırlanır [41]. Döküm çözeltilerini hazırlamak için kullanılan en iyi çözücüler, asidik hidrojen içermeyen (değişken H⁺ içermeyen) aprotik çözücülerle, yani dimetilsülfoksit (DMSO), *N, N*-dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAC), *N*-metil piroidon (NMP), tetrahidrofuran (THF) ve diğerleri ile ilgilidir [41]. Pıhtılaşma banyosu ile ilgili olarak, su en çok kullanılan çöktme ortamıdır (çözücü olmayan), ancak metanol, etanol ve izopropanol gibi alkoller de çöktme ortamı olarak kullanılabilir, suda çöktülenlerle karşılaştırıldığında bu da daha yoğun ve düşük akışlı membranlara yol açar [41]. Membranların filtrasyon özelliklerini geliştirmek için, LiCl, polivinil piroidon (PVP) ve polietilen glikol (PEG) [42] gibi gözenek oluşturucu maddeler (porojenler, tipik olarak tuz kristalleri veya küresel mikroboncuklar) sıklıkla kullanılır [42]. Temel polimer seçimi, faz ters çevirme işleminde uygulanabilen solventleri ve solvent olmayanları sınırladığı için UF membranın üretimi için önemlidir. UF membranlarının imalatında kullanılan yaygın polimerler polisülfon, poli(eter sülfon), poli(viniliden florür), poliakrilonitril, poliimid ve poli(eter imid)'dir [41-43]. Bu polimerik malzemelerin çoğu, doğası gereği hidrofobiktir; bu nedenle konsantrasyon polarizasyon etkisini uyarırlar. Konsantrasyon polarizasyon olayını azaltmak ve süzöntü akışını iyileştirmek için membran üretimi sırasında ek hidrofilik polimerler eklenebilir. Bu teknik, hidrofilik katkı maddeleriyle harmanlama olarak bilinir ve hiçbir ek adım gerekmediği için büyük ilgi görmüştür [44]. Bu bakımdan kitosan, birçok hidroksil grubuna sahip hidrofilik bir malzemedir [45]. Bu nedenle, kirlenme önleyici özellikleri indüklemek için bir UF membranının bileşimine kitosan eklenebilir. Bununla birlikte, kitosanın yaygın organik aprotik çözücülerde çözünmemesi gerçeğiyle ilgili bir sınırlama vardır. Bu sorunu çözmek için kitosan,

karıştırma işleminde daha fazla kullanılacak organo-çözünür kitosan türevleri üretmek için kimyasal olarak modifiye edilebilir [45].

IV. SONUÇLAR

Bazı oldukça tatmin edici performanslarına rağmen kitinin çözünürlük sorunları, bu biyopolimerin su arıtma işlemlerine ayrılmış yeni materyallerin geliştirilmesinde kullanımını kısıtlamaktadır. Bunun aksine, kitosan çapraz bağlama, aşılama, kimyasal işlevselleştirme ve/veya kompozitler oluşturma yoluyla kolayca modifiye edilir, böylece uygulama aralığını genişletir veya performansını açıkça geliştirir. Organik kirletici adsorpsiyonu için kitin/kitosan (bozulmamış ve modifiye edilmiş formlar) kullanımı literatürde geniş çapta bildirilmiştir. Araştırma çalışmalarının çoğu, adsorpsiyonun esas olarak asidik bir ortamda meydana geldiğini ve biyopolimerin protonlanmış formu ile çoğunlukla negatif yüklü formdaki organik kirletici moleküller arasındaki elektrostatik çekime dayalı bir iyon değişim mekanizması aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Gelecekteki çalışmalar, gerçek çevresel koşullar altında performanslarını belirlemek için kitin/kitosan bazlı malzemelerin gerçek atık sularında adsorbanlar olarak uygulanmasına ayrılmalıdır. Kitin/kitosanın hem bozulmamış hem de değiştirilmiş formlarının atık sudan ağır metal iyonu giderimi konusundaki performansı birçok araştırmada rapor edilmiştir. Bununla birlikte, adsorban yüzeyine metal katyonu adsorpsiyonunu yöneten mekanizmanın her özel uygulama için ayrıntılı olarak açıklanması gerekmektedir. Toplam katıları, askıda katıları ve bulanıklığı azaltmak için birçok atık su türü de kitin/kitosan bazlı malzemelerle arıtılabilir. Bu hatlarda, kitin/kitosan bazlı malzemeler ayırma işleminde pıhtılaştırıcı/topaklayıcı görevi görebilir. Böyle bir işlem, pıhtılaştırıcı konsantrasyonuna bağlı olarak bir yük nötralizasyon mekanizması veya elektrostatik yük mekanizması ile gerçekleşir. Biyomalzemeler (kitin/kitosan), farklı kökenlerden gelen atık suların arıtılması için ayrı ayrı veya diğer organik/inorganik malzemelerle birlikte kullanılabilirler, inorganik pıhtılaştırıcılara kıyasla gelişmiş pıhtılaştırıcı özellikler göstermiştir. Literatür taraması, kitosan bazlı malzemelerin UF ile membran ayırma alanında da ilgi çekici olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, kitosan türevleri, konsantrasyon polarizasyonunu ve

kirlenme fenomenini azaltabilen gelişmiş hidrofilik özelliklere sahip harmanlanmış membranlar üretmek için başarıyla kullanılmıştır. Kitosanın metal katyonlar, oksianyonlar ve suda çözünür boyalar için bağlama kapasitesi, bu biyopolimerin kompleksleştirme-UF işlemlerinde kullanılan geleneksel bağlayıcı polimerler için iyi bir aday ikame olduğunu kanıtlamaktadır. Kitosanı membran ayırma prosesleri için çekici kılan diğer avantajlar, toksik olmaması, geri dönüştürülebilir olması ve düşük maliyetli olmasıdır. Bu nedenle, kitosan ve türevlerinin, su arıtma ile ilgili çevresel uygulamalar için muhtemel malzemeler olduğuna işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., and Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1):195–213.
- [2] Thakur, V.K., Thakur, M.K. and Gupta, R.K. (2014). Graft copolymers of natural fibers for green composites. *Carbohydrate Polymers*, 104:87–93.
- [3] Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., and Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, 182:353–363.
- [4] Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7):603–632.
- [5] Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., and Hanafiah, M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4):1446–1456.
- [6] Liu, Y., Chen, W., and Kim, H.I. (2012). Removal of lead and nickel ions from wastewater by genipin crosslinked chitosan/poly(ethylene glycol) films. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49(3):242–250.
- [7] Nechita P. (2017). Applications of chitosan in wastewater treatment, in *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides* (ed. E.A. Shalaby) IntechOpen.
- [8] Pérez-Calderón, J., Santos, M.V., and Zaritzky, N. (2018). Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4):3808–3818.
- [9] Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., and Reynel-Avila, H.E. (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer, Netherlands.
- [10] Faust, S.D. and Aly, O.M. (1987). *Adsorption models, in Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworth-Heinemann.
- [11] Bhavani, K., Roshan Ara Begum, E., Selvakumar, S., and Shenbagarathai, R. (2016). Chitosan is a low cost adsorbent for electroplating wastewater treatment. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 7:346.
- [12] Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Bikiaris, D.N., and Kyzas, G.Z. (2017). Chitin adsorbents for toxic metals: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(1):114.
- [13] Monier, M., Ayad, D.M., and Abdel-Latif, D.A. (2012). Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff's base. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94(250–258).
- [14] Forutan, R., Ehsandoost, E., Hadipour, S., Mobaraki, Z., Saleki, M., and Mohebbi, G. (2016). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of lead by the chitin of pink shrimp (*Solenocera melantho*). *Entomology and Applied Science Letters*, 3:20–26.
- [15] Karthik, R. and Meenakshi, S. (2015) Chemical modification of chitin with polypyrrole for the uptake of Pb(II) and Cd(II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 78:157–164.
- [16] Singh, P. and Nagendran, R.A. (2016). Comparative study of sorption of chromium(III) onto chitin and chitosan. *Applied Water Science*, 6:199–204.
- [17] Ariff, M.N.F., Hanafiah, M.A.K.M., and Ngah, W.S.W. (2017). Adsorption of Cu(II) onto cross-linked chitosan-coated bentonite beads: Kinetic and isotherm studies. *Key Engineering Materials*, 753:243–248.
- [18] Ignat, M., Samoila, P., Cojocaru, C., Sacarescu, L., and Harabagiu, V. (2016). Novel synthesis route for chitosan-coated zinc ferrite nanoparticles as potential sorbents for wastewater treatment. *Chemical Engineering Communications*, 203(12):1591–1599.
- [19] Choy, S.Y., Prasad, K.M.N., Wu, T.Y., Raghunandan, M.E., and Ramanan, R.N. (2014). Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Science*, 26:2178–2189.
- [20] Reynolds, L.B. (1933). History of chemical precipitation. *Sewage Works Journal*, 5(4):595–599.
- [21] Gebbie, P. (2006). An operator's guide to water treatment coagulants. 31st Annual Qld Water Industry Workshop – Operations Skills, University Central Queensland – Rockhampton, 4:14–20.
- [22] Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., and Mall, I.D. (2010). Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. *Water Research*, 44:5867–5874.
- [23] Sahu, O.P. and Chaudhari, P.K. (2013). Review on chemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 17:241–257.
- [24] Knorr, D. (1984). Use of chitinous polymers in food – a challenge for food research and development. *Food Technology*, 38:85–97.
- [25] Ganjali, M.R., Rezapour, M., Faridbod, F., and Norouzi, P. (2017). Chitosan composites: Preparation and applications in removing water pollutants, in *Handbook of Composites from Renewable Materials* (eds. V.K. Thakur, M.K. Thakur, and M.R. Kessler).

- [26] Dhananasekaran, S., Palanivel, R., and Pappu, S. (2015). Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue and Coomassie Brilliant Blue by α -chitin nanoparticles. *Journal of Advanced Resources*, 7:113–124.
- [27] Saritha, V., Srinivas, N., and Srikanth Vuppala, N.V. (2017). Analysis and optimization of coagulation and flocculation process. *Applied Water Science*, 7(1):451–460.
- [28] Dotto, G.L., Rosa, G.S., Moraes, M.A., Weska, R.F., and Pinto, L.A.A., (2013). Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(1–2):50–55.
- [29] Frederick, W.P. (2016). Chitosan as a drinking water treatment coagulant. *American Journal of Civil Engineering*, 4(5):205–215.
- [30] Szyguła, A., Guibal, E., Palacin, M.A., Ruiz, M., and Sastre, A.M. (2009). Removal of an anionic dye (AcidBlue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *Journal of Environment Management*, 90:2979–2986.
- [31] Bolto, B.A. (2006). Coagulation and flocculation with organic polyelectrolytes, in *Interface Science in Drinking Water Treatment* (eds. G. Newcombe and D. Dixon) Academic Press.
- [32] Xi, L., Yanhua, X., Wenquan, S., Yongjun, S., and Huaili, Z. (2017). UV-initiated synthesis of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation efficiency for algal removal. *Science of the Total Environment*, 609:410–418.
- [33] Foley, G. (2013) *Membrane Filtration: A Problem-Solving Approach with Matlab*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [34] Zakrzewska-Trznadel, G. and Harasimowicz, M. (2002). Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation. *Desalination*, 144:207–212.
- [35] Dasgupta, J., Sikder, J., and Mandal, D. (2017). Modeling and optimization of polymer-enhanced ultrafiltration using a hybrid neural-genetic algorithm-based evolutionary approach. *Applied Soft Computing*, 55:108–126.
- [36] Baharuddin, N.H., Sulaiman, N.M.N., and Aroua, M.K. (2015). Removal of heavy metal ions from mixed solutions via polymer-enhanced ultrafiltration using starch as a water-soluble biopolymer. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34:359–367.
- [37] Lam, B., Déon, S., Morin-Crini, N., Crini, G., and Fievet, P. (2018). Polymer-enhanced ultrafiltration for heavy metal removal: Influence of chitosan and carboxymethyl cellulose on filtration performances. *Journal of Cleaner Production*, 171:927–933.
- [38] Crini, G., Morin-Crini, N., Fatin-Rouge, N., Déon, S., and Fievet, P. (2017). Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(S2):3826–3839.
- [39] Déon, S., Deher, J., Lam, B., Crini, N., Crini, G., and Fievet, P. (2017). Remediation of solutions containing oxyanions of selenium by ultrafiltration: Study of rejection performances with and without chitosan addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56:10461–10471.
- [40] Dasgupta, J., Singh, M., Sikder, J., Padarthy, V., Chakraborty, S., and Curcio, S. (2015). Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from its aqueous solutions using polyethyleneimine-enhanced ultrafiltration. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121:271–278.
- [41] Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed. Wiley, Chichester, UK.
- [42] Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., and Hilal, N. (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties, and performance relationship. *Desalination*, 326:77–95.
- [43] Van den Berg, G.B. and Smolders, C.A. (1990). Flux decline in ultrafiltration processes. *Desalination*, 77:101–133.
- [44] Ghiggi, F.F., Pollo, L.D., Cardozo, N.S.M., and Tessaro, I.C. (2017). Preparation and characterization of a polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan ultrafiltration membrane with the antifouling property. *European Polymer Journal*, 92:61–70.
- [45] Padaki, M., Isloor, A.M., and Wanichapichart, P. (2011). Polysulfone/N-phthaloylchitosan novel composite membranes for salt rejection application. *Desalination*, 279:409–414.