T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİTOSANLARIN METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Merve ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2014
KONYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSANLARIN METAL ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Merve ÖZTÜRK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

2014, 93 Sayfa

Jüri
Yard.Doç. Dr. Serpil EDEBALİ
Doç.Dr. Ziya Erdem KOÇ
Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, kitosanların sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarının uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır. Batch metoduna göre yapılacak bu çalışmada metal iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması araştırılacaktır. Kitosanlara ait adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç metal iyonu konsantrasyonları, pH, zaman, sıcaklık ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri araştırılacaktır.

Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metal-sorpsiyon işlemlerinde denge sorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R sorpsiyon izotermleri kullanılarak çizilmiş ve bu izotermlerden adsorpsiyon parametreleri (k, n, Q_0, b, K_s,Q_s, X_m, K *ve* E) hesaplanmıştır. Bu izoterm verileri katı/sıvı oranı, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi suretiyle elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Adsorpsiyon, İzotermler, Metal kirlilik

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATE THE ADSORPTION PROPERTIES OF METAL BY CHITOSAN

Merve ÖZTÜRK

The Graduate School Of Natural And Applied Science Of Selcuk University

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

2014, 93 Pages

Jury
Assit.Prof. Dr. Serpil EDEBALİ
Assoc.Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Assoc.Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

This study aims to utilize citosans as an adsorbent to remove Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) metal ions from its aqueous solutions. The metal ion adsorption capacities of chitosans were compared. Removal of metal ions from its aqueous solutions was investigated under different experimental conditions in a batch system. The effects of initial metal ion concentration, pH, adsorption time, temperature and adsorbent dosage on the metal ion adsorption capacity of chitosans were investigated.

The isotherm curves of equilibrium sorption of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Cr(VI) metal-sorption process are drawn by using Freundlich, Langmuir, Scatchard and D-R sorption isotherms, and the adsorption parameters (k, n, Q_0, b, K_s,Q_s, X_m, K and E) were calculated from the isotherms.

Keywords: Chitosan, Adsorption, Isotherms, Metal pollution

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Gülşin ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada, *Enhanced Chitin Based Biosorbents for Drinking Water Purification: ChitoClean,* ***FP7-ChitoClean-315087*** projesi ile bana burs imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP); 13201025 nolu proje ile desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım boyunca da yanımda olan, desteğini hep hissettiğim değerli aileme teşekkür ederim.

Merve ÖZTÜRK
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Adsorpsiyon 3

1.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler *4*

1.1.1.1 Adsorban maddenin fiziksel özellikleri 4

1.1.1.2 Sıcaklık etkisi 5

1.1.1.3 pH etkisi 5

1.1.1.4 Temas süresi etkisi 5

1.1.2 Adsorpsiyon izotermleri *6*

1.1.2.1 Langmuir izotermi 6

1.1.2.2 Freundlich izotermi 7

1.1.2.3 Scatchard izotermi 8

1.1.2.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi 9

1.1.3 Termodinamik parametreler *10*

1.1.3.1 Entalpi (ΔH°) 10

1.1.3.2 Entropi (Δ*S*°) 11

1.1.3.3 Serbest enerji değişimi (Δ*G*°) 11

1.2 Bazı Zararlı Ağır Metal İyonları 12

1.2.1 Bakır *12*

1.2.2 Nikel *13*

1.2.3 Çinko *14*

1.2.4 Kadmiyum *14*

1.3 Kitosan 15

1.3.1 Kitosanın Hazırlanma Yöntemleri *16*

1.3.2 Kitosan Üretimini Etkileyen Faktörler *16*

1.3.3 Kitosanın Özellikleri *17*

1.3.4 Kitosanın adsorpsiyon özellikleri *19*

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **21**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

3.1 Kullanılan Cihazlar 26

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler 27

3.3 Metal Çözeltilerin Hazırlanması 28

3.4 Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri 28

3.4.1 Adsorban madde miktarı *28*

3.4.2 Temas süresi *28*

3.4.3 pH'nın etkisi *29*

3.4.4 Konsantrasyon etkisi *29*

3.4.5 Sıcaklığın etkisi *29*

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **30**

4.1 Metal İyonunun Sorpsiyonu 30

4.1.1 Sorpsiyona adsorban madde miktarının etkisi *30*

4.1.2 Adsorpsiyona temas süresinin etkisi *35*

4.1.3 pH'nın etkisi *40*

4.1.4 Konsantrasyon etkisi *46*

4.1.5 Sıcaklığın etkisi *72*

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **79**

5.1 Sonuçlar 79
5.2 Öneriler 80
KAYNAKLAR 81
ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

R^2: Korelasyon katsayısı,

T: Sıcaklık, K

V: Sulu fazın hacmi,

W: Kuru adsorbanın ağırlığı,

***q_e*:** Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

***C_e*:** Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /L çözelti),

***Q_0*:** Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

***b*:** Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit,

***x*:** Tutulan metal miktarı (mmol),

***m*:** Sorbentin miktarı (g),

***k*:** Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

***n*:** Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi (adsorplananın adsorplama eğilimi),

***K_c* :** Denge sabiti,

***C_{Ae}* :** Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L).

Kısaltmalar

ICP-OES : İndüklenmiş Çift Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

E_a : Aktivasyon enerjisi,

ΔH : Entalpi değişimi,

ΔS : Entropi değişimi,

ΔG :Gibbs serbest enerji değişimi

1. GİRİŞ

Nüfus artışından dolayı, farklı endüstri kollarında ve koruyucu malzemelerde çeşitli metallerin kullanımıyla birlikte, çevrede zehirli metal kirletici maddelerinin oranı artmaktadır (Baral ve ark., 2008). Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan ağır metaller, toksik etki ve canlı organizmaya girişiyle sağlığı tehlikeye sokan bir etkisi olmaktadır. Ağır metaller endüstriyel atıklar içinde, toprak, hava ve su için önemli kirletici konumundadır. Kirlenen bu sahalar içerisinde barındırdığı canlı organizmasında birikme eğilimi ile önemli bir kirletici grubu oluşturmaktadır. İnsanlar için, endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan ağır metallerin çoğu böbrek fonksiyonlarında, üreme sistemlerinde, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemlerinde, hayati enzimlerin fonksiyonel gruplarında sorunlar oluşturur (Tuncay, 2006).

Ağır metaller toksik özellikleri bünyesinde bulundurmaktadır. Fakat teknolojik açıdan önem taşımaları sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Endüstri atıklarının en çok zarar verdiği alan ise su sahasıdır. Çünkü havada ve toprakta biriken kirlilikler yağmur ve kar ile suya karışmaktadır. Suda başlıca içecek olduğu için canlılar tarafından kolay yoldan ve yaygın olarak alınabilmektedir. Bu şekilde canlılar yiyecek ve içecekleri ile birlikte bir miktar metal almaktadırlar. Ağır metaller sudaki düşük derişimleri halinde bulunmalarında dahi insan sağlığına zarar verebilir (Kabaş, 2007). Atık sularda karşılaşılan yaygın ağır metaller kurşun, kadmiyum, nikel, civa, çinko ve krom'dur. Ağır metallerin konsantrasyonları, atık suyun kaynağına göre farklılık gösterir. Bazı ağır metaller ise insan ve canlılar için gereklidir. Bu yüzden, pek çok ülke içme suyu standartlarını belirlemiş; içme suyu kaynaklarının kirletilmemesi içinde endüstriyel atık suların deşarjı hususunda yönetmelikler geliştirmiştir. Ülkemizde de içme suyu ve atık sular için bu tip yönetmelikler geliştirilmiş olup içme suyu için hazırlanmış olan standart değerler Tablo1.1'de verilmiştir (Şencan, 2006).

Tablo 1.1. Türkiye için içme suyu standardı (Şencan, 2006)

Madde İsmi	Müsaade Edilen Değer	Maksimum Değer
1. Zehirli Maddeler		
Kurşun (Pb)	-	0,05 mg/L
Selenyum (Se)	-	0,01 mg/L
Arsenik (As)	-	0,05 mg/L
Krom (Cr^{+6})	-	0,05 mg/L
Siyanür (CN^-)	-	0,2 mg/L
Kadmiyum (Cd)	-	0,01 mg/L
2. Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
Florür (F^-)	1 mg/L	1,5 mg/L
Nitrat (NO_3^-)	-	45 mg/L
3. İçilebilme Özelliği Etki Yapan Maddeler		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklık	5 birim	25 birim
Koku ve tat	Kokusuz normal	Kokusuz normal
Buhalaşma ve kalıntısı	500 mg/L	1500 mg/L
Demir (Fe)	0,3 mg/L	1,5 mg/L
Mangan (Mn)	0,1 mg/L	1,0 mg/L
Bakır (Cu)	1,0 mg/L	0,5 mg/L
Çinko (Zn)	5,0 mg/L	15,0 mg/L
Kalsiyum (Ca)	75 mg/L	200 mg/L
Magnezyum (Mg)	50 mg/L	150 mg/L
Sülfat (SO_4^{-2})	200 mg/L	400 mg/L
Klorür (Cl^-)	200 mg/L	400 mg/L
pH	7- 8,5	6,5- 9,2
Bakiye klor	0,1 mg/L	0,5 mg/L
Fenolik maddeler	-	0,002 mg/L
Alkali benzil sülfonat	0,5 mg/L	1,0 mg/L
$Mg^+ Na_2SO_4$	500 mg/L	1000 mg/L
4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler		
Toplam organik madde	3,5 mg/L	-
Nitrit	-	-
Amonyak	-	-

Ağır metallerin endüstriyel atık sulardan gideriminde iyon değiştirici reçineler ve membran kullanımı, ters osmoz, kimyasal çöktürme, oksidasyon, ultrafiltrasyon elektrokimyasal, özütleme (ekstraksiyon) ve adsorpsiyon tekniklerini içerir. Bu işlemler içerisinde adsorpsiyon tekniğinin uygulanması ekonomik olması nedeniyle tercih edilir. Adsorban madde olarak aktif karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksit, silikatlar, saman, talaş, killer, çeşitli bitki türleri, zeolitler gibi birçok madde kullanılmıştır (Kabaş, 2007).

Bu tez çalışmasında bazı ağır metallerin sudan uzaklaştırılması maksadıyla ticari olarak temin edilen kitosan bileşiği kullanılmıştır. Öyle ki kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Kitosan, birçok organik reaksiyon (tosilleme, alkilleme, karboksilleme, sülfolama, Schiff bazı, kuartarner tuz vs.) ile kolayca modifiye olabilen serbest amin gruplarını ve hidroksil gruplarını taşımasından dolayı, sentetik polimerlerden oldukça farklı fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezlenmesinde oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Yapısındaki amin grupları nedeniyle asidik ortamda çözünür özelliğe sahiptir. Bu çözünürlük, zincir boyunca tekrarlanan grupların dağılımı ile de kontrol edilebilir. Ayrıca yapısındaki serbest amin grupları, kitosana katyonik bir polielektrolit olma özelliği de kazandırmaktadır. Kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile de desteklenmektedir;

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

Kitosanın üstün metal adsorpsiyon yeteneği dolayısıyla bu yüksek lisans çalışmasında deneysel şartların değiştirilmesi suretiyle kitosanın sulu çözeltide yer alan Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonların sorpsiyonu araştırılmıştır.

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar, çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorban denir. Adsorbanlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir.

Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Günümüzde adsorpsiyon birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir

katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Özvardarlı, 2006).

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, moleküller arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindendir. Az seçimseldir ve katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Adsorpsiyon ısısı düşük olup, adsorplanmış mol başına 810 kcal kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon basıncın düşürülmesi veya ısının arttırılması ile kolaylıkla geriye dönüştürülebilir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır (Erbil, 1983).

Kimyasal adsorpsiyon veya aktive edilmiş adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonunki ile aynı olup, 20–100 kcal/mol mertebesindedir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Birçok hallerde kemisorpsiyon, katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir (Bıyık, 2013).

1.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler

1.1.1.1 Adsorban maddenin fiziksel özellikleri

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne daha uygun boyutta olan molekül diğerlerine göre daha iyi adsorplanır. Ayrıca molekül boyutu arttıkça adsorplananın çözünürlüğü azalacağından adsorpsiyonda molekül boyutu küçük olan maddelere oranla adsorpsiyon artacaktır.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de çözücüde çözünebilen bir madde, daha az çözünen diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Sulu ortamda hidrofilik (suda çözünebilen) ve hidrofobik (suda az çözünen) olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Çok bileşenli çözeltiler

içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle yarışmalı olarak adsorbe olmasıdır (Tarım, 2011; Noll ve ark., 1992; Mckay ve Ho, 1999).

1.1.1.2 Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Sawyer ve Mccarty, 1978).

1.1.1.3 pH etkisi

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar (Bıyık, 2013).

1.1.1.4 Temas süresi etkisi

Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbanta doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür (Çevik ve ark., 2008).

1.1.2 Adsorpsiyon izotermleri

1.1.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde (Langmuir, 1916), Adsorpsiyon verimi adsorbant başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbant konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır (Tok, 2009).

Langmuir izotermi, beş temel kabul üzerine kurulmuş basit ve fiziksel bir adsorpsiyondur. Bu kabuller şu şekilde sıralanabilir;

•Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir.

•Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

•Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorban yüzeyiyle orantılıdır.

•Adsorban yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için eşit çekim gücüne sahiptir.

•Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.

Langmuir denklemi aşağıdaki gibi verilebilir;

$$Ce/qe = 1/Qb + Ce/Q \qquad (1)$$

Denklemde;

Ce: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mmol/L)

qe: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

b: Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

Burada Q ve b sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini ifade eden izoterm sabitleridir. Ce/qe'ye karşı Ce değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi 1/Q değerini, kesim değeri ise 1/bQ değerlerini verir (Çevik, 2008; Atiç, 2008).

1.1.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorban değeri elde edilemez.

Freundlich izoterm denklemi şu şekildedir;

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (2)$$

qe: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde denkleminin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilebilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (3)$$

Log *qe*'nin log *Ce*'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve *n* sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f'yi ve eğimi de 1/*n*'i verir. *n*>1 değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Hanab ve ark., 2009).

1.1.2.3 Scatchard izotermi

Scatchard analizi adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen doğrusal bir grafiktir. Scatchard grafiğinde gözlenen eğrilerin doğrusallıktan sapmaması, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyan bir özelliğe sahip olduğunu gösterir. Başka bir deyişle, bir adsorpsiyon işlemi için türetilmiş Scatchard eğrisinden, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu hakkında yorum yapılabilir.

$$\boldsymbol{qe/Ce = Qs.Ks - qe.Ks} \qquad (4)$$

qe: Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mmol/g adsorban)

Ce: Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L),

Qs: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g adsorban)

Ks: Bağlanma sabiti

1.1.2.4 Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

D-R adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermlerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Raushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir.

$$\ln q = \ln q_m - \beta.\varepsilon^2 \qquad (5)$$

Burada:

q: tutulan madde konsantrasyonu, (mg/L)

qm: adsorplayan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesi, (mmol/g)

β: sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

ε: Polayni potansiyeli

Polayni potansiyeli, ε, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \qquad (6)$$

Burada;

R: gaz sabiti (R=8.314 kJ/mol)

T: Mutlak sıcaklık, (K)

Eğer q'e karşı ε^2 grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse, bu durum adsorplayan maddenin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunun göstergesidir. Maksimum tutma kapasitesi *qm* ve tutulma enerjisi *E* grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = -2\,\beta^{-1/2} \qquad (7)$$

Burada:

E: sorpsiyon enerjisi, kJ/mol.

Eğer sorpsiyon enerjisi 8–16 kJ/mol aralığında ise, bu proseste iyon değişimi baskın halde olabilir (Şencan, 2006).

1.1.3 Termodinamik parametreler

Termodinamik, "thermo" yani sıcaklık ve "dynamic" yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler (Asıldağ, 2005).

1.1.3.1 Entalpi ($\Delta H°$)

Sabit basınçta bir sistemdeki enerji değişimi entalpi olarak tanımlanır. Sabit basınçtaki sisteme verilen ısı iç enerjinin artması yanında ortama karşı yapılan işe de harcanır. Burada toplam entalpi fonksiyonu (h) madde miktarına bağlı (kapasite özelliği) olduğu halde H=h/n şeklindeki molar entalpi fonksiyonu şiddet özelliği (madde miktarı ne olursa olsun 1 molünün entalpisi) göstermektedir. Entalpi termodinamiğin

birinci yasasından tanımlanan bir hal fonksiyonu olduğundan yoldan bağımsızdır, tam diferansiyel bir fonksiyondur. Entalpi fonksiyonu değişkenlerin (T, P) değişme sırasına bağlı olmayıp sadece ilk ve son haline bağlıdır. İki hal arasındaki entalpi değişimi ΔH ile gösterilir.

1.1.3.2 Entropi (Δ*S*°)

Entropi bir sistemin düzensizliği olarak ifade edilir ve belirli bir enerjinin bu değişime harcandığı bilinir. Entropi S ile gösterilir ve entalpi gibi bir hal fonksiyonudur. Belirli bir basınçta, sıcaklıkta ve bileşimde olan sistemin tek bir entropi değeri vardır. İki hal arasındaki entropi değişimi ΔS ile gösterilir, entropi değişiminin de tek bir değeri vardır. Entropi değişimi, ısı (q) ve sıcaklık (T) değerlerine bağlıdır. Bu iki faktörde sistemdeki mikroskopik parçacıkların enerji seviyelerinin sayısını etkiler.

$$\Delta S = q_{tr} / T \ (j/^{0}K) \ (tr{:}tersinir) \qquad (8)$$

Bu eşitlik bir hal fonksiyonu olan entropi için, bir sistemdeki entropi değişimi göz önüne alındığında yoldan bağımsız olması gerekirken tersinir (tersinir işlemler bir sistemin bazı özelliklerinde sonsuz küçük bir değişme olduğunda tersine dönen işlemlerdir) bir yola bağlı olduğunu gösterir. Entropinin bir önemi de entalpi değerlerinin mutlak olarak belirlenemediği halde entropi değerlerinin mutlak olarak belirlenebilmesidir (Tok, 2009).

1.1.3.3 Serbest enerji değişimi (Δ*G*°)

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta entalpi ve entropinin birlikte değiştiği olaylarda entalpi azalırken entropi artıyorsa olay kendiliğinden olur. Entalpi artarken entropinin azaldığı olayların tersi kendiliğinden olur. Hem entalpinin hem entropinin birlikte değiştiği olaylarda kendiliğinden olma eğilimini entalpi, entropi ve mutlak sıcaklığın büyüklüğü belirler. Buna bağlı olarak entropi artı, eksi ya da sıfır olabilir. Sonuçta entalpisi en aza, entropisi en fazlaya giden olaylar kendiliğinden (tersinmez) olma eğiliminin artmasının ölçüsü olarak ΔG'yi belirler.

Basıncı ve sıcaklığı sabit tutulan olaylar sırasında sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olan $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ ifadesi serbest entalpi fonksiyonudur. Amerikalı matematiksel fizik profesörü Josiah Williard Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs enerjisi de denir. Gibbs enerjisindeki değişmenin eksi işaretli olması kendiliğinden olma eğiliminin bir ölçüsüdür.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (9)$$

ΔG= Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH= Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS= Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ΔH'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir.

1.2 Bazı Zararlı Ağır Metal İyonları

1.2.1 Bakır

Bakır çok yaygın bir maddedir ve doğal olarak bulunur. Endüstride ve tarımda bakır yaygın bir şekilde kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır. Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorbsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine

yol açabilir. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanamamıştır. Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren çok sayıda bilimsel makaleler bulunmaktadır (http://hastaneciyiz.blogspot.com).

1.2.2 Nikel

Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Nikel, bir çok farklı uygulamalar için kullanılır. En yaygın uygulaması, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Nikel, mücevherat gibi metal ürünlerde genelde bulunur. Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artacaktır. Bitkilerin nikeli topladığı bilinir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksektir. Sigara içenler, ciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar. Nikel deterjanlarda da bulunabilir. İnsanlar nikele solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikele maruz kalınabilir. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınırsa insan sağlığı için tehlikeli olabilir. Nikelin fazla miktarda alınması aşağıda belirtilen bozukluklara neden olabilir.

Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır.

Akciğerlerde tıkanma

Solunum yetersizliği

Doğum kusurları

Astım ve kronik bronşit

Mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlar

Kalp rahatsızlıkları

Nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş dönmesi gibi rahatsızlıklara sebep olabilir. Günlük hayatta en dikkatli kullanmamız gereken nesnelerden biri, pillerdir (http://hastaneciyiz.blogspot.com).

1.2.3 Çinko

Çinko, periyodik tablonun II B grubunda yer alan, mavimsi açık gri renkte, erime noktası düşük ve kırılgan olan bir metaldir. Geçiş elementleri grubunda yer alan çinko oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Antik çağlardan beri bilinen çinko ilk zamanlar 'sahte gümüş' olarak da adlandırılmıştır. Sert ve kırılgan bir yapısının olması yanında 120 °C gibi bir sıcaklıkta ancak şekillendirilebilmektedir. Çinko anot olarak katodik korozyon korumada ve galvanizlemede oldukça önemlidir.

Çinko, bir tek yükseltgenme derecesi olan ve bileşiklerinde +2 değerlik alan bir elementtir. Ayrıca indirgen amfoter özellik gösterir ve bileşiklerde genellikle iyonik bağ yapar. Çinko; amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir, güçlü bir indirgeyicidir ve yanıcı değildir. Çinko, üzerinde koruyucu hidrokarbonat tabakası bulunduğu için, havadan etkilenmez ve damlarda kaplamalarda kullanılır.

Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanizlenmesinde, otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında, kuru pillerin çoğunda negatif elektrot yerine geçen dış kabında yararlanılmaktadır. Demir levhaları çinko ile kaplamak korozyonu önlemektedir. Kronik maruziyet ile deri ve akciğer hastalıkları görülür (www.bilgiustam.com).

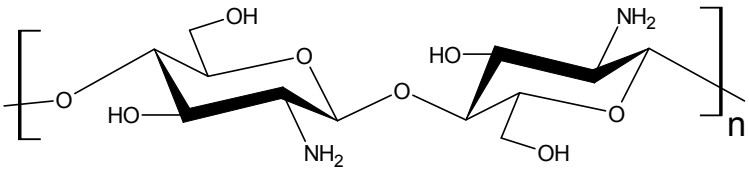
1.2.4 Kadmiyum

Kadmiyum elementi ekosistemde en tehlikeli ağır metal kirleticilerinden biri olup canlı organizmalar için toksiktir. Fosforlu gübre ve arıtma çamurlarının uzun süreli kullanılması nedeniyle dünyanın birçok bölgesindeki tarım toprakları az veya orta düzeyde kadmiyum birikimine maruz kalmaktadır. Kadmiyum toprak-bitki sistemindeki yüksek mobilitesi nedeniyle kolaylıkla besin zincirine dâhil olabilmekte böylece bitki, hayvan ve insan sağlığı açısından tehlikeli olabilmektedir. Bitkiler tarafından alınan ve

bitki bünyesinde biriktirilen kadmiyum, protein sentezi, azot ve karbonhidrat metabolizması, enzim (nitrat redüktaz) aktivasyonu, fotosentez ve klorofil sentezi gibi birçok metabolik aktivitenin bozulmasına neden olmaktadır. Bitki bünyesinde kadmiyum biriktirilmesinin sonucunda verim ve kalite azalmakta, dolayısıyla önemli düzeyde ürün kaybı meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra günümüz koşullarında örtü altında yoğun gübre kullanımıyla yetiştirilen ürünlerin kullanıldığı modern toplumlardaki insanların kadmiyum toksisitesinden kaçınmaları imkânsız gibi görünmektedir. Kadmiyum ve bileşenleri böbrekler ve karaciğerde birikerek yüksek tansiyon, akciğer kanseri, kemik erimesi ve kansızlık gibi önemli rahatsızlıklara neden olabilmektedir (Asri ve ark., 2007).

1.3 Kitosan

Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan ilk olarak, kitinin derişik KOH çözeltisinde kaynama noktasına kadar ısıtılmasıyla meydana gelen ürün olarak 1859'da Rouget tarafından bulunmuştur. Kitosan da bazı mantarlarda doğal olarak bulunur ancak bu miktar kitinle karşılaştırıldığında oldukça azdır. Kitosan bir poli[β-(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoz] dur ve ideal yapısı Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu yüzden kitin ve kitosan terimleri N-asetil-D-glukozamin ve D-glukozamin birimlerinin tekrarlandığı bir kopolimer olarak tanımlanır.



Şekil 1.1. Kitosanın yapısı

Kitosan, primer, düzensiz yapı, kristal ve yarı kristal gibi farklı şekillerde bulunur. Elde edildiği kaynağa bağlı olarak kitosanın aktifliği de farklı olabilir. Örneğin mürekkep balığından elde edilen kitosan, deniz kabuklularından elde edilen kitosandan daha yüksek aktiviteye sahiptir. Farklı sebepler için özellikle çevre kirliliği problemlerinde kitin ve kitosan çok ilgi çekici olmuştur (Sorlier ve ark., 2001). Tek tip yapılarından dolayı bu polimerler, biyolojik bozunabilirlik, biyolojik

fonksiyonelleşmek, biyolojik yenilenebilirlik gibi yüksek biyolojik ve mekanik özelliklere sahiplerdir (Hirano ve ark., 2000). Kitin gibi kitosanın çözünürlüğü ve kullanılabilirliği de sınırlıdır ancak heterojen katalizin kullanımı ve üretiminde fazla önem taşımaz. Etanolde az miktarda şişen ve diğer çözücülerde çözünmeyen kitosanın seyreltik asit çözeltisinde çözünmesi önemli bir avantajıdır. Asit çözeltileri filmlere ve fiberlere dönüşebilir ya da bazik çözelti içerisine püskürtülerek boncuklar şeklinde çöktürülebilir (Şahin, 2007).

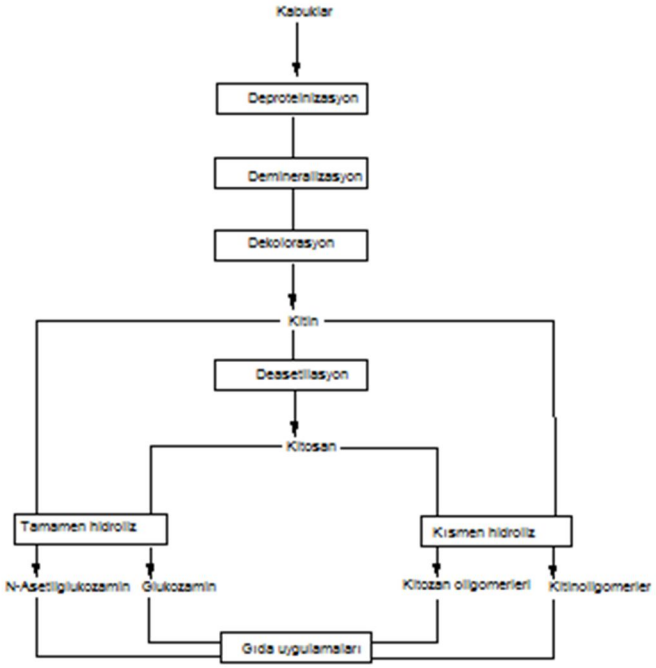
1.3.1 Kitosanın Hazırlanma Yöntemleri

Kitosanın en önemli hazırlanma yöntemleri aşağıda verilmiştir. Genel bir hazırlanma yöntemi ise Şekil 1.2 ‘

- Horowitz, Roseman, Blumenthal (1957), Horton ve Lineback Yöntemi (1965)
- Rigby (1936), Wolfrom, Maher, Chaney (1958), Wolfrom ve Shen-Han Yöntemi
- Broussignac Yöntemi (1968)
- Fujitsu Yöntemi (1970)
- Peniston ve Johnson Yöntemi (1975)

1.3.2 Kitosan Üretimini Etkileyen Faktörler

- Deasetilasyon sıcaklığı
- Deasetilasyon süresi ve bazik derişim
- Kitin izolasyonunda uygulanan işlem koşullarının etkisi
- Atmosfer
- Kitinin bazik çözeltiye oranı
- Parçacık boyutu



Şekil 1.2. . Kabuk artıklarından kitin, kitosan ve onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi (Shahidi ve ark., 1999; Koçak, 2007).

1.3.3 Kitosanın Özellikleri

Kitosanın Kimyasal Özellikleri

- Doğrusal poliamin (poli –o- gulkonsamin) özelliğine sahiptir.
- Reaktif amino grupları vardır.
- Kullanılabilir reaktif hidroksil grupları vardır.
- Birçok geçiş metal iyonlarını şelatlar.

Kitosanın Biyolojik Özellikleri

1. Biyouyumludur.
- **a)** Doğal polimerdir.
- **b)** Normal vücut bileşenlerine biyokimyasal olarak bozunabilir.
- **c)** Güvenilirdir, zehirli değildir.

2. Memeli hayvana ait ve mikrobiyal hücrelere agresif olarak bağlar.
3. Bağlayıcı sakız dokusu üzerinde rejeneratif etkiye sahiptir.
4. Kemik oluşumundan sorumlu osteoblastların oluşumunu hızlandırır.
5. Hemostatik etkiye sahiptir.
6. Fungistatik etkisi vardır.
7. Spermicidal etkiye sahiptir.
8. Antitümör etkisi vardır.
9. Antikolesteremik etkiye sahiptir.
10. Kemik oluşumunu hızlandırır.
11. Merkezi sinir sistemini yatıştırıcı etkiye sahiptir.
12. İmmunoadjuvanttır.

Kitosanın Çözelti Özellikleri

Kitosan kendine has çözelti özelliklerine sahiptir. İki amin şeklinin çözelti davranışları aşağıdaki şekilde verilebilir.

Serbest Amin ($-NH_2$)

1. Asidik çözeltilerde çözünür.
2. 6.5' den büyük pH'larda çözünmez.
3. Sülfürik asitte çözünmez.
4. Fosforik asitte sınırlı olarak çözünür.
5. Çoğu organik çözücülerde çözünmez.

Katyonik Amin ($-NH_3^+$)

1. 6.5'den küçük pH'larda çözünür.
2. Viskoz çözeltiler oluşturur.
3. Çözeltiler incelmeyi keser.
4. Polianyonlarla jeller oluşturur.
5. Bazı alkol-su karışımlarında çözünür.

Kitosanın Uygulama Alanları

- Atık Su İşlemi
  - Metal iyonlarının uzaklaştırılması
  - Koagulant / Pıhtılaştırıcı
    - Protein
    - Boya
    - Aminoasitler
- Gıda Sanayi
  - Boya, süspansiyon halindeki katılar vs. uzaklaştırılması
  - Koruyucu
  - Renk stabilizasyonu
  - Hayvansal gıda katkı maddesi
- Tıp
  - Sargılar
  - Kan kolesterol kontrolü
  - İlaçların kontrollü salıverilmesi
  - Deri yanması
  - Kontakt lens vs.
- Biyoteknoloji
  - Enzim sabitleştirilmesi
  - Protein ayırımı
  - Hücre iyileşmesi
  - Kromatografi
  - Hücre sabitleştirilmesi
- Tarım
  - Tohum kaplama
  - Gübre
  - Tarım kimyasal maddelerinin kontrollü salıverilmesi
- Kozmetik
  - Nemlendirici
  - Yüz, el ve vücut kremleri
  - Banyo losyonu vs.

• Kağıt hamur ve kağıt
− Yüzey işlemi
− Fotoğrafik kağıt
• Membran
− Geçirgenlik kontrolü
− Ters ozmoz (Atiç, 2008).

1.3.4 Kitosanın adsorpsiyon özellikleri

Kitosanın adsorpsiyon özelliklerini etkileyen başlıca özellikler deasetilasyon derecesi, kristal özelliği ve molekül ağırlığıdır. Deasetilasyon derecesi metal iyonlar ile etkileşimlere girecek serbest amino gruplarının oranını kontrol eder. Kitosandaki amino grupları kitindeki asetamido gruplarından daha çok reaktiftir (Monteiro ve Airoldi, 1999).

Amin gruplarındaki azotun serbest elektron çifti metal iyonların sorpsiyonundan sorumludur. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması metal anyonların elektrostatik çekiminden sorumludur. Dolayısıyla serbest amino gruplarının oranı önemli bir parametredir. Gerçekte, hem kitin hem de kitosan glukozamin ve asetilglukozamin birimlerinden oluşur. Genelde bu maddeleri sınıflandırmak için kabul edilen kriter polimerin asidik çözeltilerdeki çözünürlüğüdür ve polimer asidik çözeltilerde çözündüğünde genellikle kitosan olarak adlandırılır, bu da %60 dan daha büyük bir deasetilasyon derecesine karşılık gelir. Deasetilasyon derecesinin belirlemek için çok farklı metotlar vardır; en yaygını IR spektroskopisi ve NMR analizidir. Her zaman için ortamda bulunan serbest amino gruplarının tamamı metale tutunamayabilir, bu nedenle önemli olan serbest amino grubu sayısı değil metale tutunan serbest amino grubu sayısıdır. Bu aminlerin hidrojen bağları (molekül içi veya moleküller arası bağlar) ile ilişkilidir. Bundan başka, polimerin geriye kalan kristal özelliği absorpsiyon yerlerine erişmeyi kontrol edebilir. Kitinin kaynağı polimer zincirlerinin düzenini etkiler, kaynağına göre 3 farklı kitin tipi tanımlanmıştır: α-kitin (yengeç ve karides kabuklarında), β-kitin (mürekkep balığında) ve γ-kitin (kafadan bacaklılarda). Bunlar sırasıyla polimer zincirlerinin paralel, anti-paralel ve alternatif düzenlerine karşılık gelir. Ekstraksiyon veya polimerin çözünmesinden sonra, malzemenin kristal özelliği değişir ve kitin için farklı kristal türleri ortaya çıkar. Polimerin kristalindeki önemli değişiklikler kitosanın metal iyonlar veya asitler ile etkileşimlerinin bir sonucu olarak gözlenir. Polimerin kristal özelliği, kristal bölgenin yüzey alanının spektrumunun

toplam yüzey alanına oranını dikkate alarak X-ray difraksiyonu ile ölçülür. Polimerin kristal özelliği azalmasından dolayı, en uygun proses kitosanı asit çözeltilerinde çözerek ardından da ya bir koagülasyon (pıhtılaşma) işlemi (jel boncukların hazırlanması için) ile yada polimer çözeltisinin direkt freeze-drying yöntemi ile takip edilmesidir (Bıyık, 2013). Kitosanın çözünürlüğü de önemli bir parametredir. Bu polimerin ağırlığı, polimerin çözünmesi için kullanılan asitin tipi ve konsantrasyonu ve polimer zincirlerini çapraz bağlayacak ve onun çözünürlüğünü azaltacak kitosan ile etkileşebilen çözeltideki metal iyonlarının varlığı tarafından kontrol edilebilir. Kitosan çoğu mineral ve organik asitlerde çözünür olmasına rağmen, sülfürik asit çözeltilerinde nispeten kararlıdır. Bu parametre deneysel modun dizaynı (ultrafiltrasyona karşı adsorpsiyon) için ve polimerin kimyasal modifikasyonu için (bir çapraz bağlama muamelesi gerekebilir) dikkate alınmak zorundadır. Bu yük sorbentteki metal desorpsiyonu için oldukça önemli olabilir. Metal katyonların absorpsiyonu genellikle nötrale yakın pH da meydana gelir ve şelatlaşma ajanları kullanılmasına rağmen, desorpsiyon genellikle asidik çözeltilerle temas ettirilerek uygulanır (Şahin, 2007).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

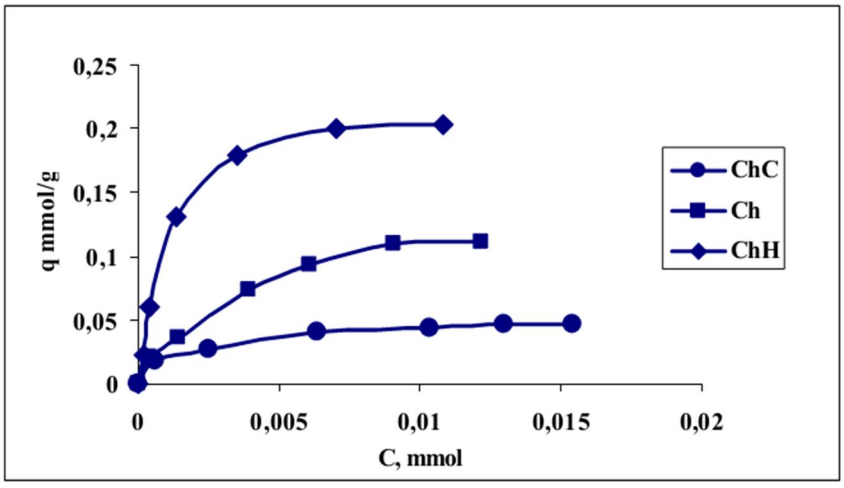
Ekonomik, soysal, politik ve çevresel öneminden dolayı su, insanlık aleminin en önemli kaynaklarından biridir. Dünyada, genel olarak endüstriyel atıklar sebebiyle gerçekleşen su kirliliği gün geçtikçe çevresel açıdan büyük problem teşkil etmektedir. Bu kirliliğin başlıca sebepleri ağır metaller, nitratlar, toksik kimyasallar, boyalar, radyoaktif kirlilikler, farmakolojik kimyasallar, kişisel bakım ürünleri vb. maddelerdir. Su kirliliğine sebep olan bu maddelerin uzaklaştırılması için analitik kimyacılar, çevre kimyacıları ve materyal kimyacıları son yıllarda yoğun çaba harcamaktadırlar. Bu sebeple araştırmacılar silika jel, sporopolen ve kitosan gibi birçok organik ve inorganik katı destek yüzeyleri hazırlamışlar ve suda kirlilik oluşturan maddelerin bertaraf edilmesi için farklı çalışmalar yapmışlardır (Reddy ve Lee, 2013).

Suda kirlilik oluşturan maddelerden belki en önemlisi ağır metallerdir ki tuzlarının suda çözünürlüğü genel olarak çok yüksektir. Ağır metallerin sulardan uzaklaştırma mekanizması genel olarak, metal iyonu ile fonksiyonel organik gruplar arasında gerçekleşen şelatlaşma ile ifade edilebilir. Şelatlaşma etkisinden faydalanabilmek için bazı analitik kimyacılar kitosan ve onun türevlerini hazırlamışlardır. Bunlardan biri Repo ve arkadaşlarıdır ki 2011 yılında yaptıkları çalışmada hem kitosan hem de silika jel temelli yeni adsorban maddeler hazırlamışlardır. Sentezlenen bu adsorbanlar hem silika jelin yüksek yüzey alanından hem de kitosanın fonksiyonlandırılabilirliğinden dolayı sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması adına avantajlı bulunmuştur. Bu kombine materyallerin adsorpsiyon potansiyeli Co (II), Ni (II), Cd (II) ve Pb (II) metalleri için uygulanmıştır. Burada pH, temas süresi, metal konsantrasyonu gibi deneysel şartların değiştirilmesi suretiyle ölçümler alınmış ve bağlantılı olarak termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Silika yüzeyinde artan kitosan miktarına bağlı olarak tutulan metal iyonunun miktarı da artmıştır. Yapılan tüm deneylerin sonuna hazırlanan silika-kitosan temelli adsorbanların en çok Pb (II) iyonlarına karşı etkin olduğunun sonucuna varılmıştır (Repo ve ark., 2011).

Yapılan başka bir çalışmada ise Heidari ve arkadaşları (2013) kitosan türevli yeni nano partiküller hazırlamışlar. Hazırlanan bu nano partiküllerin fotofiziksel özellikleri FT-IR, SEM (taramalı elektron mikroskobu), X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), NMR ve dinamik ışık saçıcı (DLS) ile araştırılmıştır. Hazırlanan bu katı destek yüzeyde sulu çözeltide bulunan Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) metal iyonlarının

adsorpsiyonu Batch metodu ile araştırılmıştır. Yine bu çalışmada pH, metal konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban miktarı gibi faktörlerin değiştirilmesi suretiyle birçok ölçüm alınmış ve kinetik parametreler için Langmuir, Freundlich and Redlish–Peterson izotermlerinden faydalanılmıştır. Hazırlanan bu katı destek yüzey 11.3 mg/g adsorpsiyon değeri ile Pb(II) iyonları için daha etkin olduğunun sonucuna varılmıştır. Burada adsorpsiyon mekanizmasını Langmuir denkleminden ziyade Freundlich denkelemi ($R^2 > 0.99$) daha iyi açıklamıştır (Heidari ve ark., 2013).

Tarım 2011'de yapmış olduğu tez çalışmasında, kitosan ve modifiye kitosanlar sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanmıştır. Burada kullanılan modifiye kitosanlar, kitosan-HEMA ve kitosan-kil şeklindedir. Modifiye kitosan ve modifiye edilmemiş kitosanın krom iyonlarına karşı olan adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır. Batch metoduna göre yapılan bu tezde krom iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Modifiye kitosan ve modifiye edilmemiş kitosana ait adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç krom iyonu konsantrasyonları, sıcaklık, pH, zaman ve adsorban dozunun adsorpsiyona etkileri karşılaştırılmıştır. Termodinamik parametreler (ΔG, ΔH ve ΔS) hesaplanmış, adsorpsiyon kinetikleri çalışılmış ve mevcut sistem için 25 ºC de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermlerine uygulanabilirliği test edilmiştir. Farklı krom iyonları konsantrasyonu ile yapılan deneylerde konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonda önce bir artış görülmüş, konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir değerden sonra adsorpsiyon sabit kalmıştır (Şekil 2.1).



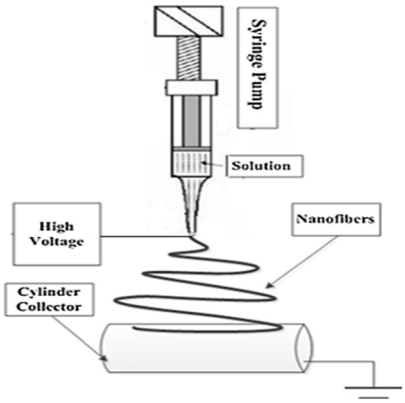
Şekil 2.1. Kitosan ve türevlerinin Cr(VI) farklı konsantrasyondaki adsorpsiyon grafikleri (Tarım, 2011)

Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda kitosan, kitosan-HEMA ve kitosan-kil kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyon sonuçları, kitosan-HEMA kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin kitosan ve kitosan-kilin kapasitesinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kitosan ve kitosan-HEMA kompoziti için çizilen adsorpsiyon izotermlerinden, Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Kitosan-kil kompozitinin ise yapılan hesaplamalar sonucu Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. D-R izoterminden ise E (sorpsiyon enerjisi) krom iyonları için 4–5 kJ/mol arasında hesaplanmıştır, bu da adsorpsiyon olayının baskın olduğunu göstermiştir (Tarım, 2011).

Tablo 2.1. Sentetik krom çözeltilerinin pH'sı ve optimum pH'da kitosan ve modifiye edilmiş kitosanlar tarafından sorpsiyon yüzdeleri

Adsorban	Metal	Başlangıç Çözelti pH'sı	% Sorpsiyon	Optimum pH	% Sorpsiyon
Kitosan (Ch)	Cr(VI)	4,65	99,40	5	99,88
Kitosan-HEMA (ChH)	Cr(VI)	4,65	91,12	4	95,96
Kitosan-kil (ChC)	Cr(VI)	4,65	22,60	2	44,33
	Cr(III)	3,72	43,00	7	99,24

Kitosanın metal adsorpsiyonu üzerine yapılan başka bir çalışmada ise Aliabadi ve arkadaşları (2013), elektronspin tekniği Şekil 2.2 ile polietilenoksit ve kitosan temelli nanofiber bir membran hazırlamışlardır.

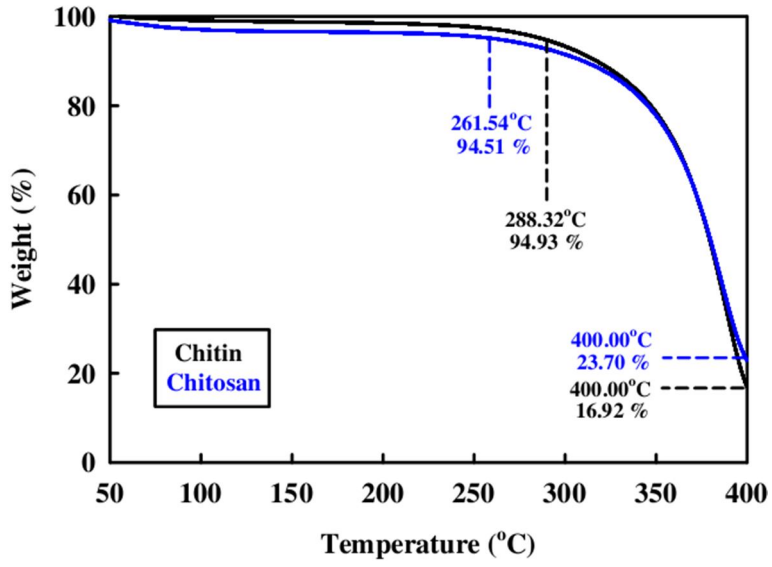


Şekil 2.2. Elektrospin prosesinin şematik gösterimi

Hazırlanan yüzey maddesi FT-IR, SEM, BET (Brunauer–Emmert–Teller) analizleri ile karakterize edilmiş olup bu yüzeyde Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu

çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine bazı çalışmalar yapmışlardır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklık, konsantrasyon ve temas süreleri değiştirilmek suretiyle banyo metoduyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ışığında hazırlanan bu destek yüzeyi için adsorpsiyon sırasının Pb(II) < Cd(II) < Cu(II) < Ni(II) olduğu tespit edilmiştir. Burada yine kinetik parametreler için Freundlich, Langmuir and Dubinin–Radushkevich izotermleri kullanılmış ve termodinamik parametreler (ΔG, ΔH ve ΔS) ayrı ayrı hesaplanmıştır. Polietilenoksit ve kitosan temelli hazırlanan bu yüzey metallerin sorpsiyon-desorpsiyonunda etkin bir biçimde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Alibadi ve ark., 2013).

Keleşoğlu 2007'de yaptığı yüksek lisans çalışmasında metal iyonlarının (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}) kitin ve kitosan biyopolimerlerince tutunma performansları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda kitosan biyopolimeri kitinden elde edilmiştir. Her iki biyopolimerde adsorpsiyon deneyleri öncesi çeşitli analitik ve enstrümental yöntemlerle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 5 dakikadan 24 saate kadar değişen çalkalama süresi, sekiz farklı başlangıç konsantrasyonu ve iki farklı sıcaklık ortamlarında gerçekleştirmiştir. Elde edilen veriler ağır metal iyonlarının her iki biyopolimer tarafından tutunma kapasitelerinin pH, katı-sıvı oranı, konsantrasyon ve sıcaklıkla önemli derecede değiştiğini tespit etmiştir.

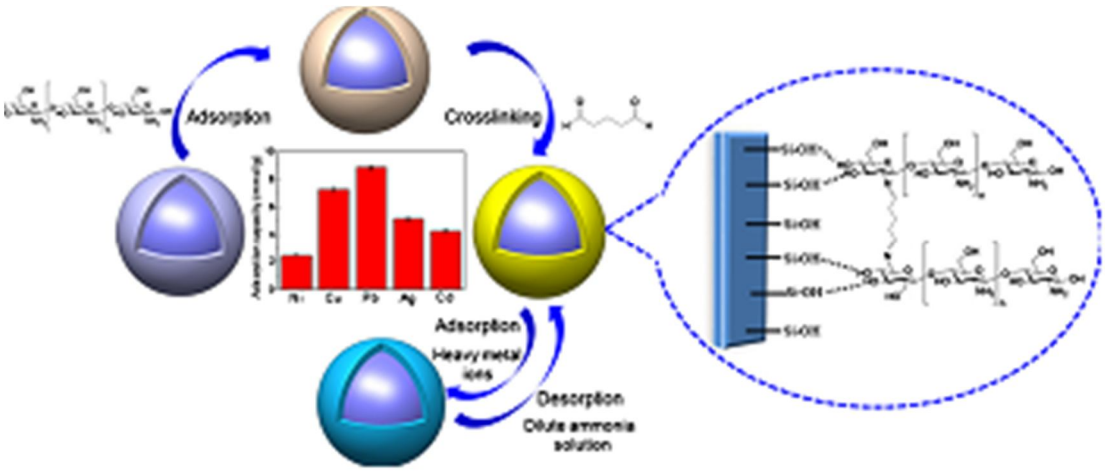


Şeki 2.3. Biyopolimer olarak kullanılan kitin ve kitosanın TGA eğrileri (Keleşoğlu, 2007)

Kitosan biyopolimerinin çalışılan bütün ağır metalleri tutma kapasitesi kitin biyopolimerine göre oldukça fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, kitin ve kitosan biyopolimerlerinin ağır metal iyonlarını tutma sıralamasının aynı olduğu tespit

edilmiştir. Bu sıralamada Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} iyonlarının her iki biyopolimer üzerine Irwing-Williams serisine uygunluğu anlaşılmıştır. Ağır metal iyonlarının kitin ve kitosan biyopolimerleri üzerine tutunma kinetiği incelenmiş ve her iki biyopolimer içinde ağır metal iyonlarının ikinci dereceden hız izleyerek tutunduğunu göstermiştir. Hız sabitlerinin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Cu^{2+}, ve Pb^{2+} iyonları için kitin biyopolimer üzerine daha hızlı tutunduğunu saptanmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermlerinin çalışılan bütün ağır metal iyonları için her iki biyopolimer üzerine adsorpsiyonuna uygulanabilirliği tespit edilmiştir. Ağır metal iyonlarının kitin ve kitosan biyopolimerleri tarafından adsorpsiyonu termodinamik açıdan incelenmiş ve ağır metal iyonlarının her iki biyopolimer üzerine de tutunmasının kendiliğinden ve endotermik olduğu anlaşılmıştır.

Gözenekli cam yüzeye kimyasal olarak tutturulan kitosanın ağır metal adsorpsiyonunu araştıran Shen ve ark. (2013) hazırladıkları yüzeyi SEM, FT-IR, TGA ve BET analizleri ile karakterize etmişlerdir. Bu yüzey üzerinde Ni^{2+},Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+} ve Cd^{2+} metal iyonları için adsorpsiyon ve kapasite özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 2.4. Shen ve ark (2013) çalışma şeması

Çalışma sonunda hazırlanan yüzeyin çalışılan bu metallere karşı hızlı bir kinetiğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve iyi bir geri dönüşüme sahip olduğu anlaşılmıştır. Yüzeyin desorpsiyonu seyreltik amonyak ile kolayca sağlanmıştır. Böylelikle bu özelliklere sahip yüzeyin gelecekte kolay kullanımı ile tercih edilebileceği ileri sürülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	**Kullanım Amacı**
ICP-OES / Perkin Elmer	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Manyetik karıştırıcı/WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Elga	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 µL ve 10-100 µL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Çalkalayıcı / Nüve EN 500 Model	Adsorbanların metal çözeltisi ile karıştırılması amacıyla kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Derecesi**
Chitosan 90/30/A1 Lot: 40200347 Biotechnologie und Logistik GmbH	BioLog	%90 deasetillenmiş
Chitosan 90/200/A1 Lot: 110310-S321 Biotechnologie und Logistik GmbH	BioLog	%90 deasetillenmiş
Chitosan 85/400/A2 Lot: 290402-S91 Biotechnologie und Logistik GmbH	BioLog	%85 deasetillenmiş
Chitosan 85/1000/A1 Lot: 160212-S149 Biotechnologie und Logistik GmbH	BioLog	%85 deasetillenmiş
Chitosan 85/2500/A1 Lot: 220303-S176 Biotechnologie und Logistik GmbH	BioLog	%85 deasetillenmiş
Potasyum klorür (KCl)	Merck	Pure
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck	Pellets pure
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%37
Kadmiyum nitrat tetrahidrat ($Cd(NO_3)_2.4\ H_2O$)	Sigma-Aldrich	Pure
Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Merck	Pure
Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)	Merck	Pure
Çinkonitrat nanohidrat ($Zn(NO_3)_2.9\ H_2O$)	Merck	Pure
Nitrik Asit (HNO_3)	Merck	%65

3.3 Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorpsiyon denemelerinde kullanmak üzere metal iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan stok metal çözeltilerin derişimi 100 mg L^{-1} olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu çözeltilerden seyreltilmiştir.

3.4 Metal İyonları İçin Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları için öncelikle batch metodu ile çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Adsorban miktarı, temas süresi, konsantrasyon, pH için optimum şartlar tespit edilmiştir. Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) için metal çözeltileri nitrat tuzlarından 100 mg L^{-1}'lık stok çözeltileri hazırlanmış, bu stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilerek 2; 4; 6; 8; 10; 12 mg L^{-1} olan çözeltiler hazırlanmıştır. 0,1 M NaOH ve HCl çözeltileri ile pH ayarlanmıştır.

3.4.1 Adsorban madde miktarı

0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 ve 0,25 g olarak tartılan kitosanlar ayrı ayrı şişelenip 10 mg L^{-1} 25 mL metal çözeltisinden şişelere ilave edilerek 25 ^{o}C de inkübatörde optimum sürede çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizleri ICP-OES'de yapılmıştır. Kitosanlar tarafından tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta kitosanlarla ilave edilen metal konsantrasyona eşit olup olmadığı kontrol edilmiştir.

3.4.2 Temas süresi

Temas süresini belirlemek için 15 ile 240 dakikalar arasındaki farklı süreler: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde

25 ^{o}C de çalışılmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizler ICP-OES'de yapılmıştır.

3.4.3 pH'nın etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla metal çözeltisinin pH'sı 3,00-6,00 aralığında ki 4 farklı pH değerine 0,1 M NaOH, 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır ve denemeler yapılmıştır, (adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm). pH'sı ayarlanan 25 mL'lik çözeltiler, 0,10 g kitosanlar tartılmış şişelere ilave edilerek çalkalamalı inkübatörde 25 ^{o}C' de optimum sürede çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal miktarları, ICP-OES'de yapılmıştır.

3.4.4 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; Kitosanlar 0,10'ar gram tartılarak; 100 mg L^{-1} hazırlanan stok metal çözeltisinden, 2; 4; 6; 8; 10 ve 12 mg L^{-1} konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, kitosanlar tartılmış şişelere 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde optimum sürede 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizleri ICP-OES'de yapılmıştır. Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler, Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R sorpsiyon izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.4.5 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde çalışılmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizler ICP-OES'de yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

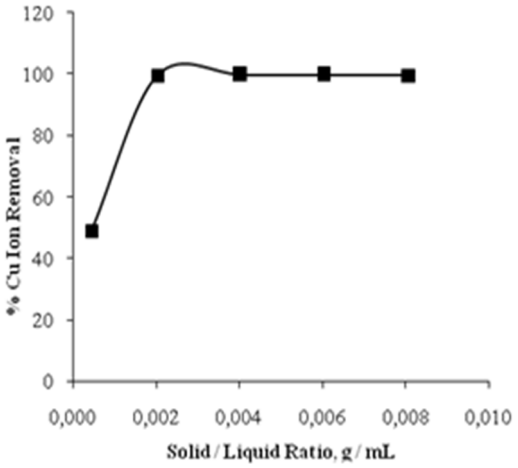
Bu çalışmada; batch metoduna göre sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Farklı deasetillenmiş kitosanlar adsorban madde olarak kullanılmıştır. Kitosanların Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonu tutulumu adsorban madde miktarı, temas süresi, pH, konsantrasyon ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Langmuir, Freundlich, Scatchard ve D-R sorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır.

4.1 Metal İyonunun Sorpsiyonu

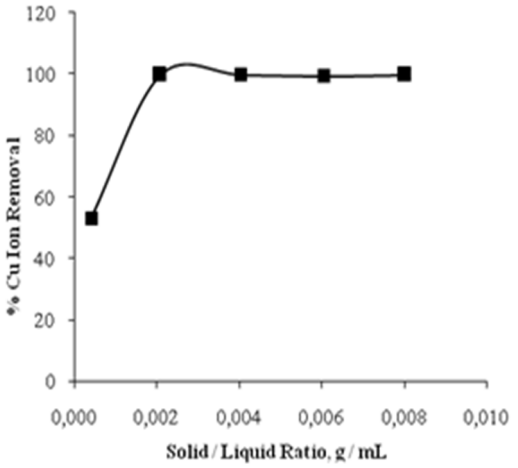
Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonunun kitosanlar üzerindeki sorpsiyonundan elde edilen bulgular adsorpsiyona etki eden parametreler olarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.1.1 Sorpsiyona adsorban madde miktarının etkisi

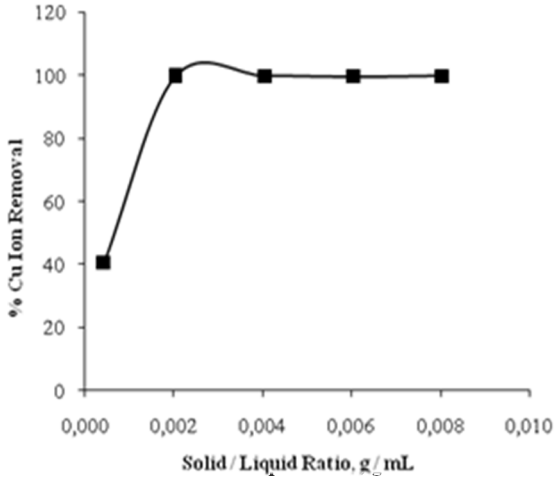
Adsorban madde miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek için hazırlanan 10 mg L^{-1} Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metal çözeltisinin 25 mL'sine 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 ve 0,25 g farklı miktarlarda adsorban madde kullanarak yapılmıştır. Karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltinin pH'sı değiştirilmeden çalkalamalı inkübatörde 4 saat 25 ^{o}C de çalkalanarak sorpsiyonları ölçülmüştür. Sırasıyla Şekil 4.1-4'de adsorban madde miktarının artması yani adsorbe edilecek yüzeyin sayısının artmasıyla adsorpsiyonun hızlandığı fakat bir miktardan sonra belli bir plato değerine ulaştığı ve sorpsiyon hızının sabit kaldığı görülmüştür. Bu plato değerine ulaştıktan sonra, adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır. Plato değeri yaklaşık 0,10 g olarak belirlendiği için diğer adsorpsiyon çalışmalarımda da aynı miktarda adsorban madde kullanılmıştır. Sonuçlar literatürle uyum içindedir (Shen ve ark., 2013 ; Şahin ve ark., 2012).



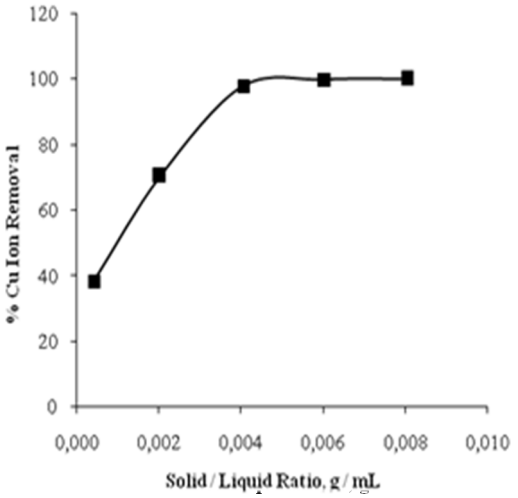
Chitosan 90/30/A1



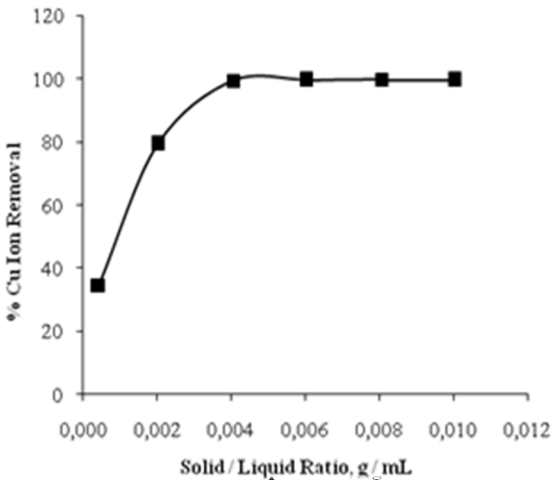
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

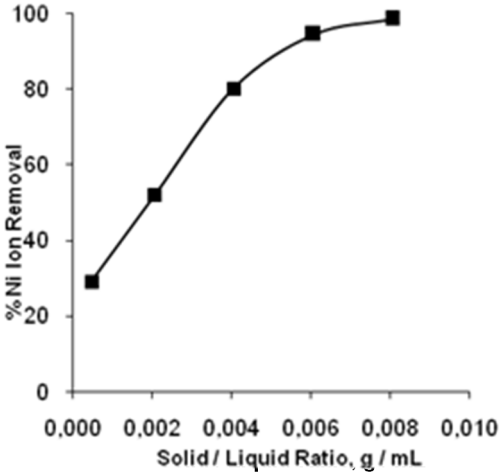


Chitosan 85/1000/A1

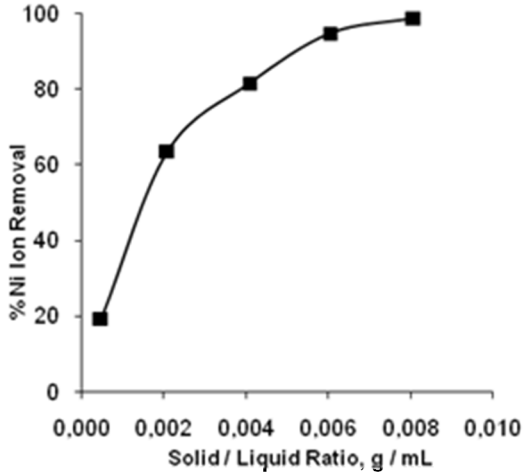


Chitosan 85/2500/A1

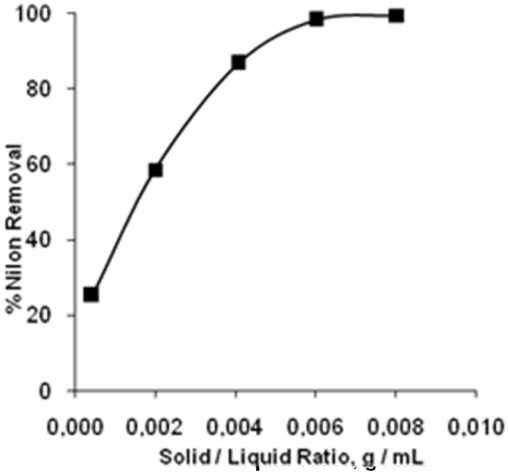
Şekil 4.1. Chitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Cu(II) metalinin sorpsiyonu (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,49, sıcaklık: 25^{o} C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



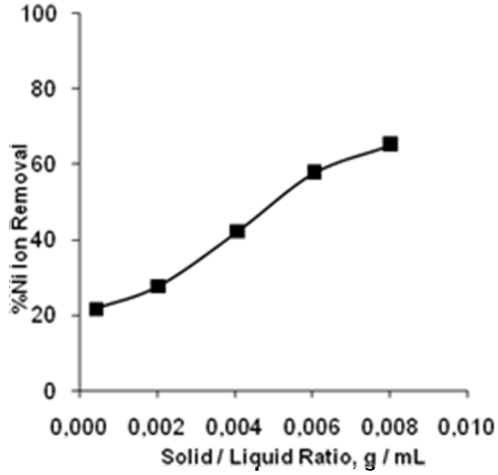
Chitosan 90/30/A1



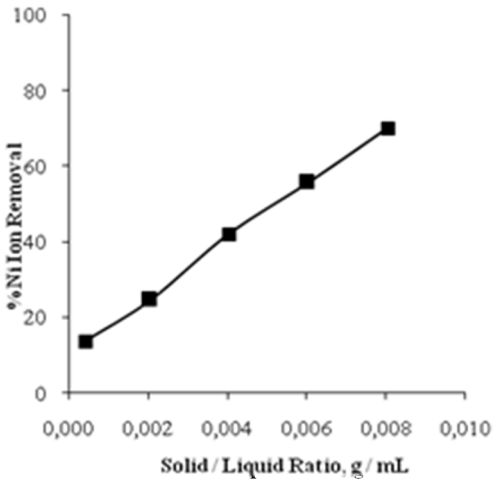
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

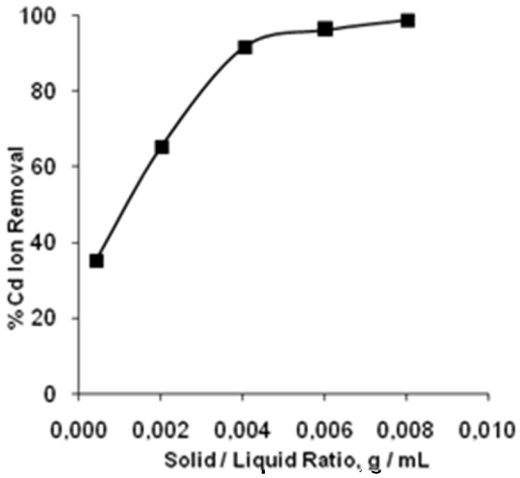


Chitosan 85/1000/A1

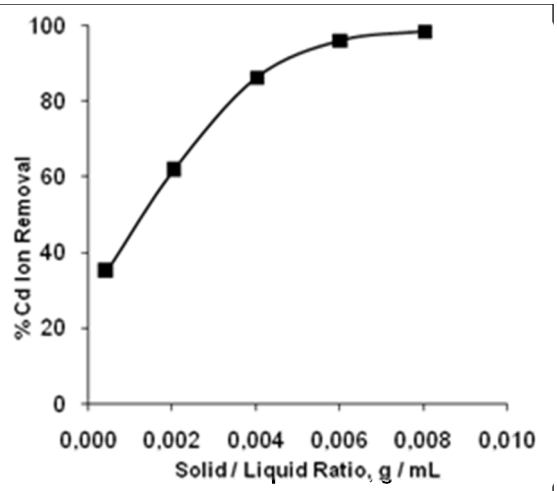


Chitosan 85/2500/A1

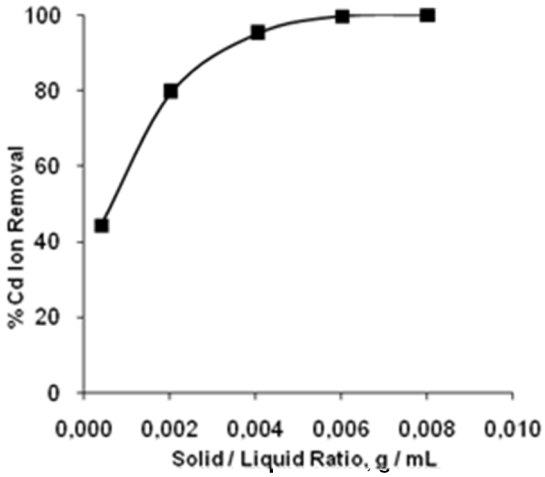
Şekil 4.2. Chitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Ni(II) metalinin sorpsiyonu (Ni(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,52, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



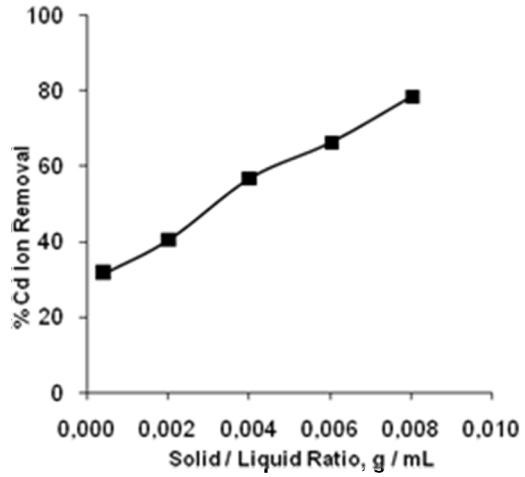
Chitosan 90/30/A1



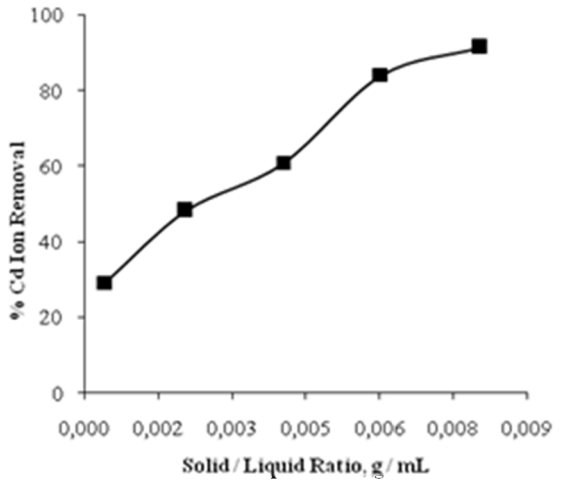
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

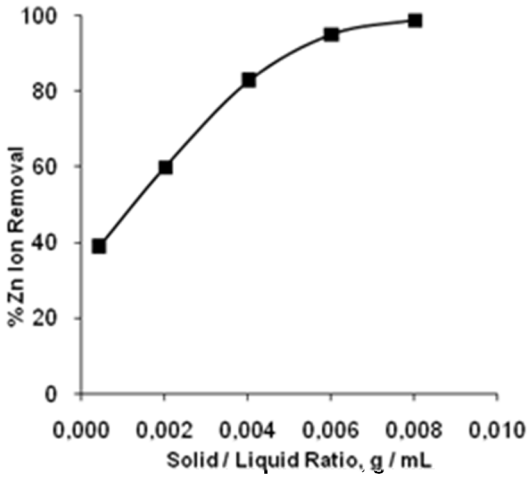


Chitosan 85/1000/A1

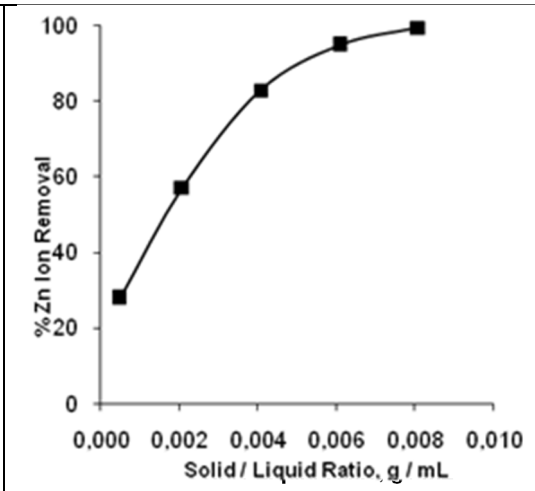


Chitosan 85/2500/A1

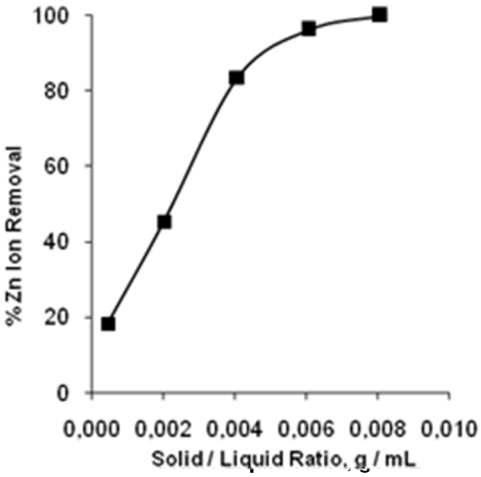
Şekil 4.3. Chitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Cd(II) metalinin sorpsiyonu (Cd(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,67, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



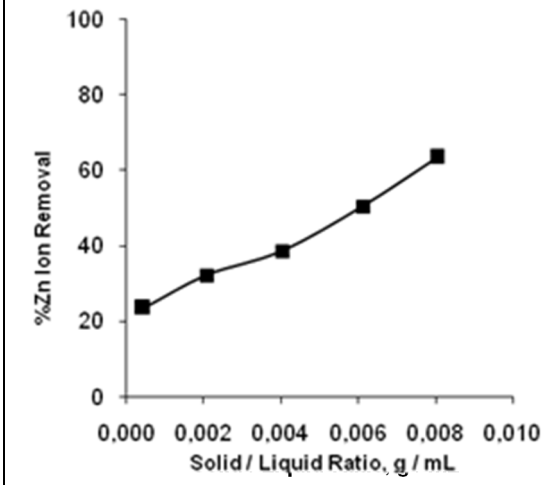
Chitosan 90/30/A1



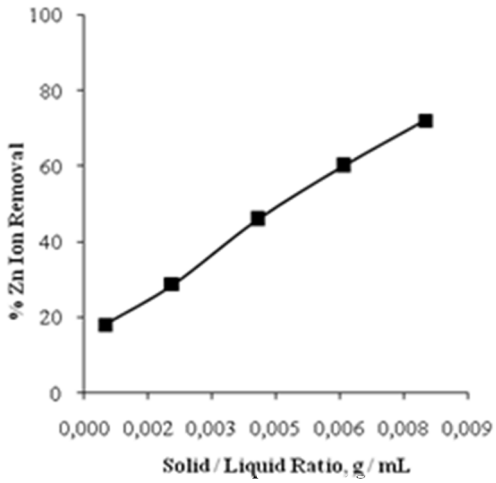
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2



Chitosan 85/1000/A1



Chitosan 85/2500/A1

Şekil 4.4. Chitosanlar üzerinde adsorban miktarına karşı Zn(II) metalinin sorpsiyonu (Zn(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 6,65, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

Şekil 4.1.'de Cu(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 90/200/A1>85/1000/A1>85/2500/A1>85/400/A2>90/30/A1 şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.2.'de Ni(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 85/400/A2>90/200/A1>90/30/A1>85/2500/A1>85/1000/A1 şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.3.'de Cd(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 85/400/A2>90/30/A1>90/200/A1>85/2500/A1>85/1000/A1 şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.4.'de Zn(II) iyonunun adsorban miktarının arttırılması ile sırasıyla 90/30/A1>90/200/A1>85/400/A2>85/2500/A1>85/1000/A1 şeklinde sorpsiyon görülmüştür. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi artışı sırayla Cu(II)> Cd(II)> Zn(II)> Ni(II) şeklinde göstermiştir (Tablo 4.1).

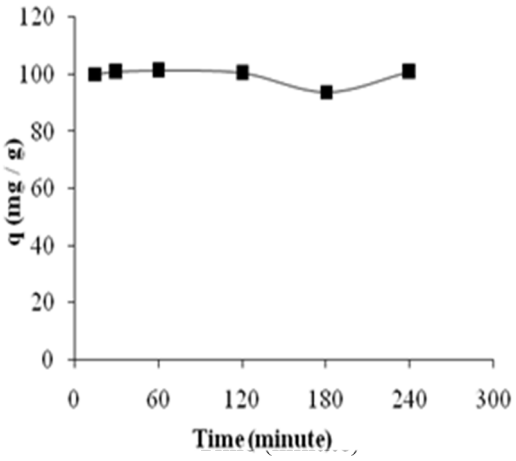
Tablo 4.1. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi mg / g

Adsorpsiyon Kapasitesi Qs, mg / g	**Chitosan 90/30/A1**	**Chitosan 90/200/A1**	**Chitosan 85/400/A2**	**Chitosan 85/1000/A1**	**Chitosan 85/2500/A1**
Cu(II)	93,780	108,141	101,149	104,232	101,232
Ni(II)	81,558	82,446	84,882	41,256	41,368
Cd(II)	91,620	86,133	95,108	56,718	63,060
Zn(II)	97,162	96,711	84,155	39,210	46,379

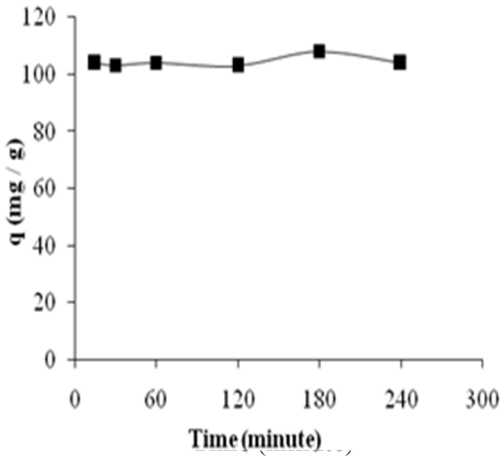
4.1.2 Adsorpsiyona temas süresinin etkisi

Şekil 4. 5-8'de Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişimi göstermektedir. Temas süresini belirlemek için 15, 30, 60 120, 180 ve 240 dakika farklı sürelerde: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözeltinin pH'sı değiştirilmeden çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde 25 ^{o}C de çalışılmıştır. Yapılan çalışmalardan, kitosanların zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir plato değerine ulaştığı ve plato değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. Kullanılan adsorban maddenin özelliği ve tutulan iyonun sorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi büyüktür. Yapılan çalışmalarda görüleceği gibi ilk anda %'de tutunma hızındaki ani artış, kitosandaki hidroksil gruplarının değişebilir olması ve değiştirme için uygun ortamın olmasıyla açıklanabilir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır (Şahin ve ark., 2012). Şekil 4.5-8 incelendiğinde

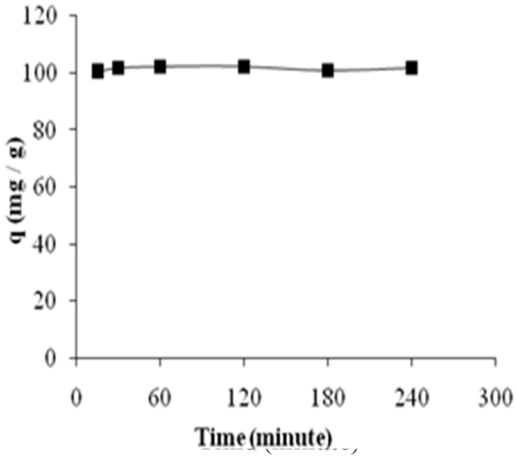
dengeye ulaşma süresinin 3 saat olduğu belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kitosanlar için temas süresi 3 saat olarak kullanılmıştır.



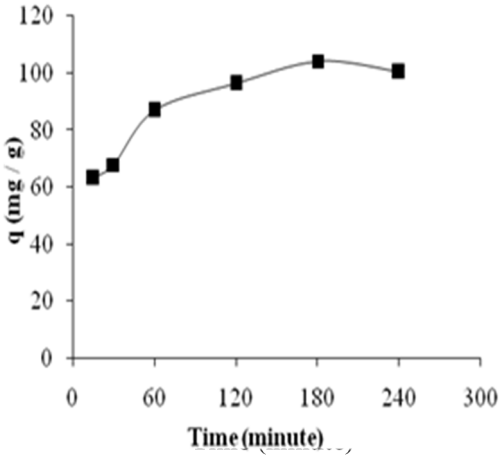
Chitosan 90/30/A1



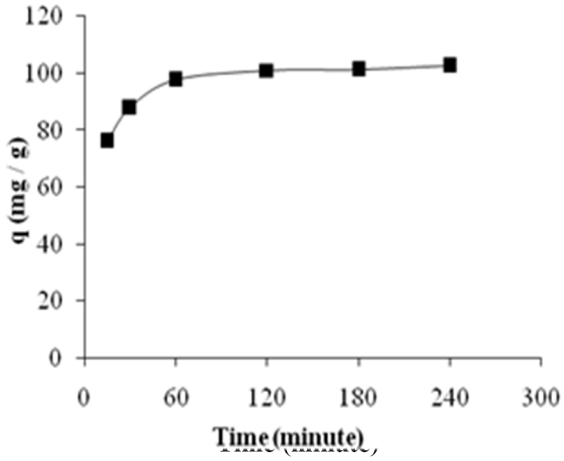
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

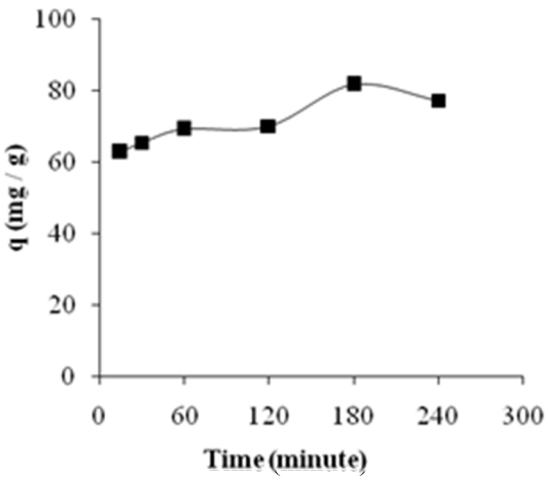


Chitosan 85/1000/A1

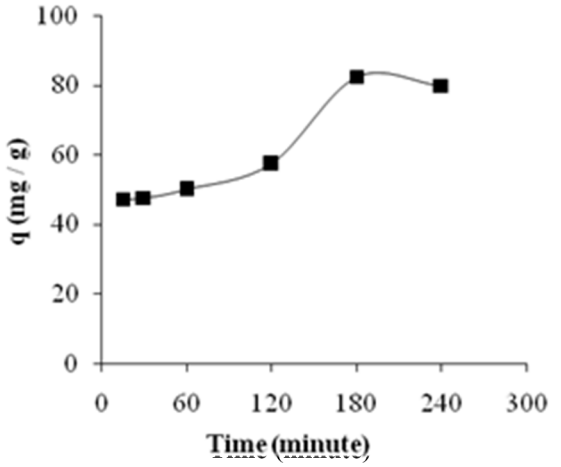


Chitosan 85/2500/A1

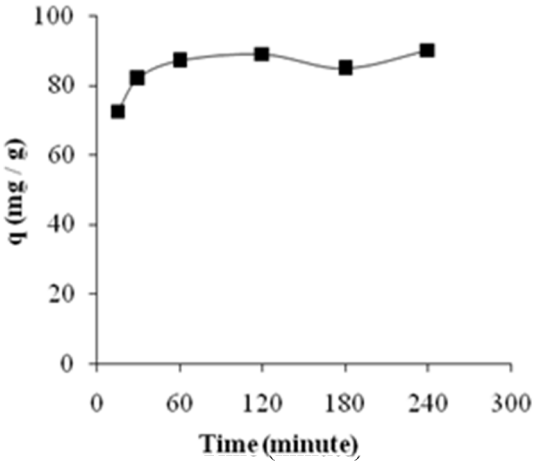
Şekil 4.5. Chitosanların Cu(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,49, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm)



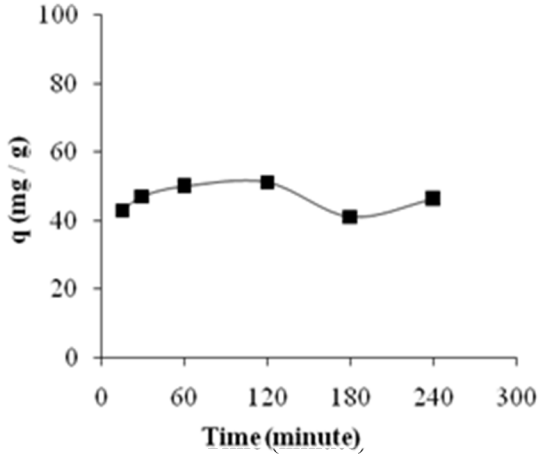
Chitosan 90/30/A1



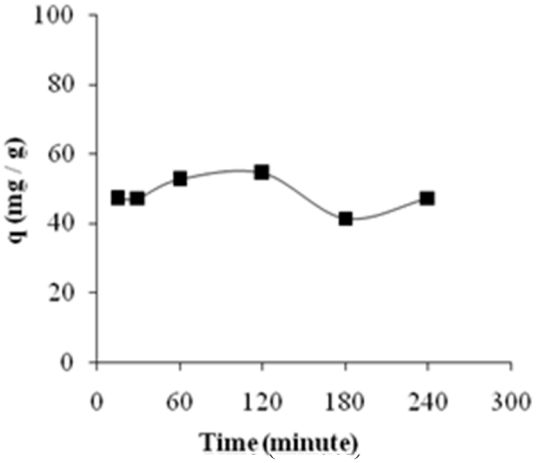
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

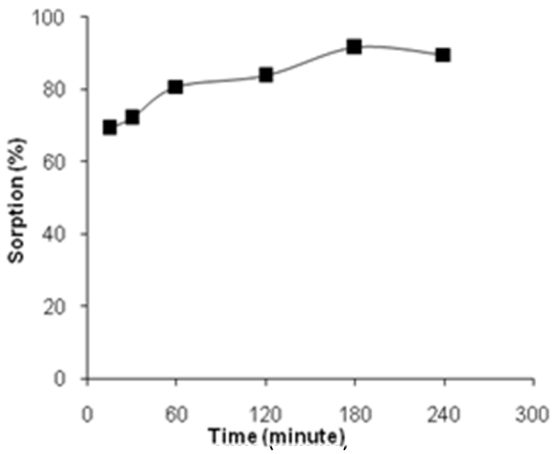


Chitosan 85/1000/A1

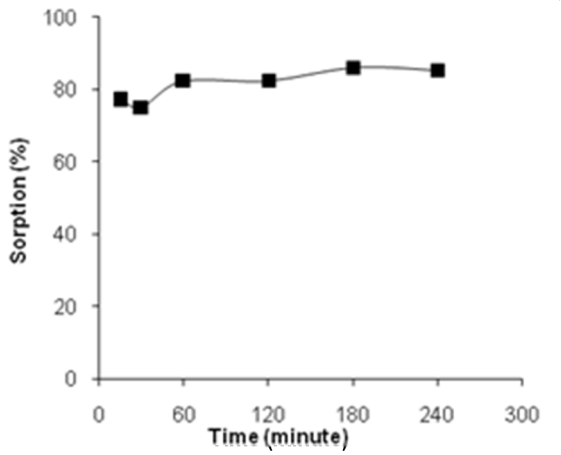


Chitosan 85/2500/A1

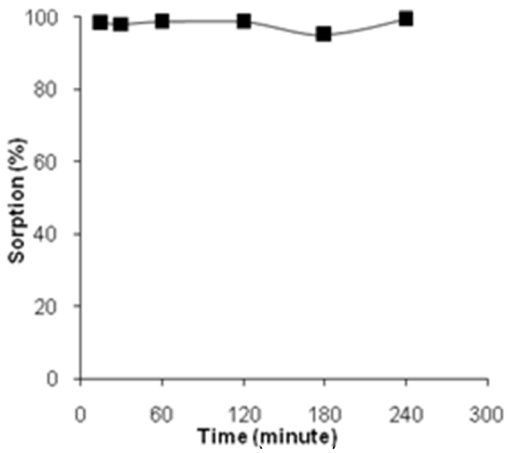
Şekil 4.6. Chitosanların Ni(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Ni(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,52, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm)



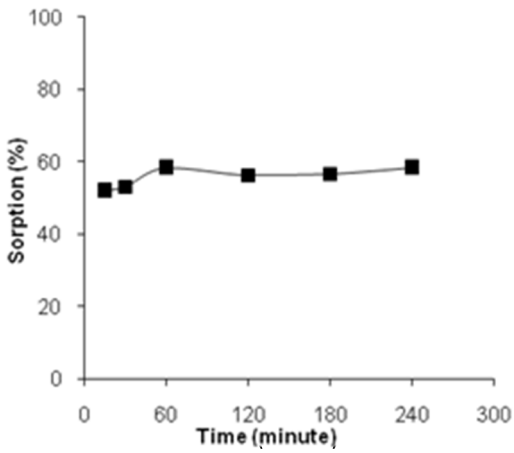
Chitosan 90/30/A1



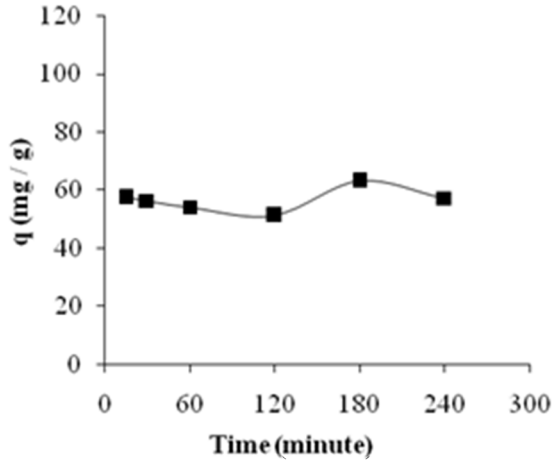
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

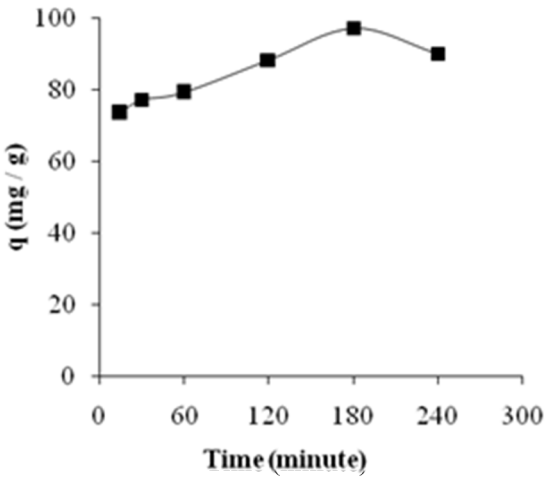


Chitosan 85/1000/A1

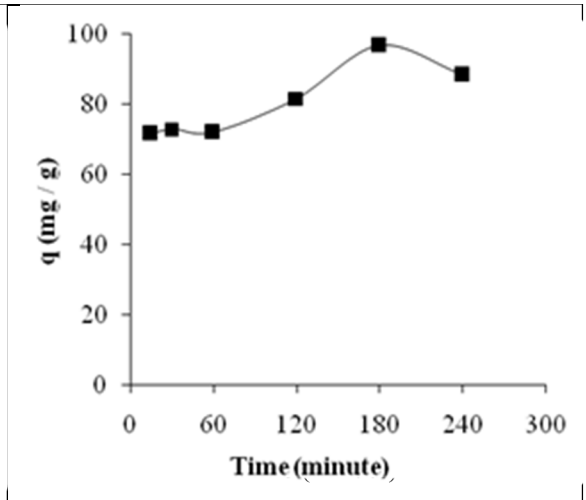


Chitosan 85/2500/A1

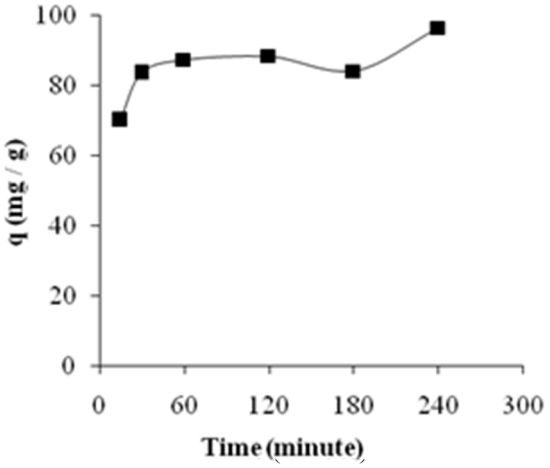
Şekil 4.7. Chitosanların Cd(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cd(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,67, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm)



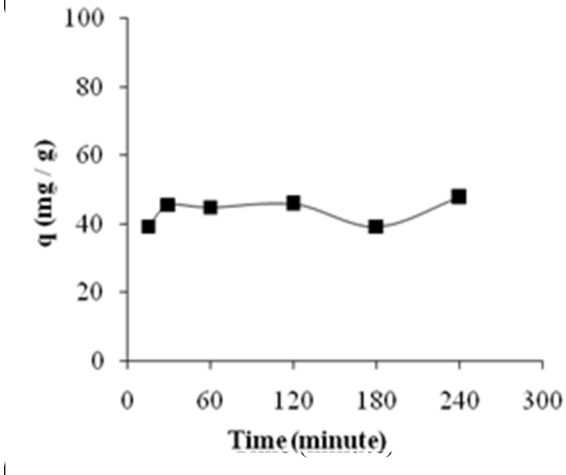
Chitosan 90/30/A1



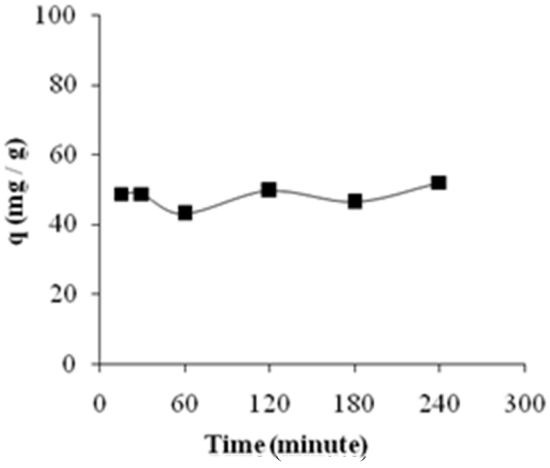
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2



Chitosan 85/1000/A1



Chitosan 85/2500/A1

Şekil 4.8. Chitosanların Zn(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Zn(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 6,65, sıcaklık: 25^{o} C, karıştırma oranı: 200 rpm)

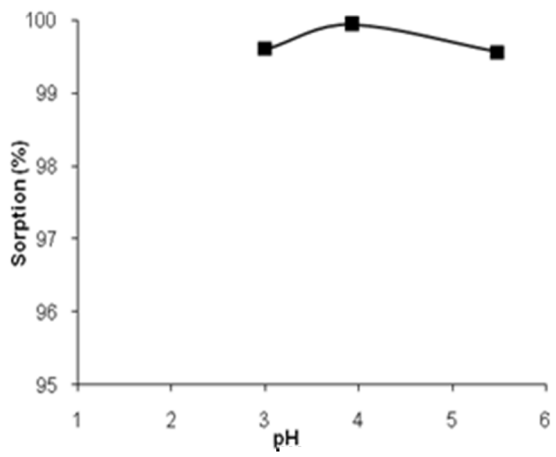
4.1.3 pH'nın etkisi

pH etkisini incelemek amacıyla Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metal çözeltisinin başlangıç pH'sı 3,0-6,0 arasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak değiştirilmiştir (adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm). Kitosanların bünyesinde bulunan fenolik –OH gruplarındaki H^+ iyonlarıyla metal iyonları yer değiştirerek iyon değiştirme mekanizmasıyla metalleri tutmaktadırlar. Biyosorpsiyon işlemlerinde iyon değiştirmenin yanında yüzey adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır. Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerdeki sorpsiyon izotermleri farklı pH'larda ölçülmüştür. Sonuçlar pH değişimine karşı % sorpsiyon değerleriyle grafiklendirilmiştir (Şekil 4.9-12).

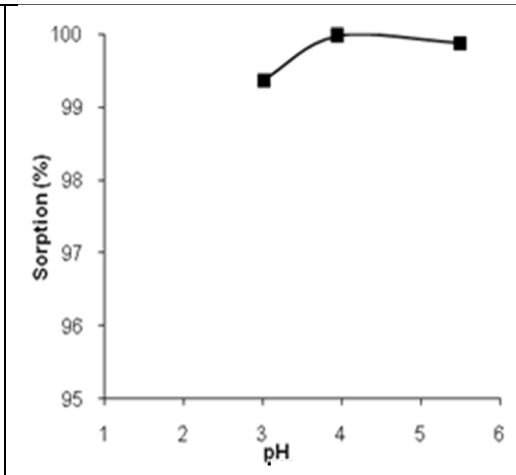
Kitosanların metal tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir. Kuvvetli asidik ortamda, adsorplanan metal katyonlarının kitosandan desorplandığı ve bazik ortamlarda ise metal katyonlarının hidroksitleri halinde çöktüğü görülmüştür.

Şekil 4.9-12'de kitosanların pH değişimiyle Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonu adsorpsiyonudaki davranışı görülmektedir. Kitosanlar için Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metallerinin tutulmasında pH değeri 3,0-6,0 arasında değiştirildiğinde metallerin adsorpsiyonu 5,0-6,0 pH değerinde maksimum olmaktadır.

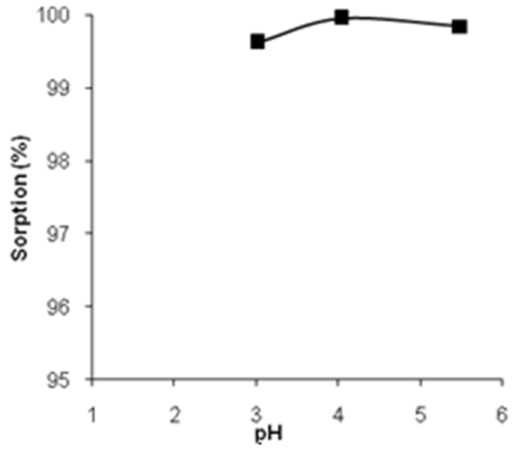
Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonu için farklı pH değişiminin sorpsiyona etkisi gözlendiği pH' larda elde edilen maksimum sorpsiyonun değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



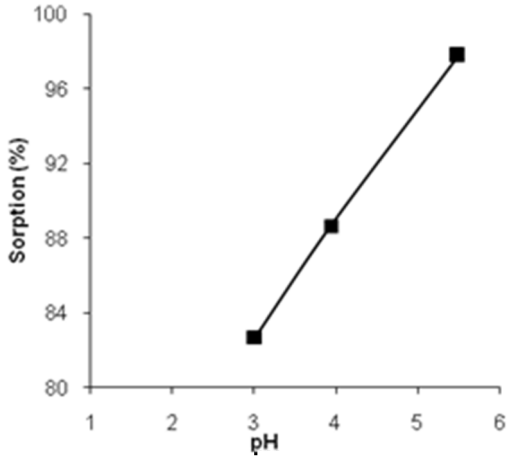
Chitosan 90/30/A1



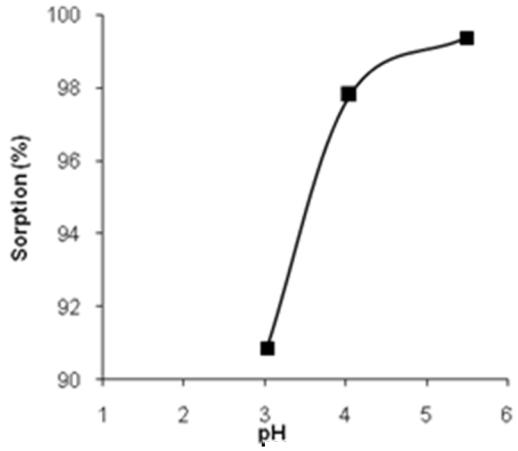
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

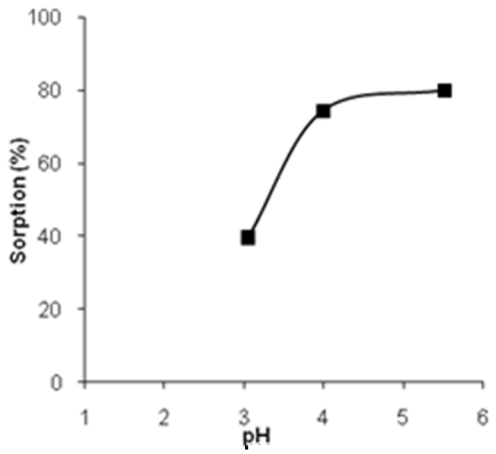


Chitosan 85/1000/A1

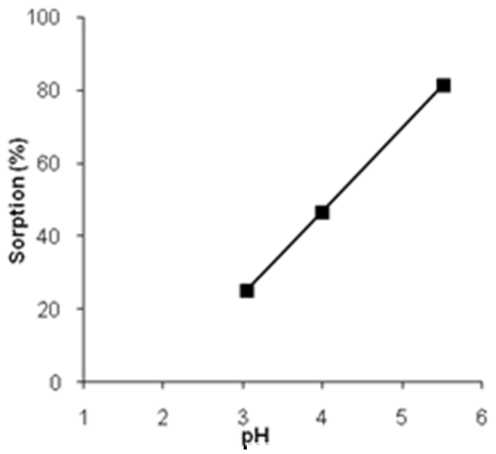


Chitosan 85/2500/A1

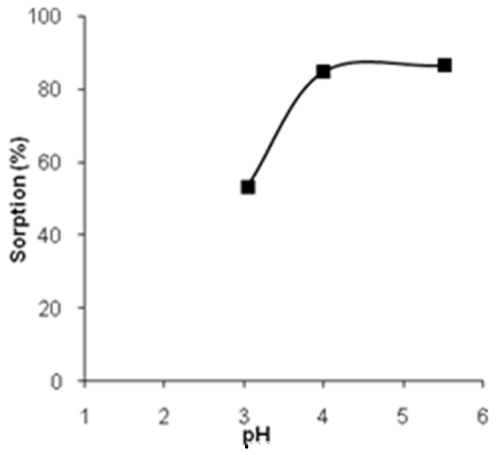
Şekil 4.9. Chitosanların Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)



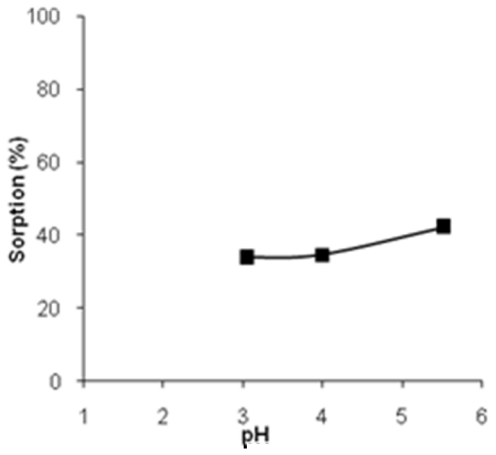
Chitosan 90/30/A1



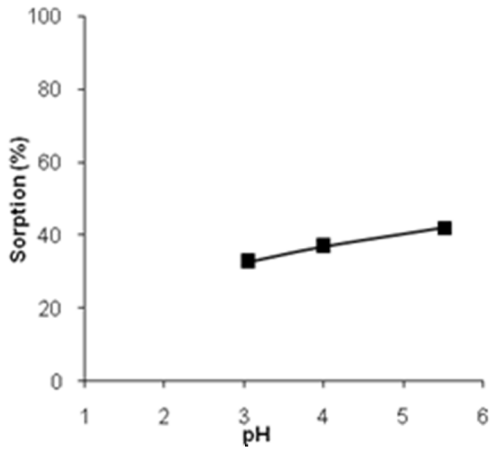
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

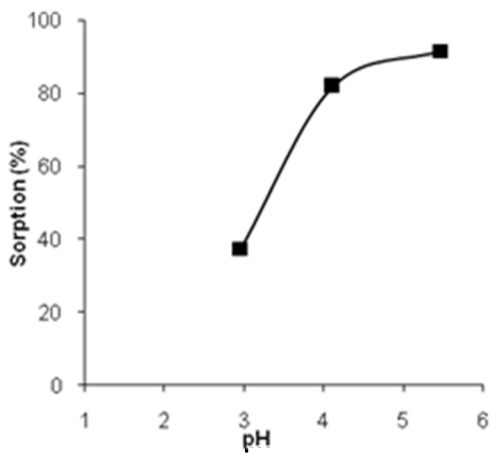


Chitosan 85/1000/A1

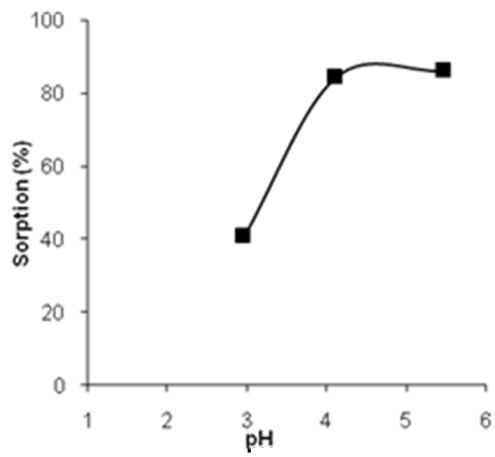


Chitosan 85/2500/A1

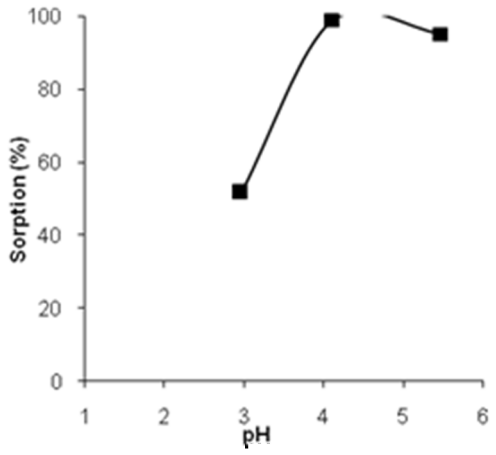
Şekil 4.10. Chitosanların Ni(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Ni(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)



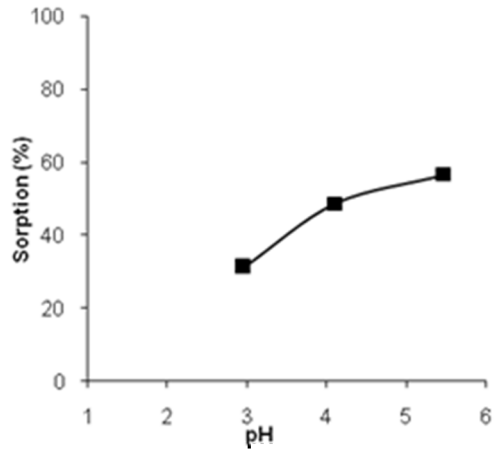
Chitosan 90/30/A1



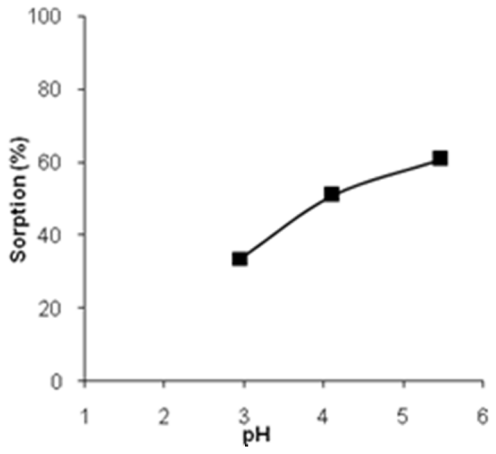
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

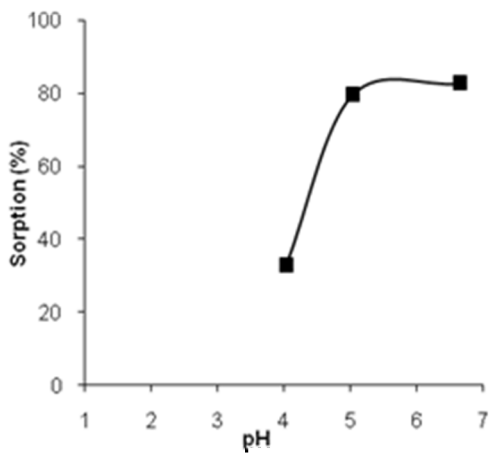


Chitosan 85/1000/A1

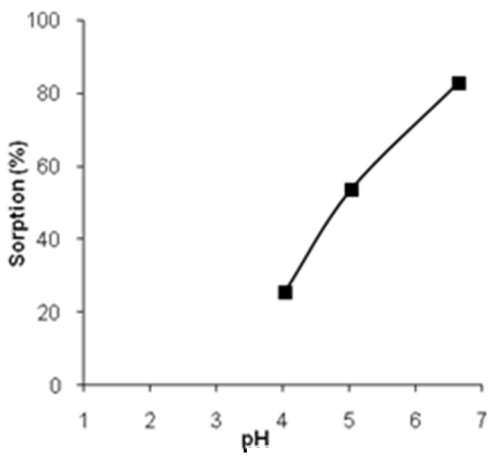


Chitosan 85/2500/A1

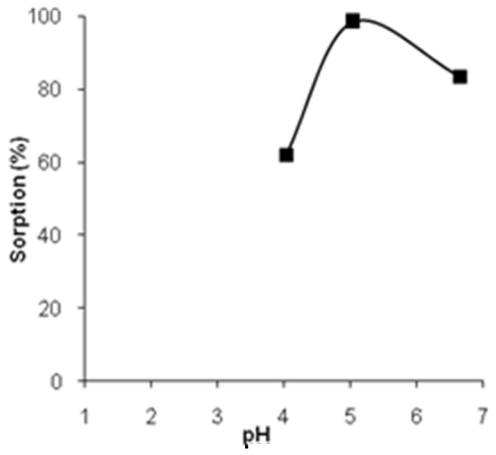
Şekil 4.11. Chitosanların Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Cd(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)



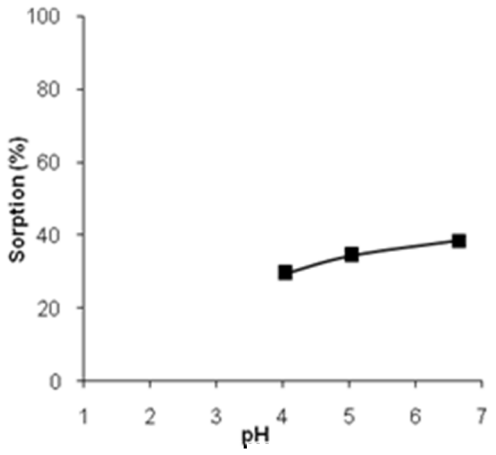
Chitosan 90/30/A1



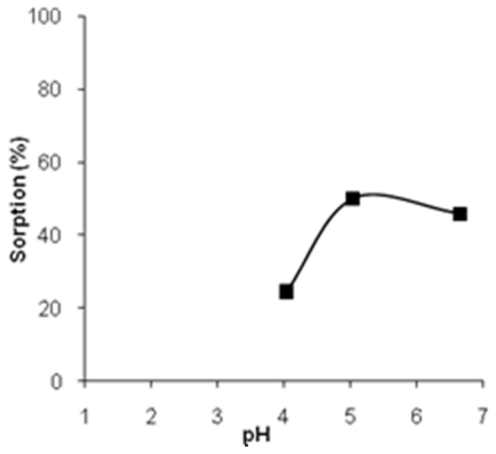
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2



Chitosan 85/1000/A1



Chitosan 85/2500/A1

Şekil 4.12. Chitosanların Zn(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Zn(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

Tablo 4.2. Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) çözeltilerinin pH'sında kitosanlar tarafından sorpsiyon yüzdeleri

		% Sorpsiyon mmol/g adsorban				
Metal	**pH**	**Chitosan 90/30/A1**	**Chitosan 90/200/A1**	**Chitosan 85/400/A2**	**Chitosan 85/1000/A1**	**Chitosan 85/2500/A1**
	3,01	99,61	99,37	99,62	82,69	90,86
Cu(II)	3,94	99,94	99,98	99,96	88,67	97,81
	5,49	99,57	99,88	99,85	97,78	99,37
	3,05	39,43	25,19	53,31	33,80	32,76
Ni(II)	4,00	74,41	46,60	84,85	34,62	36,95
	5,52	80,11	81,42	86,64	42,24	41,98
	2,96	37,55	40,86	51,76	31,26	33,64
Cd(II)	4,12	81,97	84,39	99,00	48,69	50,93
	5,48	91,62	86,13	95,11	56,72	60,79
	4,04	32,76	25,52	61,99	29,53	24,22
Zn(II)	5,04	79,44	53,65	98,48	34,53	50,03
	6,65	82,65	82,81	83,50	38,45	45,93

4.1.4 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon etkisini incelemek amacıyla; Kitosanlardan 0,10'ar gram tartılarak; 100 mg L^{-1} hazırlanan stok Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) çözeltisinden, 2; 4; 6; 8; 10 ve 12 mg L^{-1} konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, 0,10 g tartılan kitosanlar üzerine 25 mL ilave edilerek ve çalkalamalı inkübatörde 3 saatlik sürede 25 ^{o}C' de çalkalanmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek, metal analizleri ICP-OES'de yapılmıştır.

Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarı grafiklendirerek elde edilmiştir. Adsorban fazında tutulan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

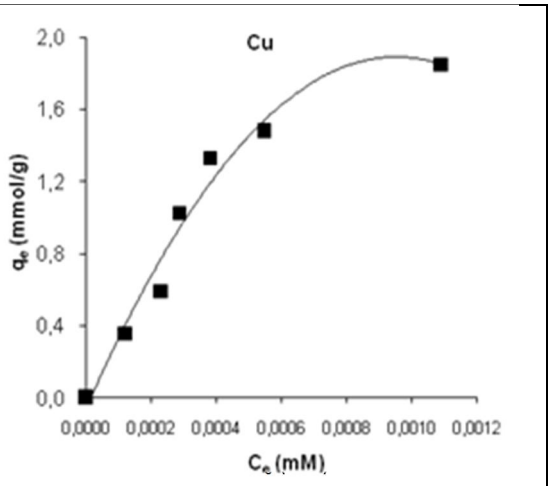
$$q = (C_0\text{-}C)\ V / W \qquad (I)$$

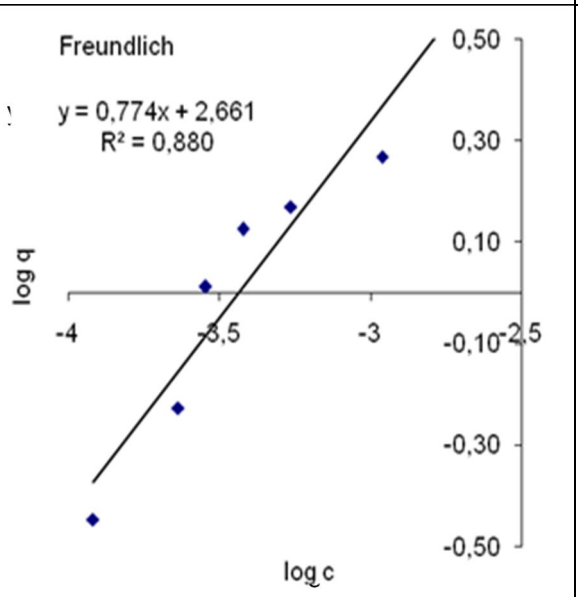
Bu denklemde C_0 (mmol/L) ve C (mmol/L) sırasıyla sulu fazdaki baslangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V (L) sulu fazın hacmi, W (g) ise kuru adsorban kütlesidir (Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007).

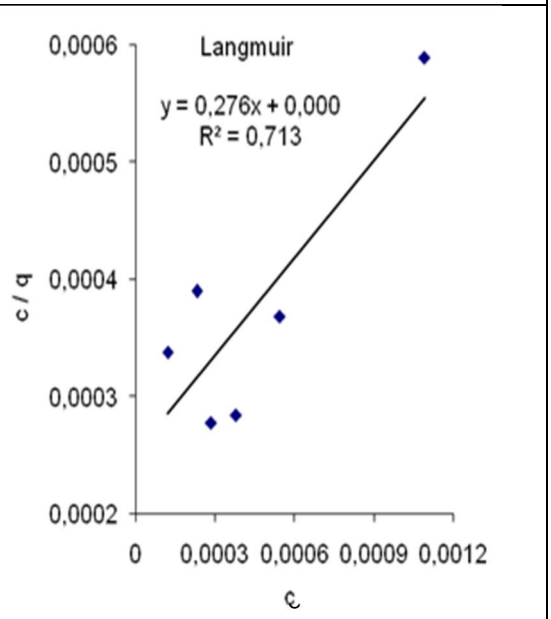
Deneylerde görüldüğü üzere konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma meyili izotermin Freundlich ya da Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır. Yapılan çalışmaya göre sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonları kullanılan kitosanlar ile giderilebilir. Yapılan konsantrasyon çalışmalarının sonucunda kitosanların Cu(II)> Cd(II)> Zn(II)> Ni(II) iyonu uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Kitosanların bir gram adsorbanın tuttuğu miktarının mmol / g cinsinden değeri Tablo 4.3-6'de sırasıyla Cu(II),Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) için verilmiştir.

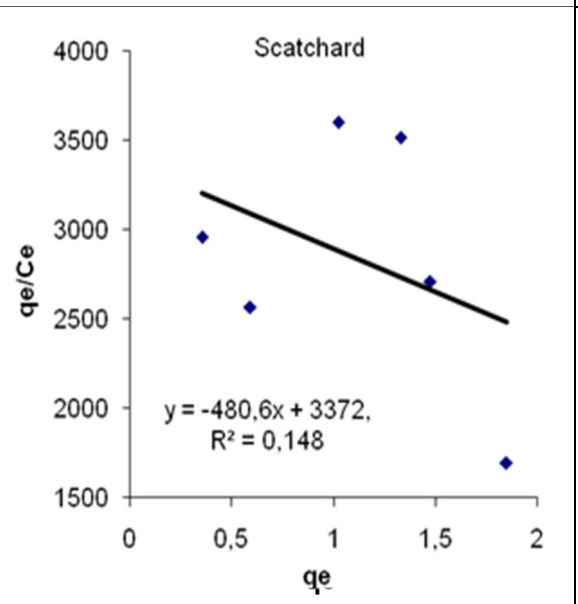
Şekil 4.13-17 kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyon grafiğini, Şekil 4.18-22 kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyon grafiğini, Şekil 4.23-27 kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyon grafiğini, Şekil 4.28-32 kitosanların farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyon grafiğini göstermektedir.

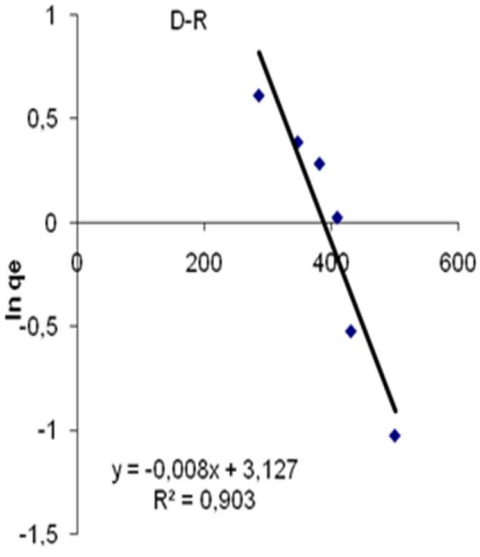
Chitosan 90/30/A1



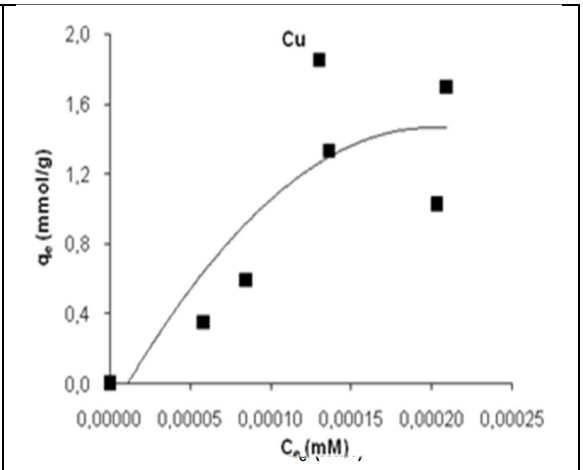
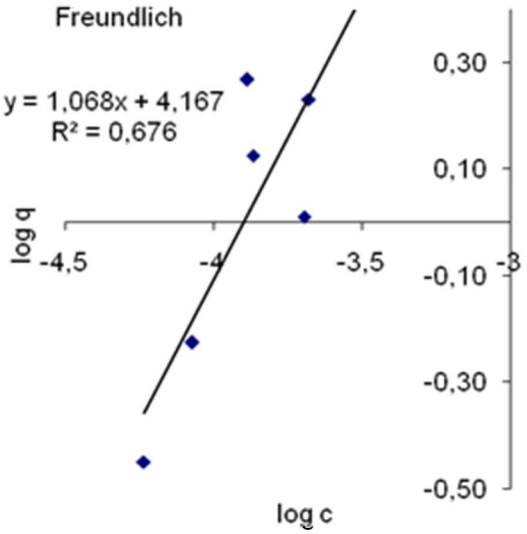
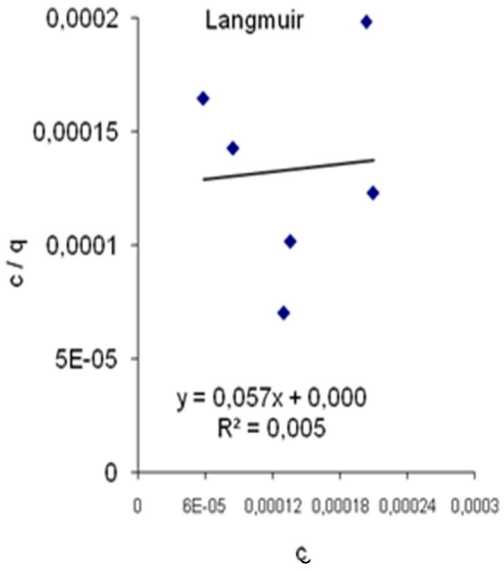
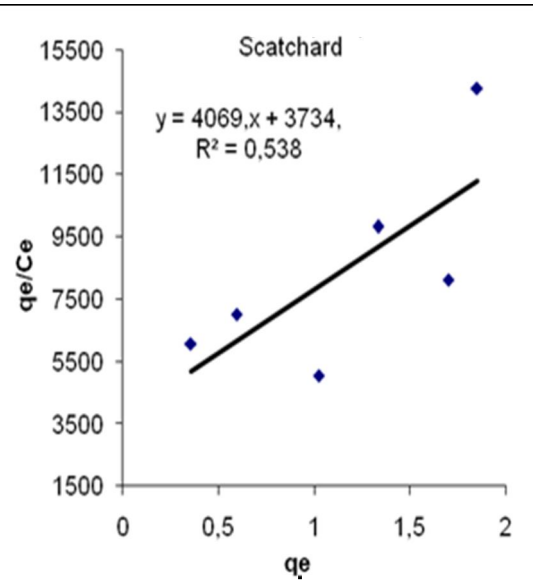
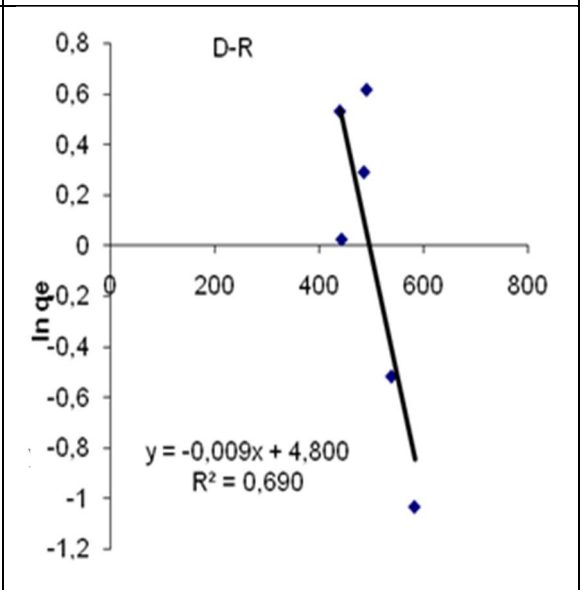






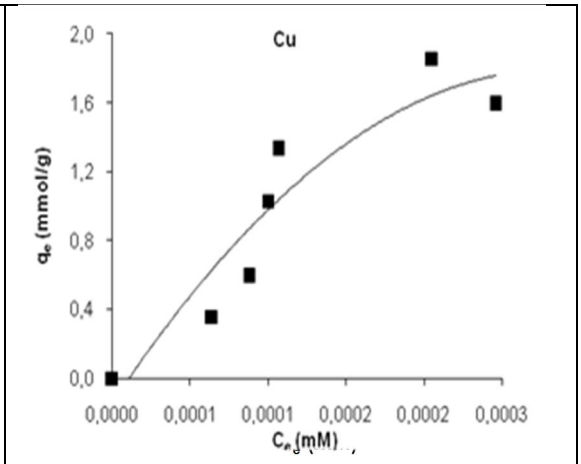


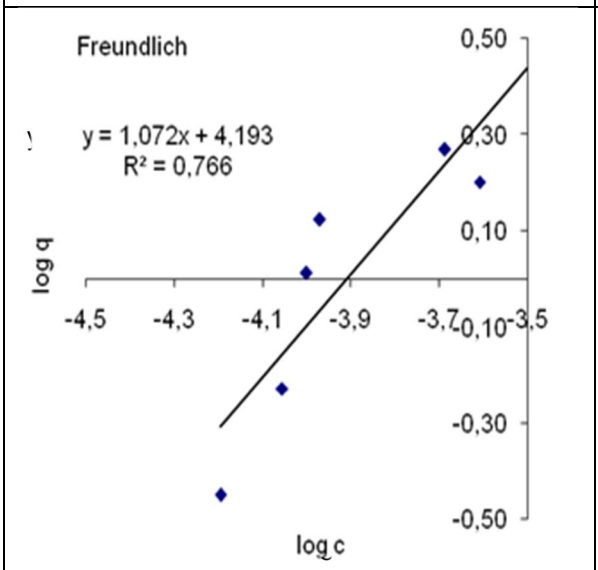
Şekil 4.13. Chitosan 90/30/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

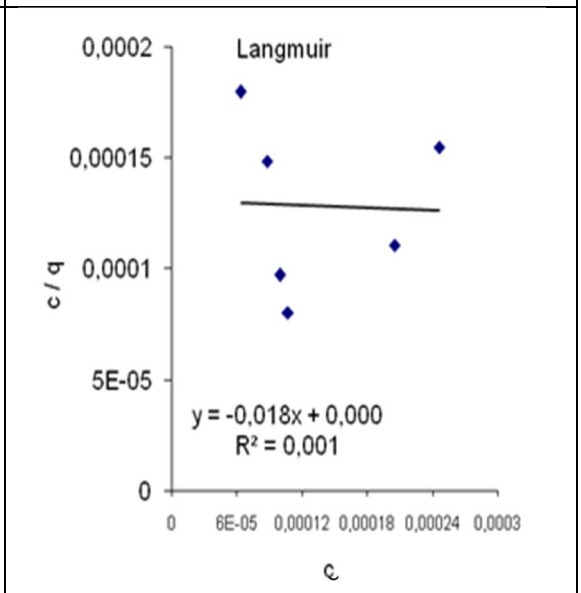
Chitosan 90/200/A1	
	
	

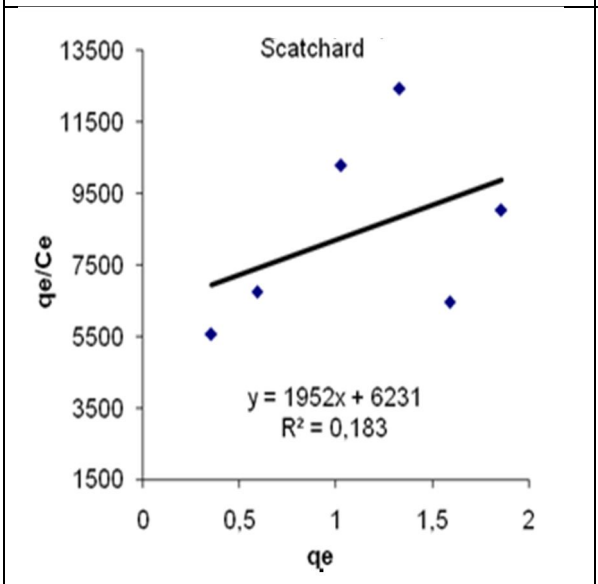
Şekil 4.14. Chitosan 90/200/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

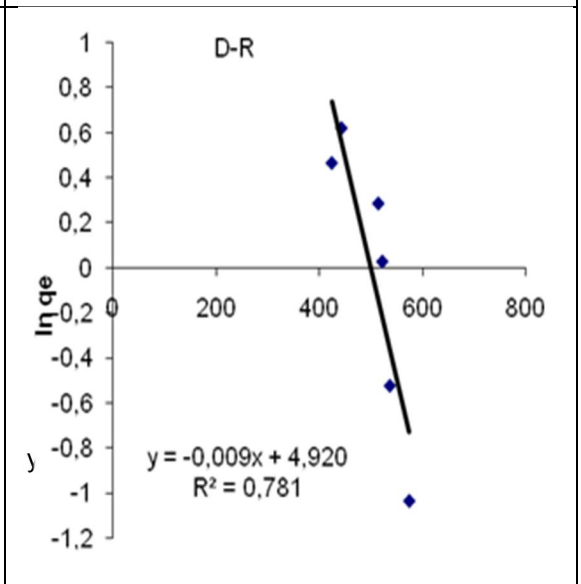
Chitosan 85/400/A2



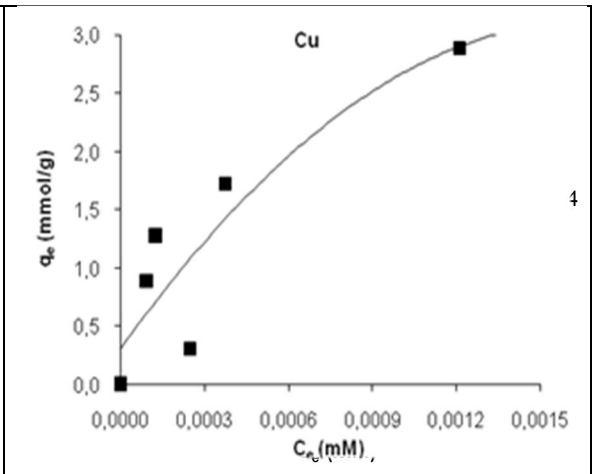
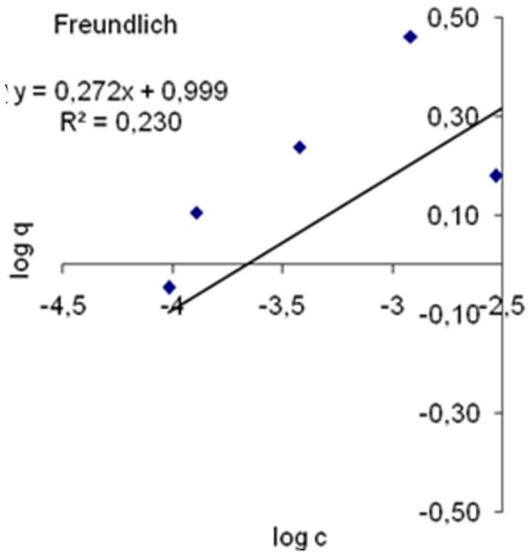
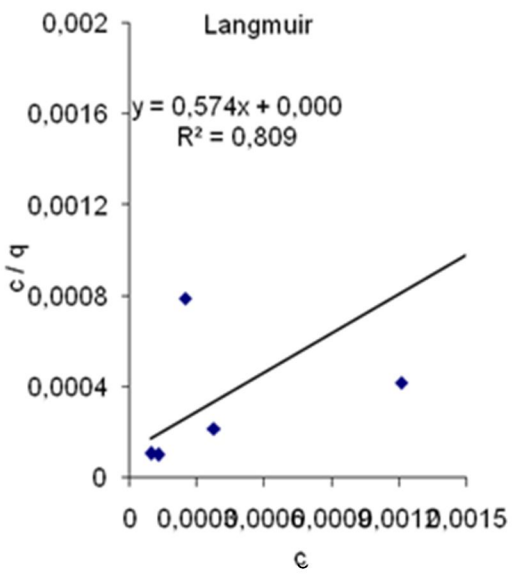
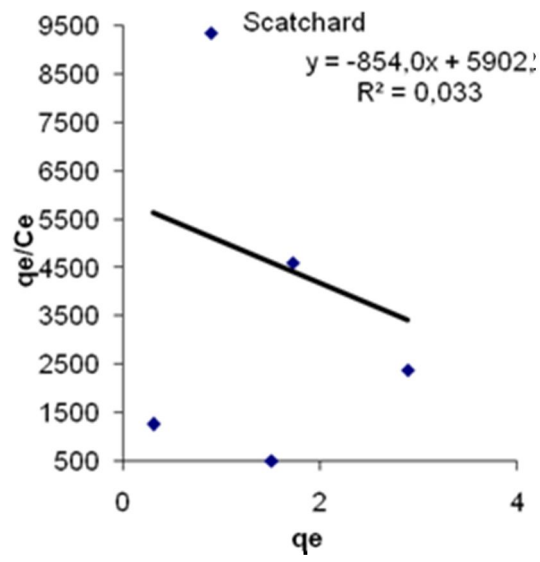
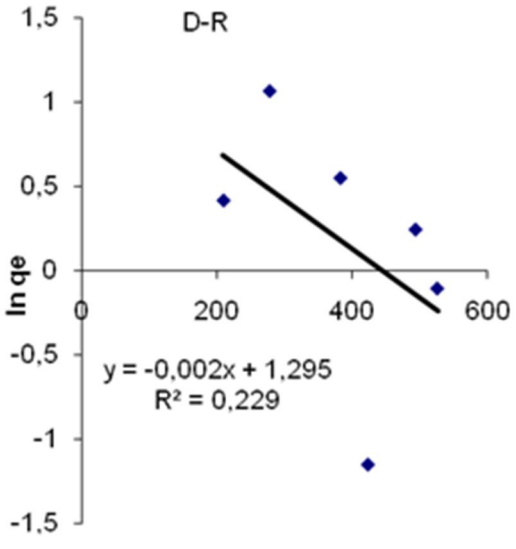






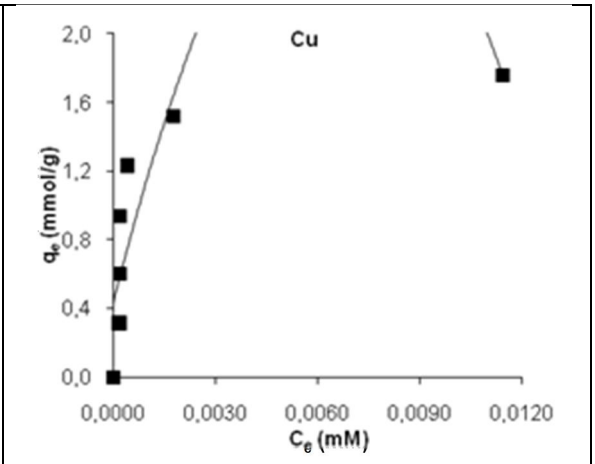


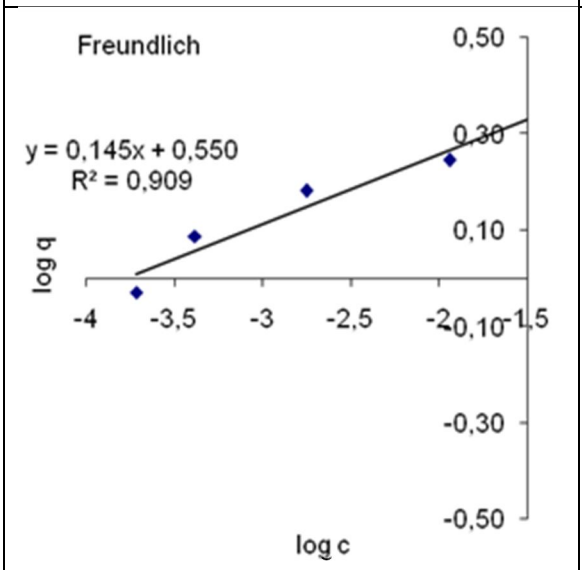
Şekil 4.15. Chitosan 85/400/A2 farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

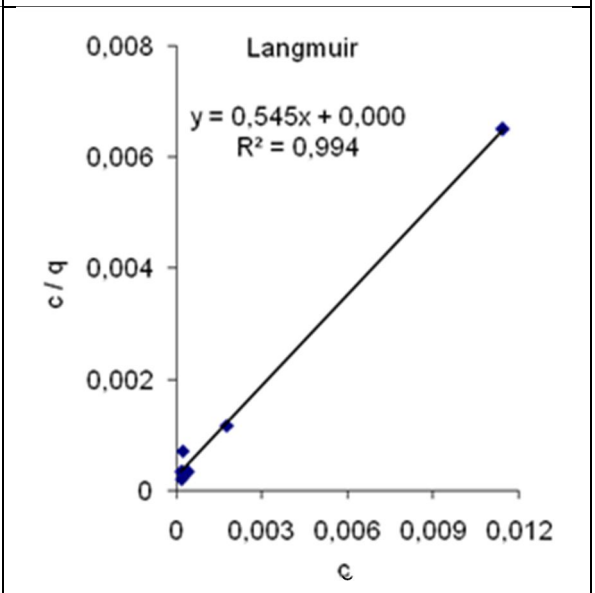
Chitosan 85/1000/A1	
	
	

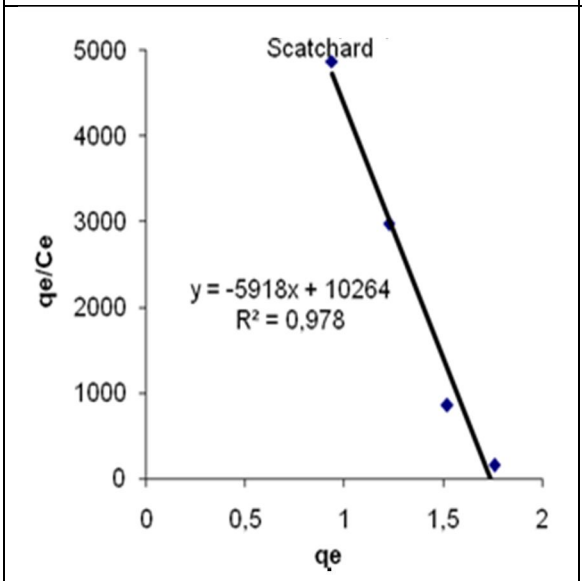
Şekil 4.16. Chitosan 85/1000/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

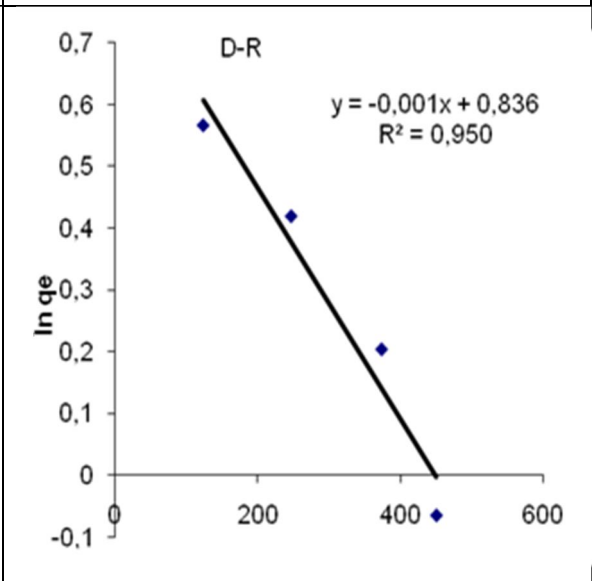
Chitosan 85/2500/A1









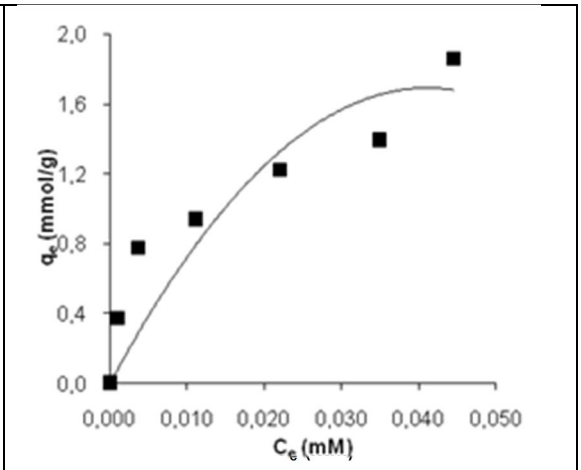


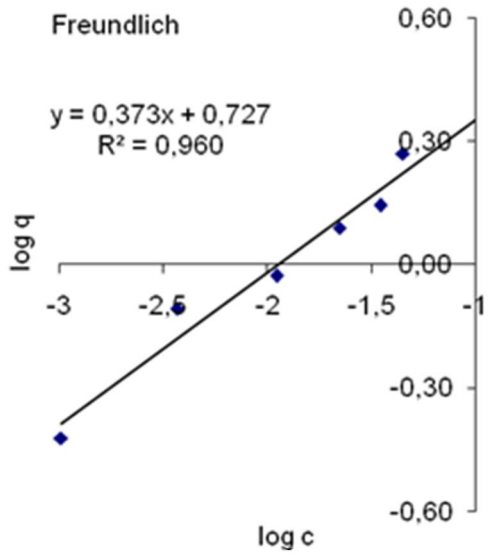
Şekil 4.17. Chitosan 85/2500/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

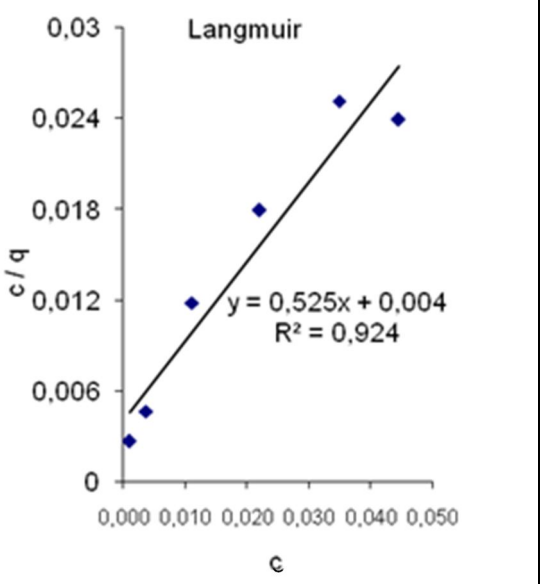
Table 4. 3. Kitosanların Cu(II) iyon sorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri

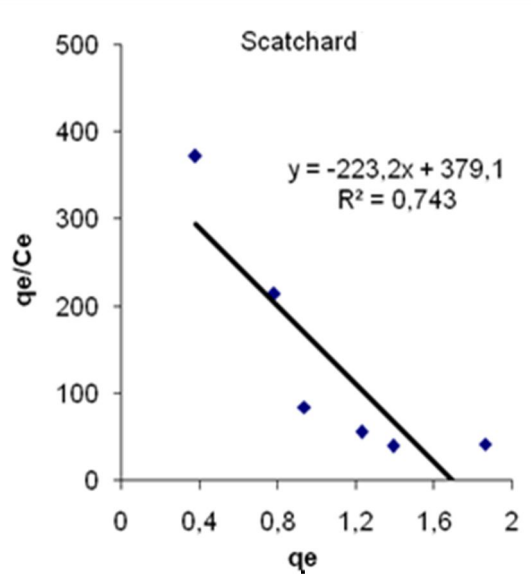
Cu(II)	Freundlich Izoterm			Langmuir Izoterm			Scatchard Izoterm			D-R Izoterm			
	k	n	R^2	Q_0	b	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Chitosan 90/30/A1	30,761	2,457	0,880	2,488	24875,622	0,713	480,612	7,016	0,148	22,805	0,008	7,906	0,903
Chitosan 90/200/A1	14689,260	0,936	0,676	17,544	175438,600	0,005	-4069,00	-0,918	0,538	121,510	0,009	7,454	0,690
Chitosan 85/400/A2	15595,500	0,933	0,766	-55,556	-555556,00	0,001	-1952	-3,192	0,183	137,003	0,009	7,454	0,781
Chitosan 85/1000/A1	3,676	9,977	0,230	1,742	17421,600	0,809	854,000	6,911	0,033	3,651	0,002	15,811	0,229
Chitosan 85/2500/A1	3,548	6,897	0,909	1,835	18348,600	0,994	5918,000	1,734	0,978	2,307	0,001	22,361	0,950

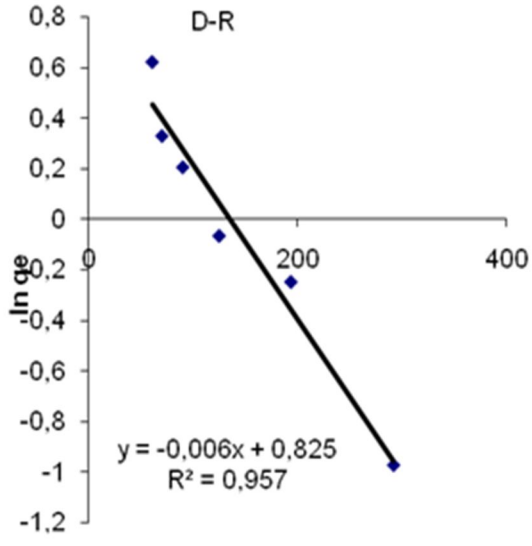
Chitosan 90/30/A1





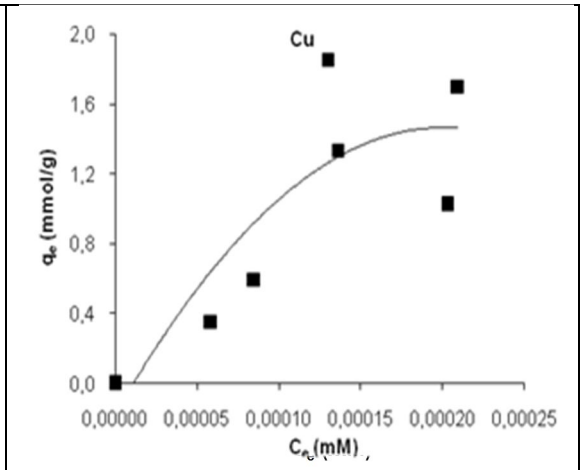


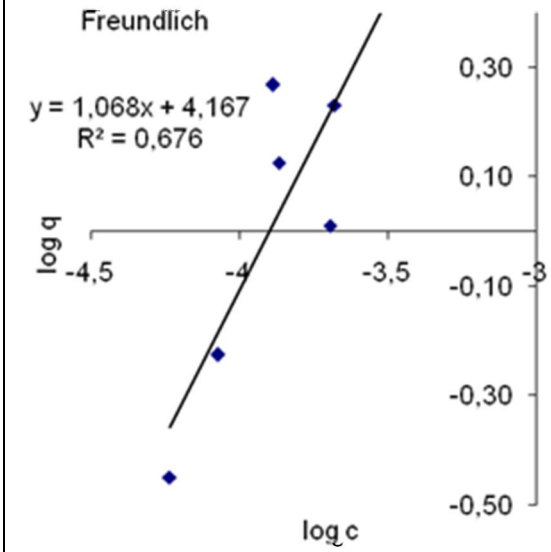


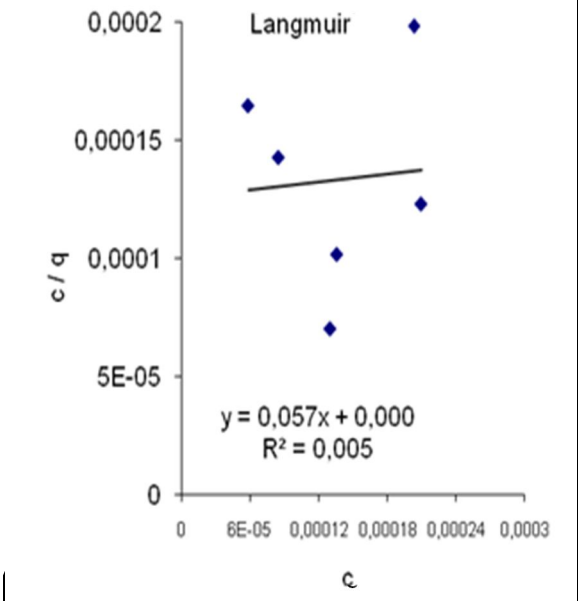


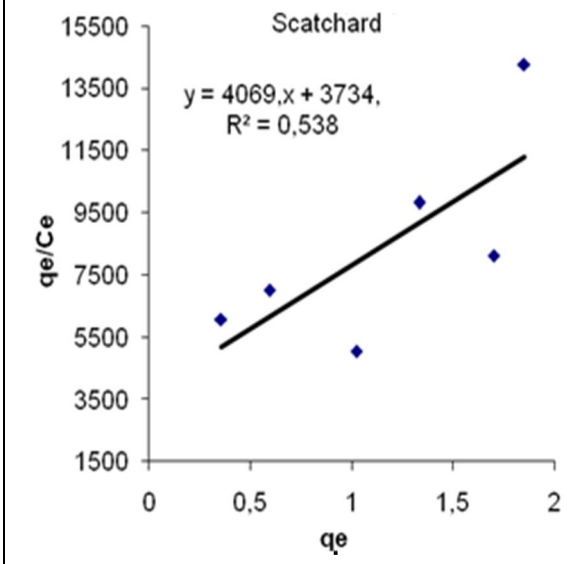
Şekil 4.18. Chitosan 90/30/A1 farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

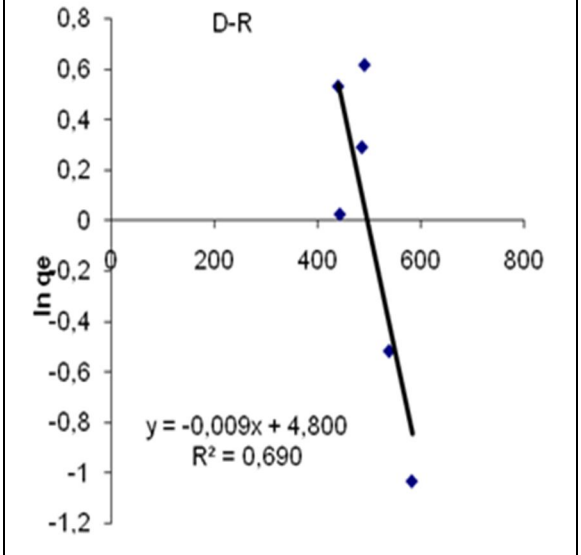
Chitosan 90/200/A1





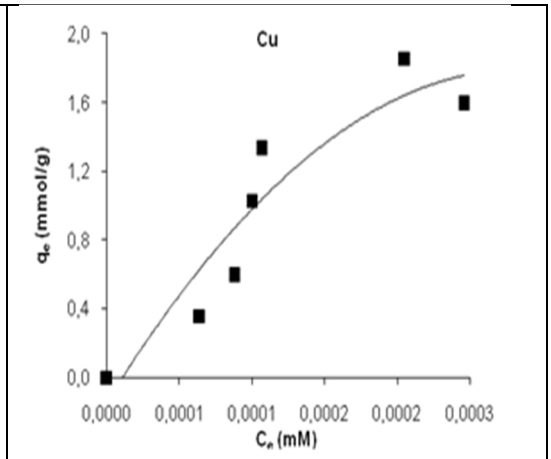


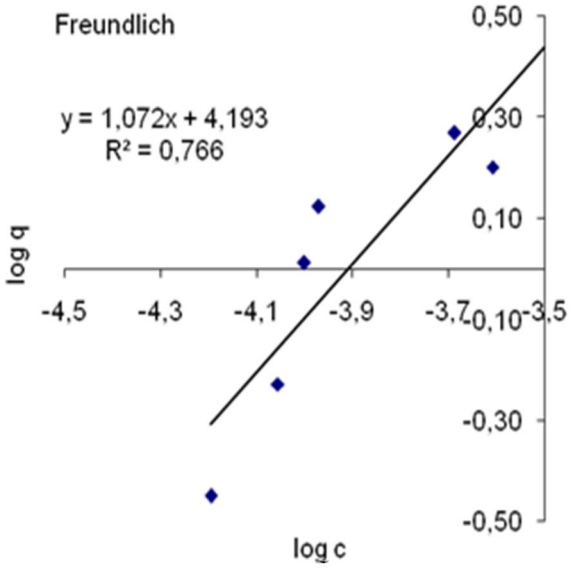


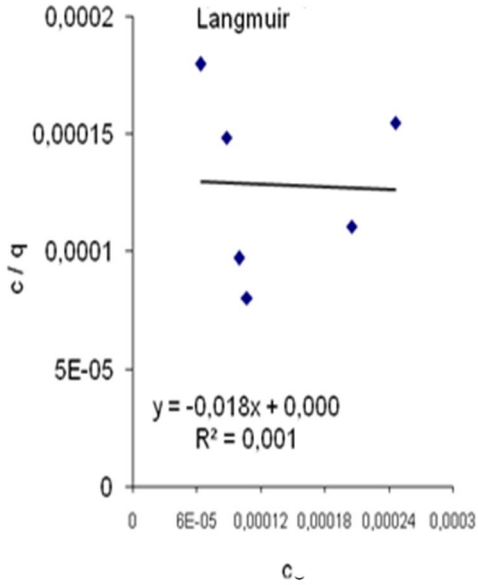


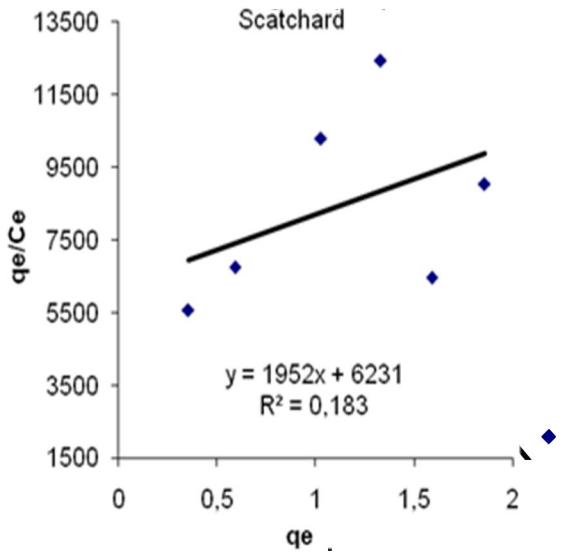
Şekil 4.19. Chitosan 90/200/A1 farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

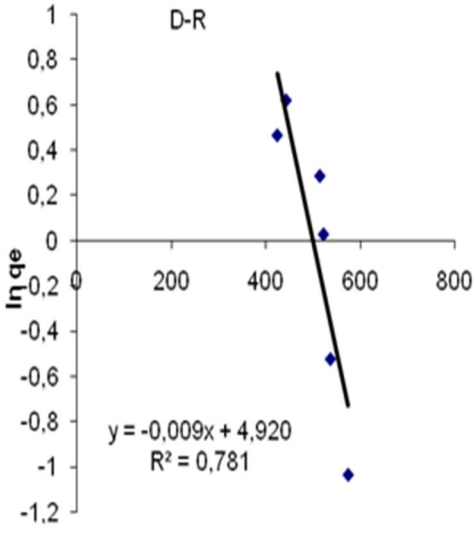
Chitosan 85/400/A2





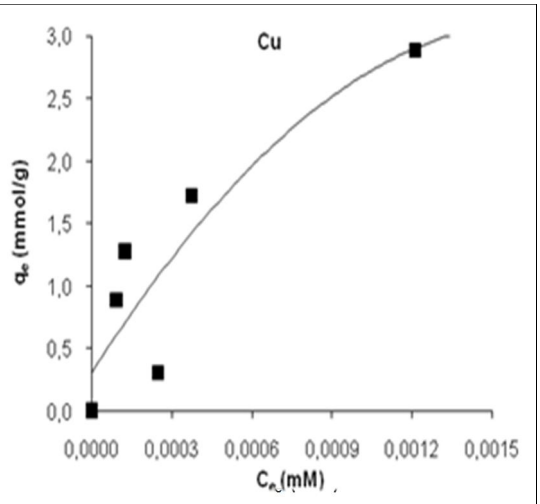


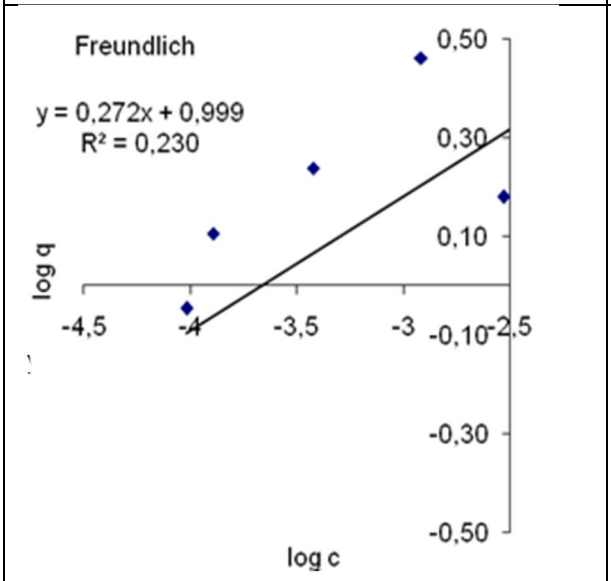


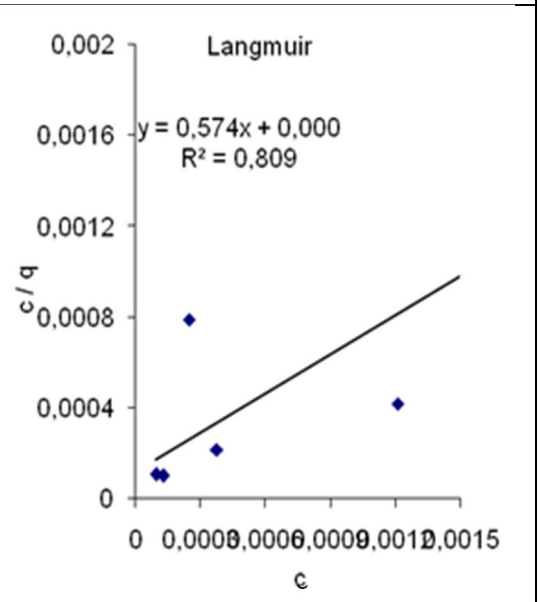


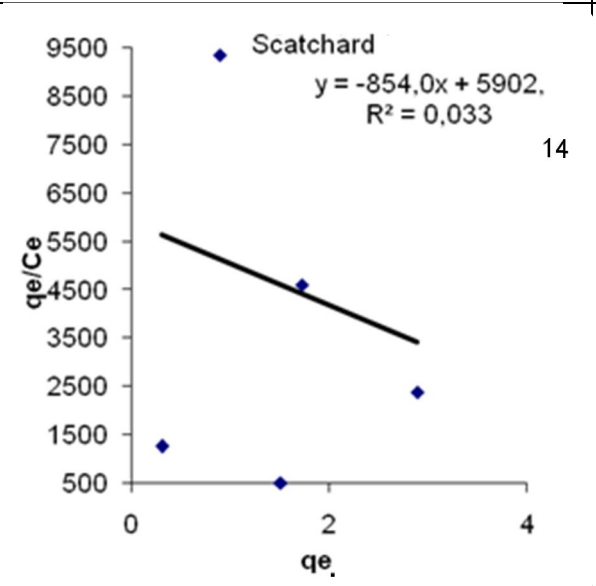
Şekil 4.20. Citosan 85/400/A2 farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

Chitosan 85/1000/A1

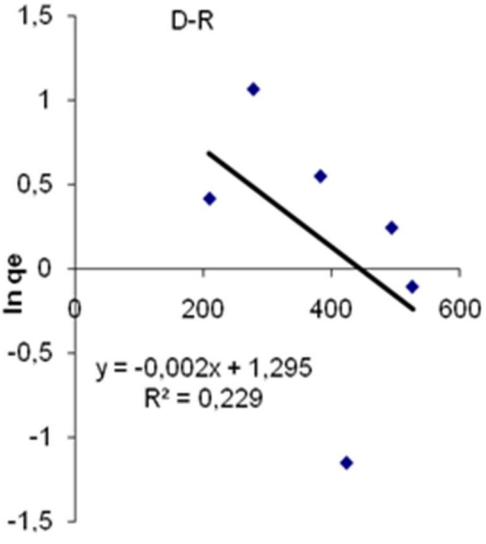






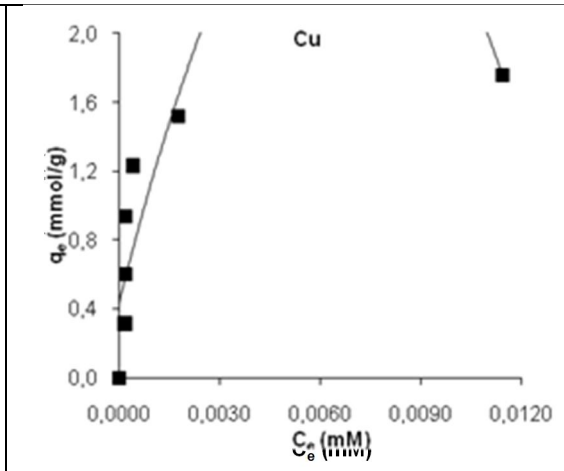


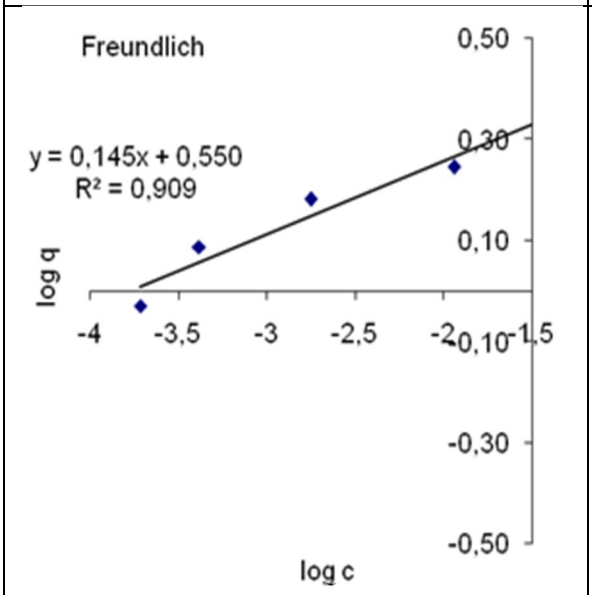
14

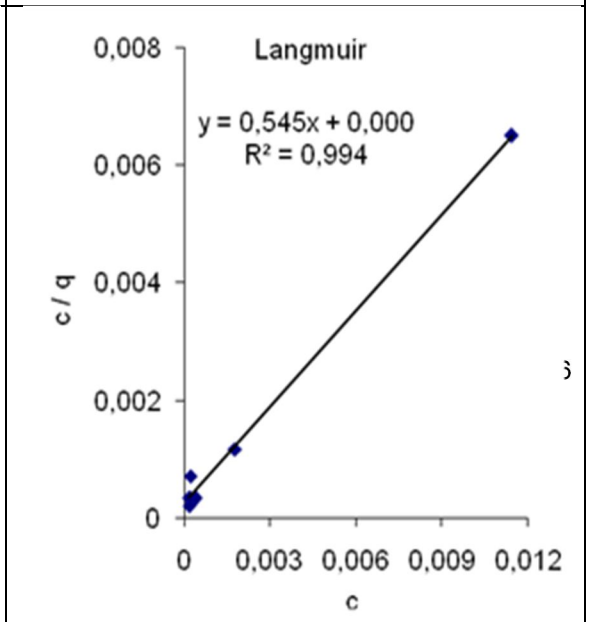


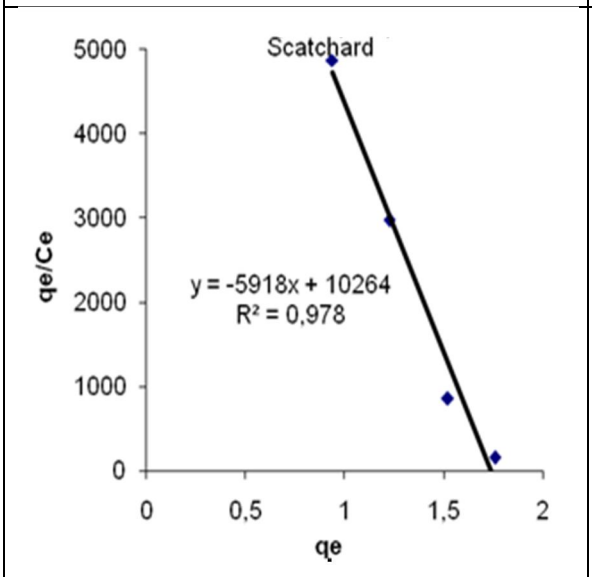
Şekil 4.21. Chitosan 85/1000/A1 farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

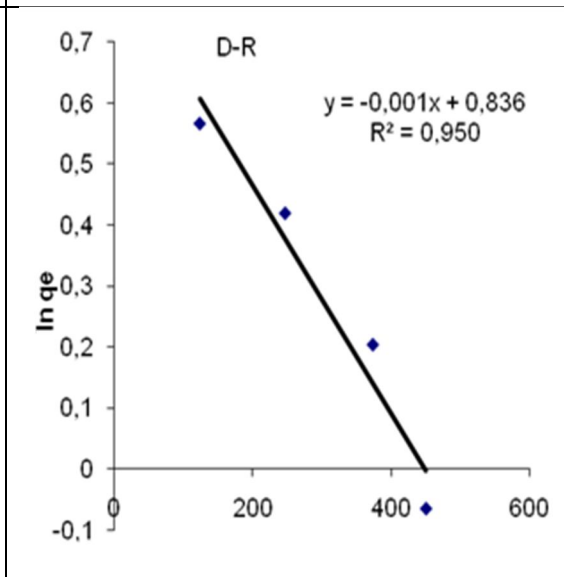
Chitosan 85/2500/A1









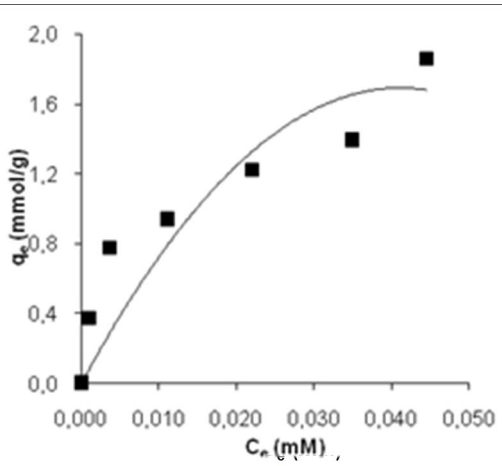


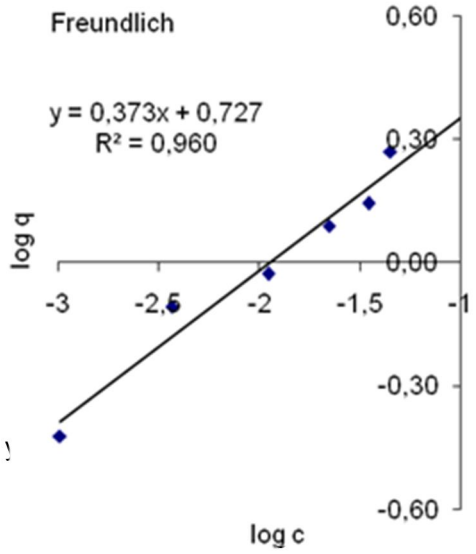
Şekil 4.22. Chitosan 85/2500/A1 farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

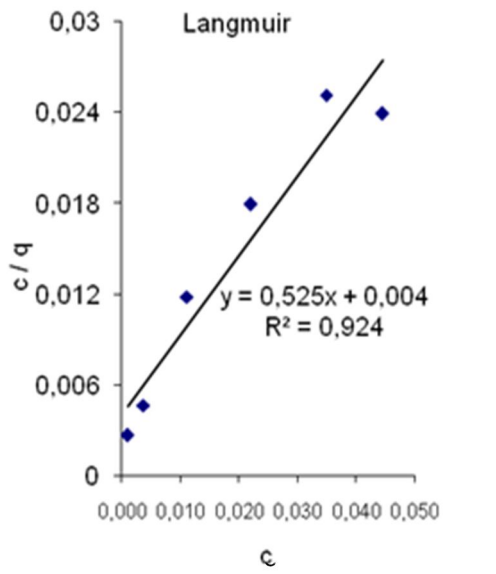
Tablo 4.4. Kitosanların Ni(II) iyon sorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri

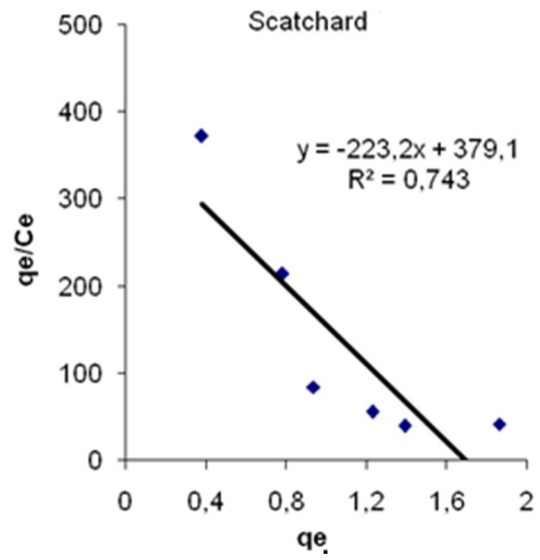
Ni(II)	Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm			Scatchard Isotherm			D-R Isotherm			
	k	n	R^2	Q_0	B	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Chitosan 90/30/A1	5,333	2,681	0,960	1,905	476,191	0,924	223,200	1,698	0,743	2,282	0,006	9,129	0,957
Chitosan 90/200/A1	4,977	2,336	0,938	1,934	214,920	0,861	89,330	1,695	0,608	2,052	0,007	8,452	0,913
Chitosan 85/400/A2	5,689	3,344	0,831	1,887	18867,925	0,955	672,500	1,911	0,876	2,754	0,004	11,180	0,891
Chitosan 85/1000/A1	2,128	2,558	0,781	1,111	41,150	0,716	24,150	1,392	0,369	1,157	0,009	7,454	0,765
Chitosan 85/2500/A1	1,567	2,924	0,858	0,805	36,570	0,823	62,070	0,827	0,560	0,866	0,007	8,452	0,848

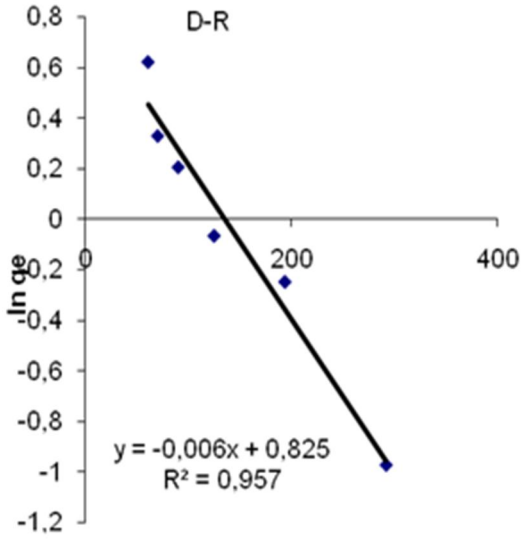
Chitosan 90/30/A1





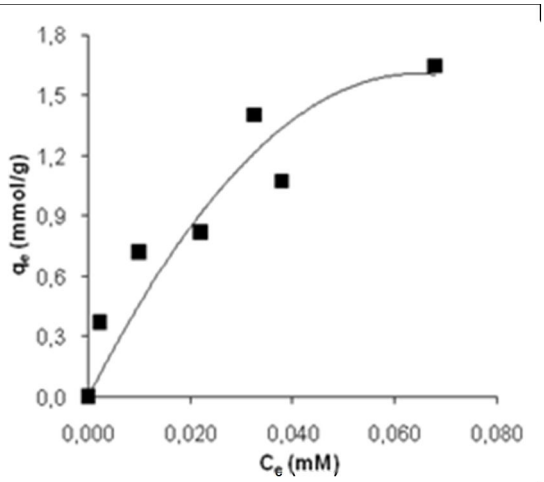


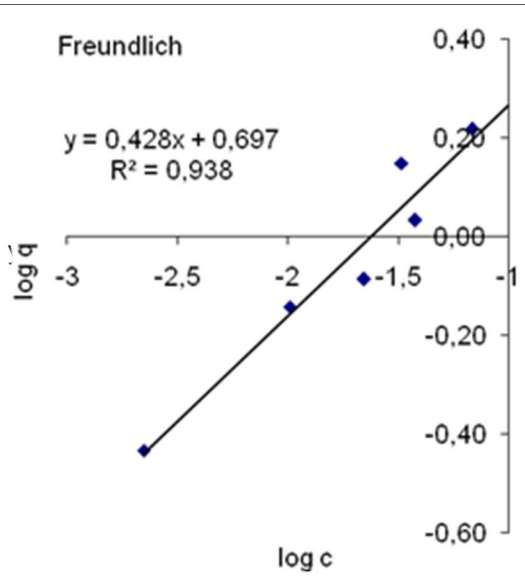


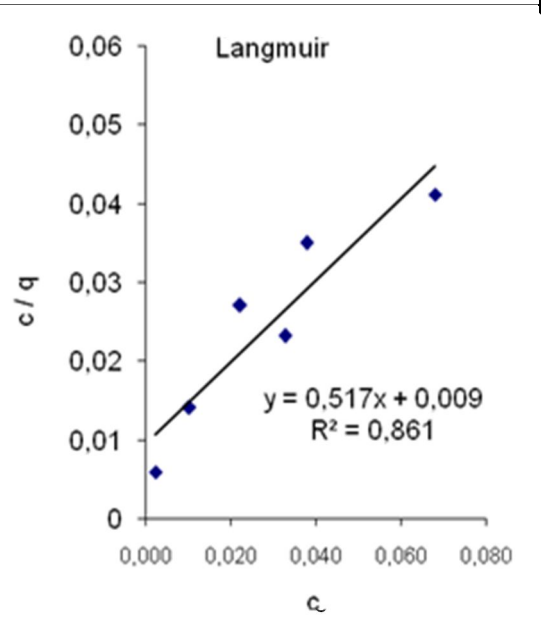


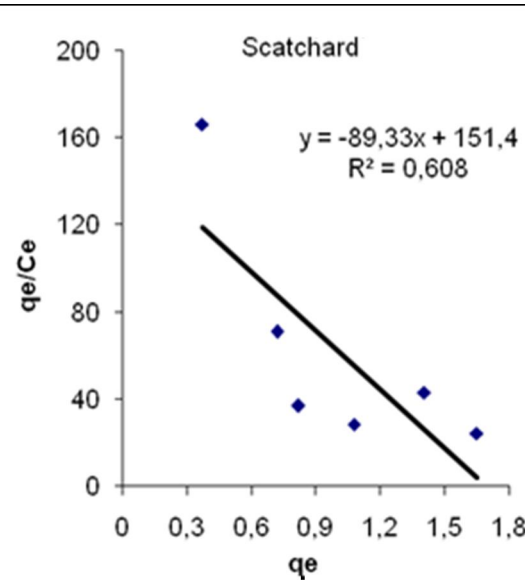
Şekil 4.23. Chitosan 90/30/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

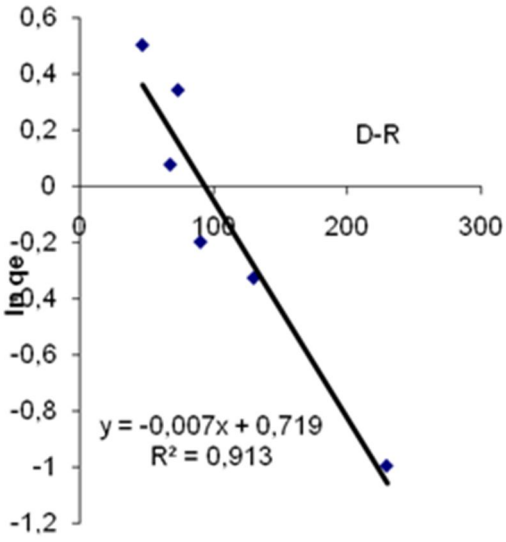
Chitosan 90/200/A1





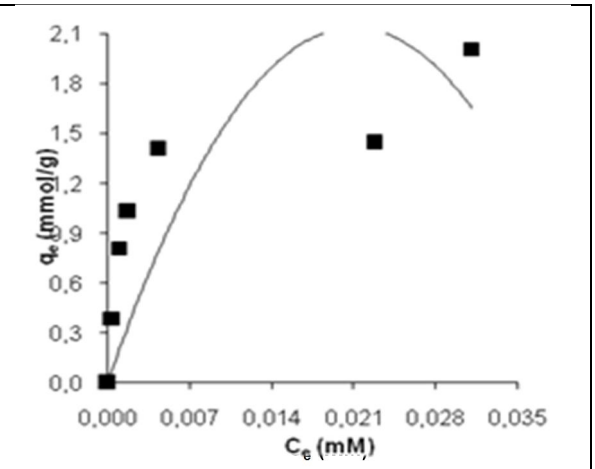


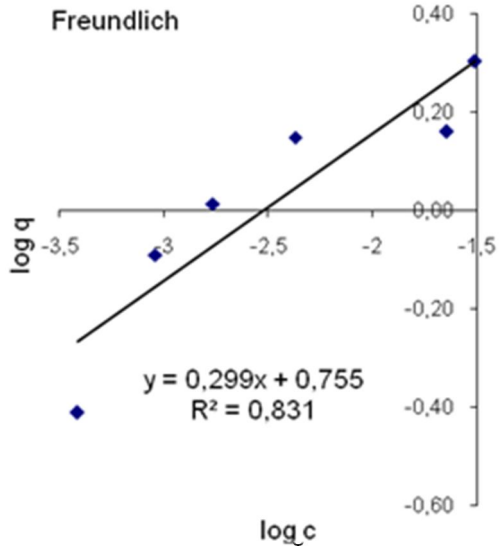


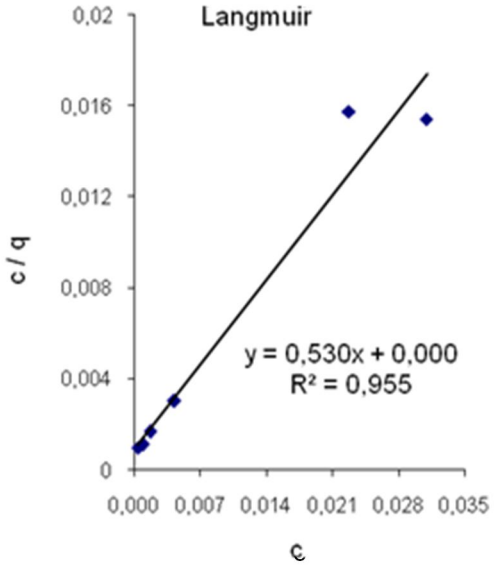


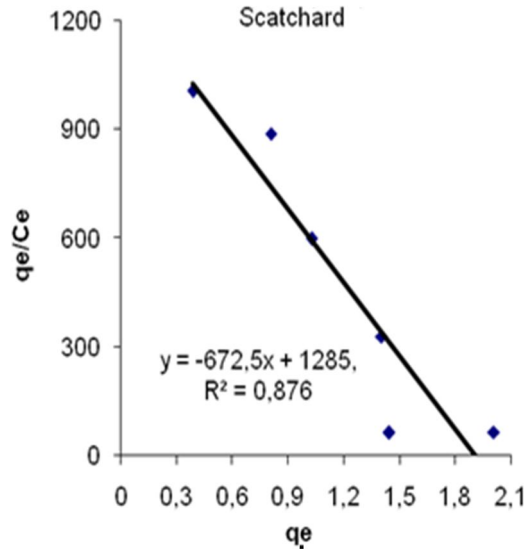
Şekil 4.24. Chitosan 90/200/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

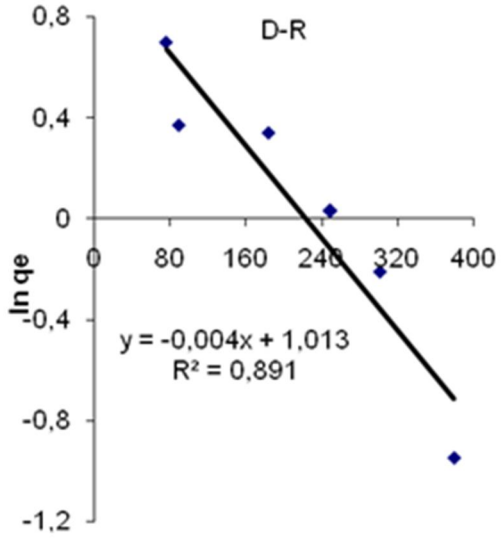
Chitosan 85/400/A2





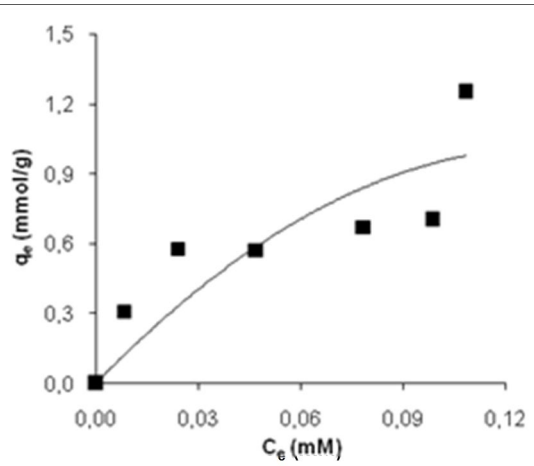


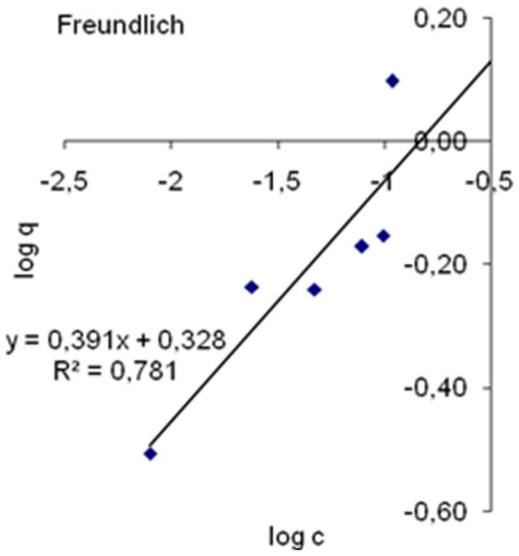


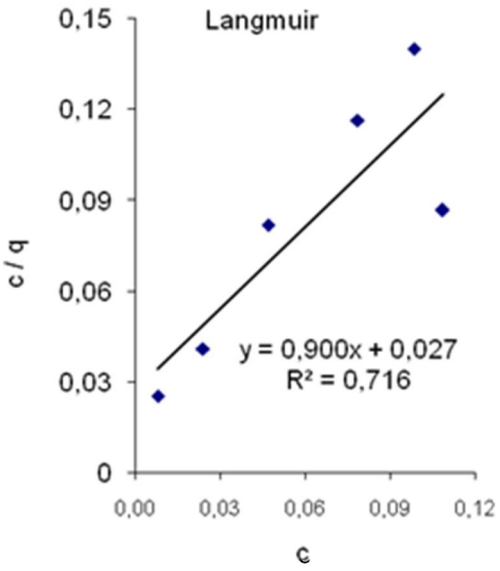


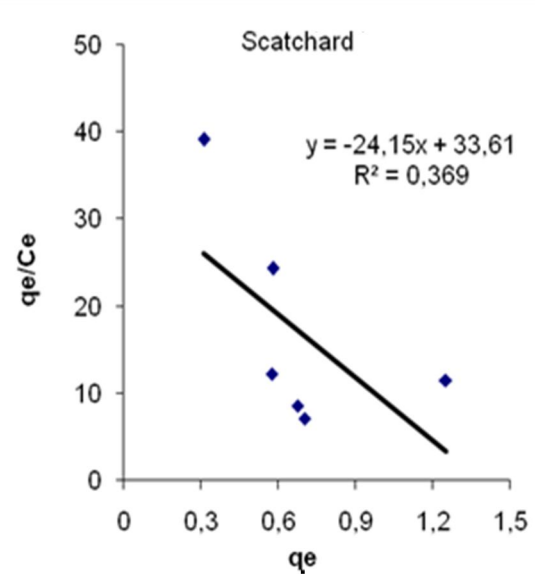
Şekil 4.25. Chitosan 85/400/A2 farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

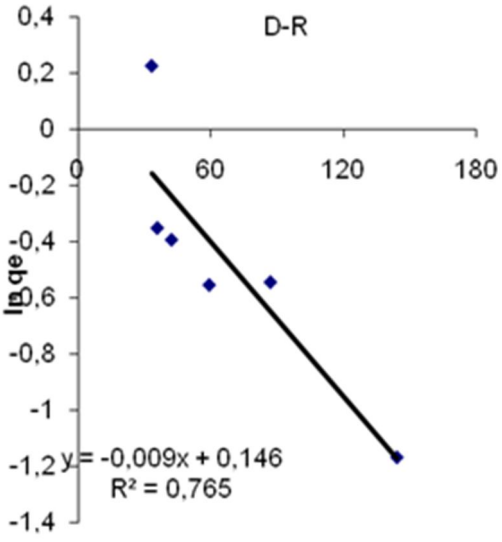
Chitosan 85/1000/A1





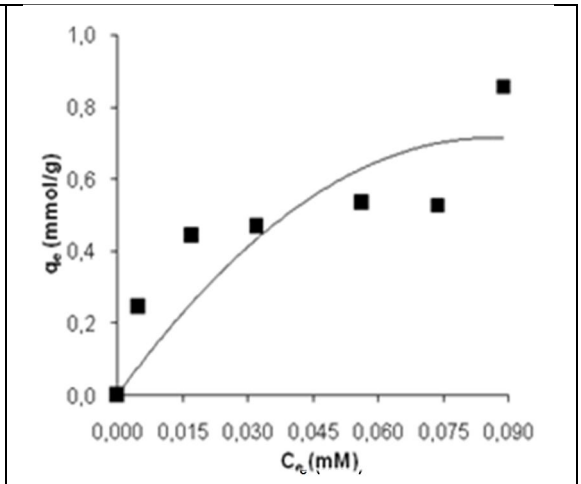


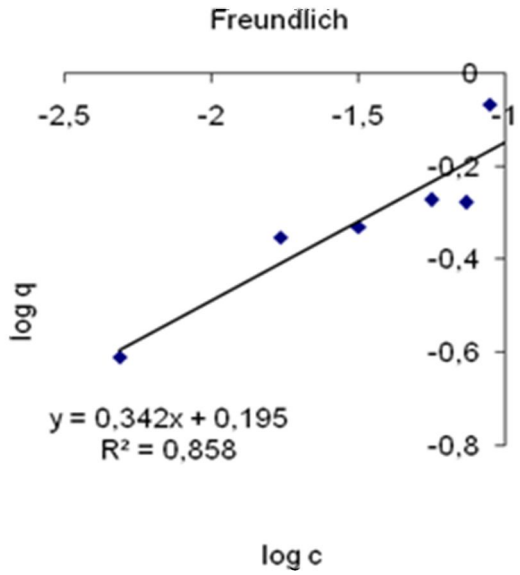


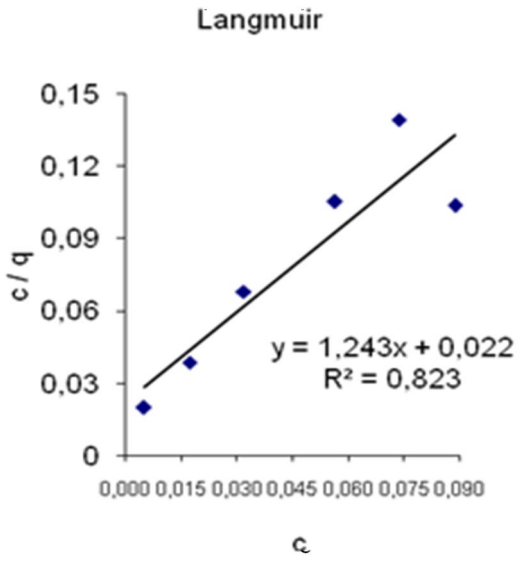


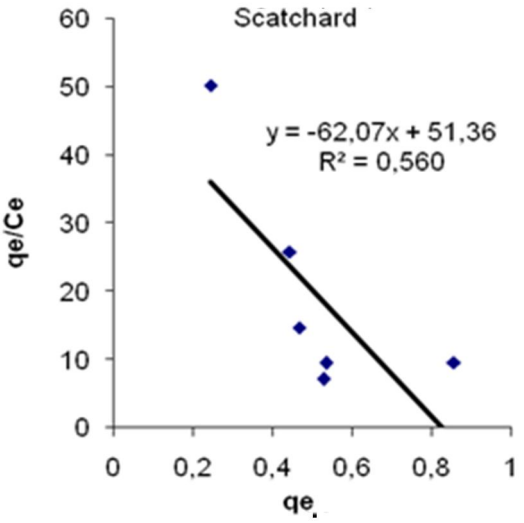
Şekil 4.26. Chitosan 85/1000/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

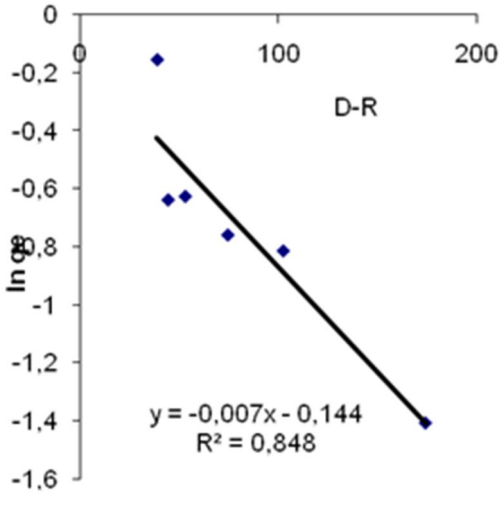
Chitosan 85/2500/A1









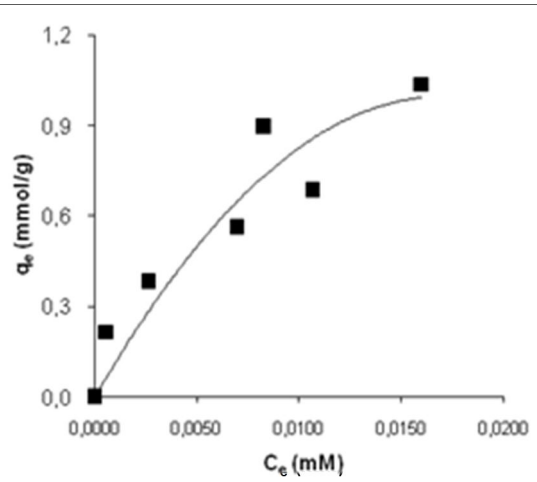


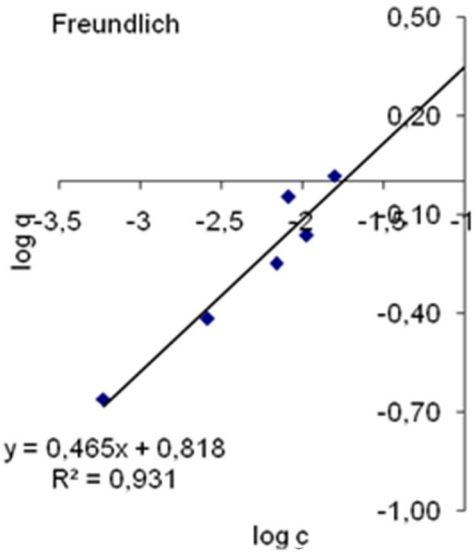
Şekil 4.27. Citosan 85/2500/A1 farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

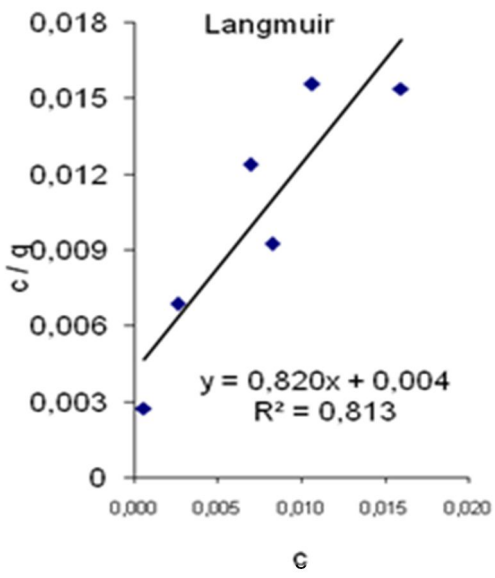
Tablo 4. 5. Kitosanların Cd(II) iyon sorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri

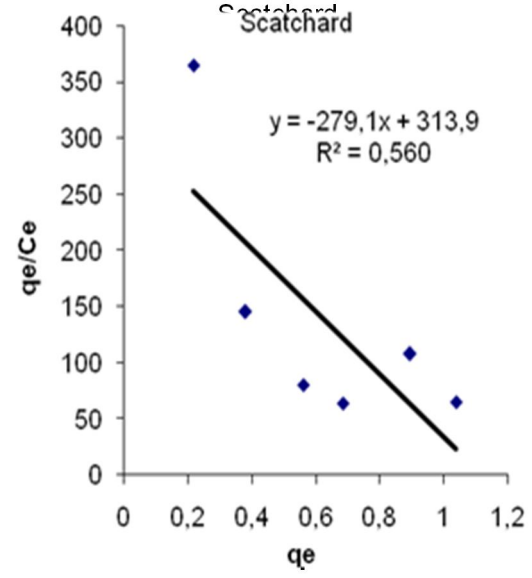
Cd(II)	Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm			Scatchard Isotherm			D-R Isotherm			
	k	n	R^2	Q_0	b	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Chitosan 90/30/A1	6,577	2,151	0,931	1,220	304,878	0,813	279,100	1,125	0,560	1,777	0,006	9,129	0,913
Chitosan 90/200/A1	2,891	3,021	0,921	0,852	425,890	0,994	502,100	0,850	0,878	1,283	0,005	10,000	0,964
Chitosan 85/400/A2	3,846	4,149	0,872	1,054	105374,078	0,968	11334,000	0,980	0,815	1,645	0,002	15,810	0,915
Chitosan 85/1000/A1	2,582	2,128	0,977	0,798	39,900	0,954	71,570	0,761	0,902	1,023	0,009	7,450	0,984
Chitosan 85/2500/A1	2,415	2,227	0,992	0,780	43,340	0,985	88,850	0,716	0,859	0,997	0,008	7,906	0,987

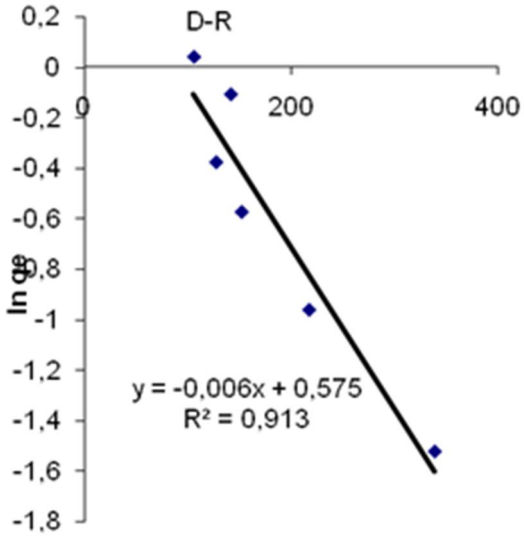
Chitosan 90/30/A1





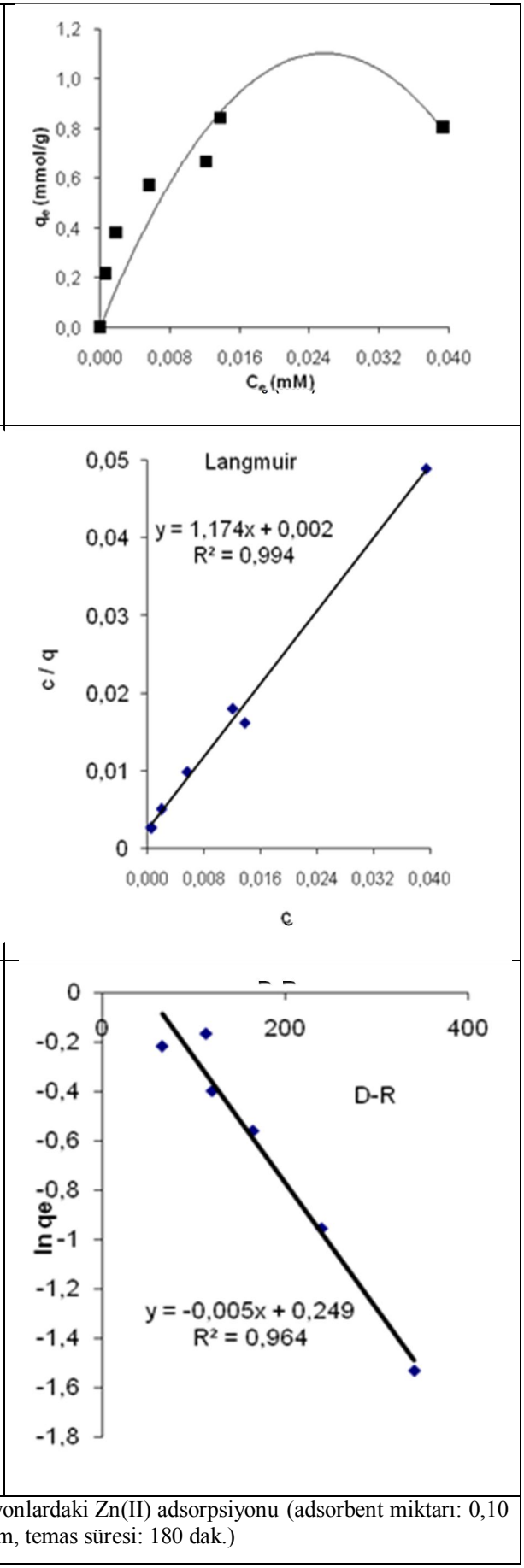






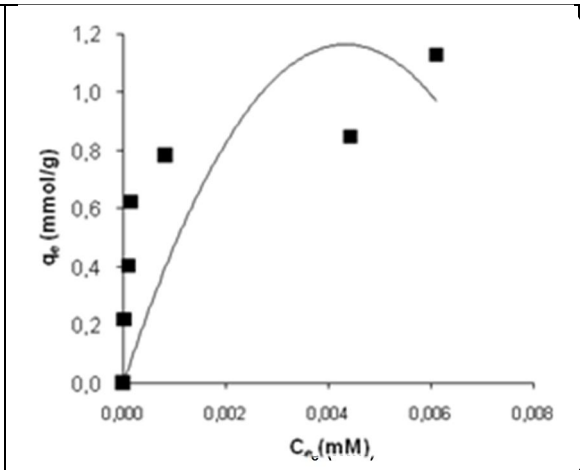
Şekil 4.28. Chitosan 90/30/A1 farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25^{o}C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

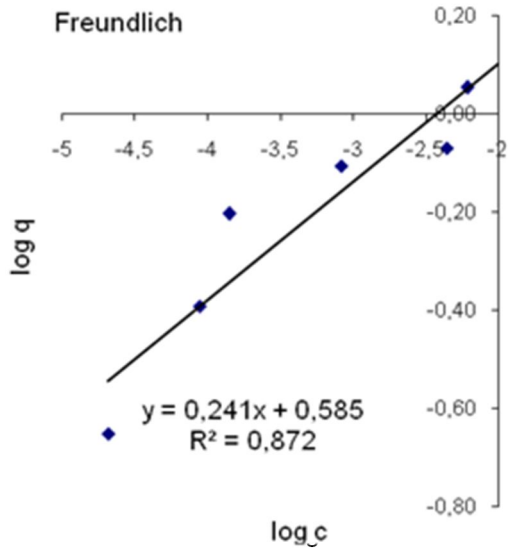
Chitosan 90/200/A1

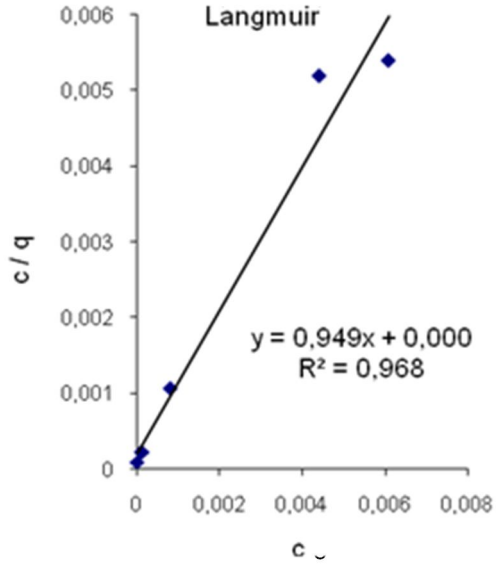


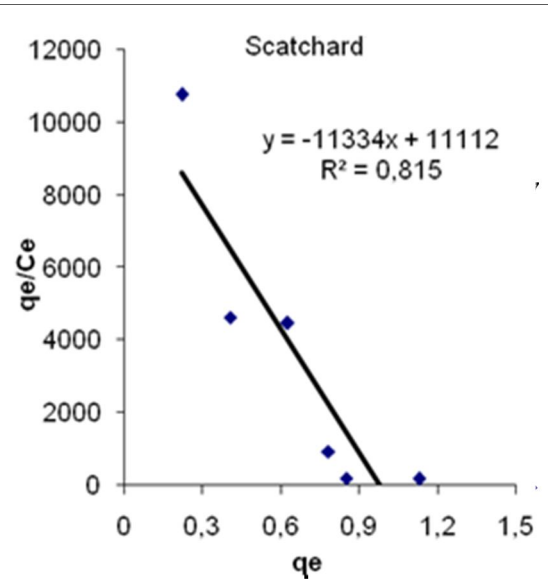
Şekil 4.29. Chitosan 90/200/A1 farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

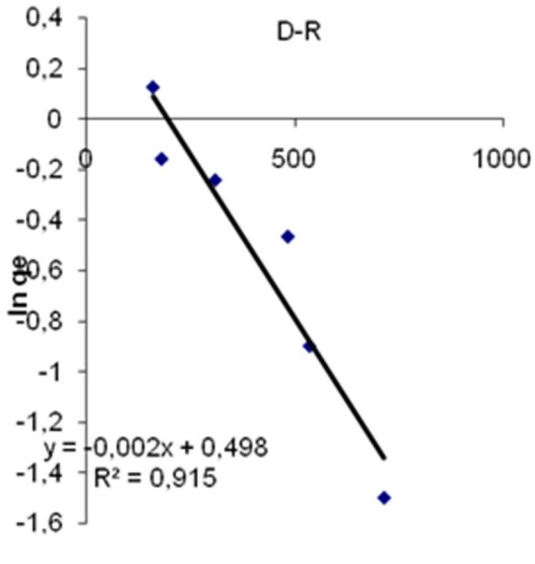
Chitosan 85/400/A2





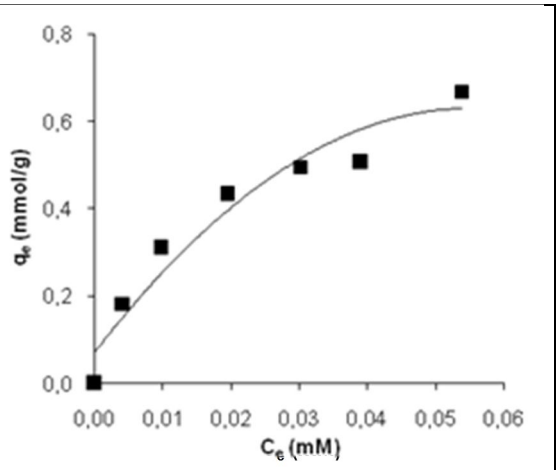


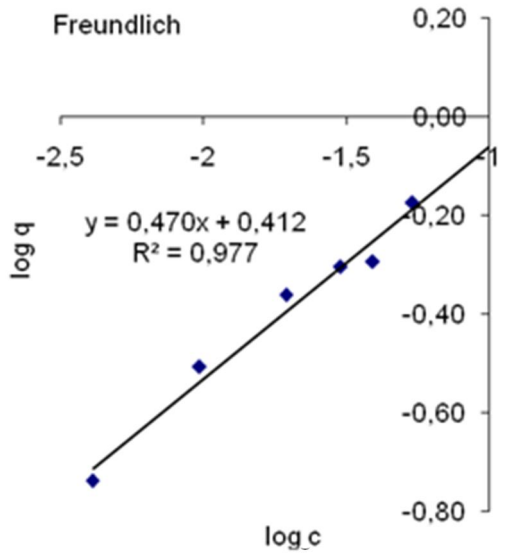


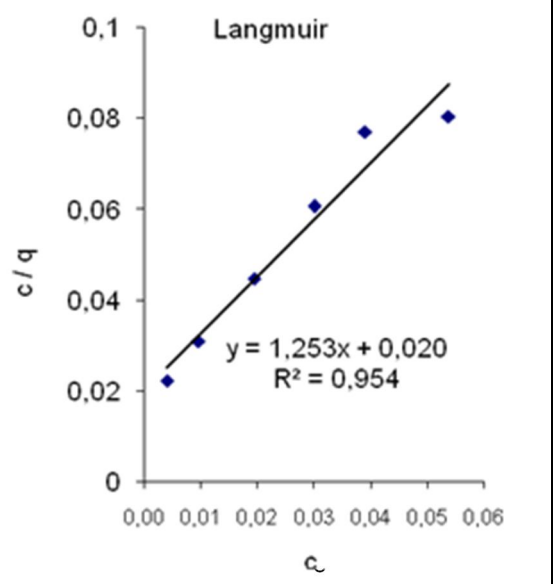


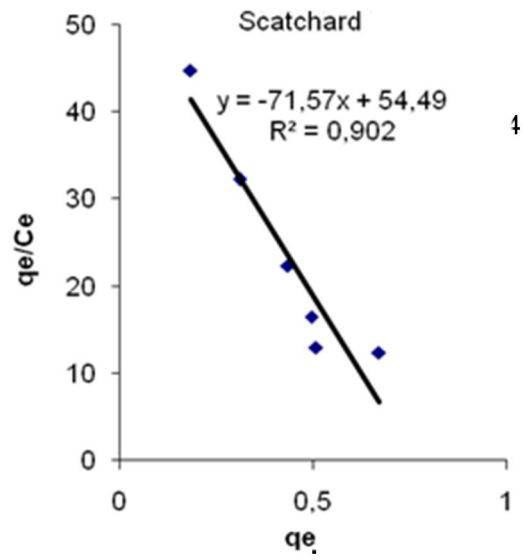
Şekil 4.30. Chitosan 85/400/A2 farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

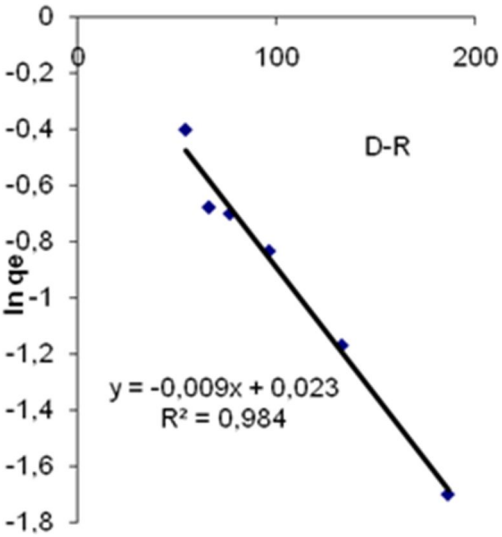
Chitosan 85/1000/A1





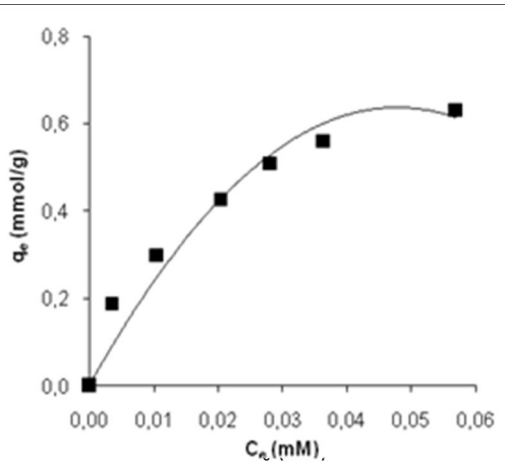


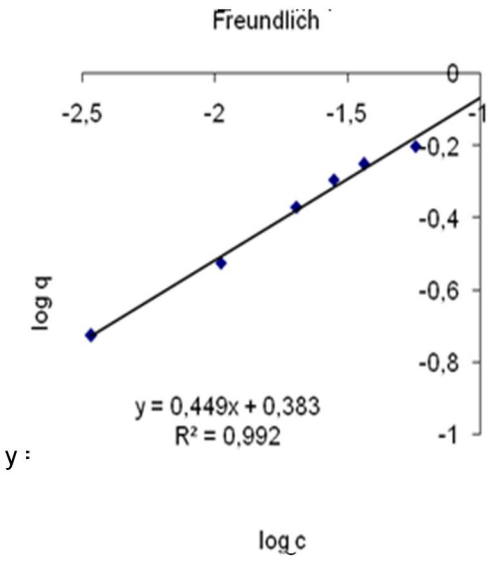


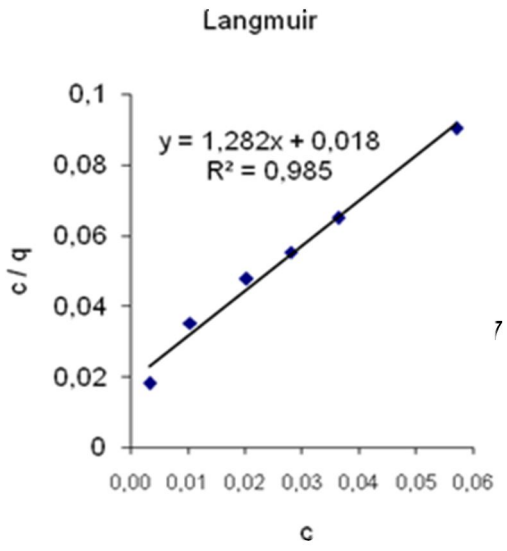


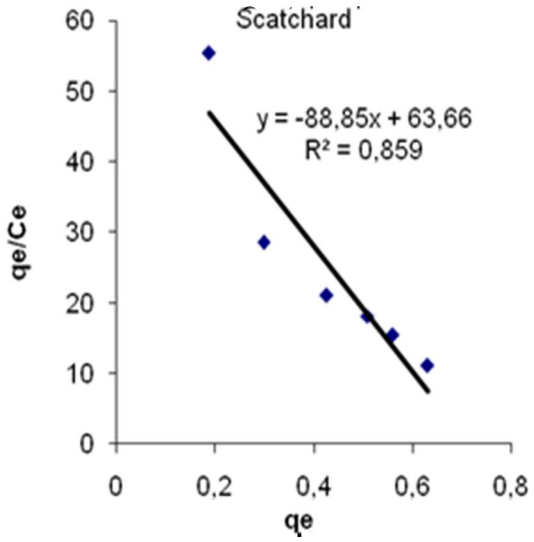
Şekil 4.31. Chitosan 85/1000/A1 farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

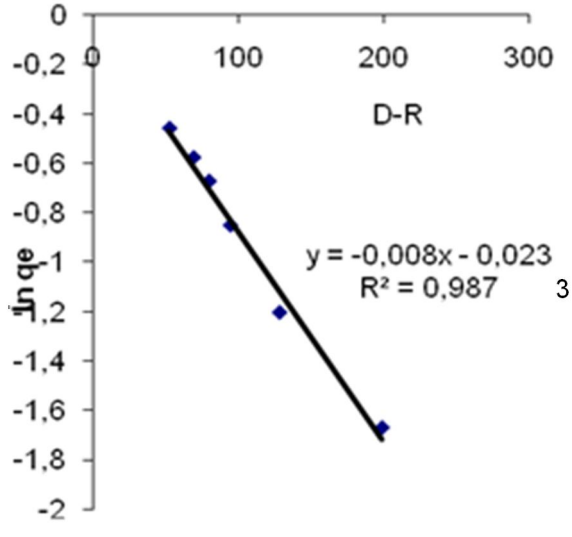
Chitosan 85/2500/A1











Şekil 4.32. Chitosan 85/2500/A1 farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu (adsorbent miktarı: 0,10 g / 25 mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 180 dak.)

Tablo 4. 6. Kitosanların Zn(II) iyon sorpsiyonu için Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R izoterm parametreleri

Zn(II)	Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm			Scatchard Isotherm			D-R Isotherm			
	k	n	R^2	Q_0	b	R^2	K_s	Q_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Chitosan 90/30/A1	6,039	2,985	0,746	1,773	1773,050	0,963	372,400	2,068	0,541	2,773	0,005	10,000	0,788
Chitosan 90/200/A1	5,047	2,463	0,938	1,742	348,430	0,945	144,000	1,621	0,789	2,149	0,007	8,452	0,949
Chitosan 85/400/A2	2,588	9,009	0,934	1,490	14903,130	0,940	$1,10^{-7}$	1,000	0,449	1,650	0,0001	70,711	0,937
Chitosan 85/1000/A1	1,746	2,732	0,825	0,934	35,910	0,850	40,780	0,991	0,540	0,997	0,008	7,905	0,833
Chitosan 85/2500/A1	1,758	3,030	0,801	0,754	75,410	0,916	104,600	0,835	0,649	0,968	0,006	9,128	0,853

Metal iyonlar için maksimum sorpsiyon sırasıyla Cu(II)> Cd(II)> Ni(II)> Zn(II) iyonlarına karşı seçimli olduğunu göstermektedir.

Freundlich İzotermleri için, *k* ve *n* parametreleri; Langmuir İzotermleri için ise *Qo* ve *b* parametreleri hesaplanmıştır (Arslan, 2004; Pehlivan ve Arslan, 2007). Freundlich izotermindeki *k* adsorpsiyon kapasitesini gösterirken *n* sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki Q_0 adsorpsiyon kapasitesi, *b* sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Adsorpsiyon izotermlerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir Adsorpsiyon İzotermlerine uygunluk göstermektedir. Metallerin farklı adsorbanlarla göstermiş oldukları izotermlerin hesaplanan parametreleri Tablo 4.3-6'da gösterilmiştir. Düşük metal katyon konsantrasyonlu çözeltilerde metalin kitosanlar tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bilinir. Adsorbanı metal-ligand kompleksinde sabit pH'da ağır metal miktarını artırmakla katyon adsorpsiyonu ve protonun serbest bırakılması arasındaki stokiyometrik ilişki ortaya koyulmuştur (Şahin ve ark., 2011; Koçak ve ark., 2012).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, 1 saattir (Arslan, 2004). Kitosanlar ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum 3 saat olarak gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür (Karabulut ve ark., 2000; Arslan, 2004).

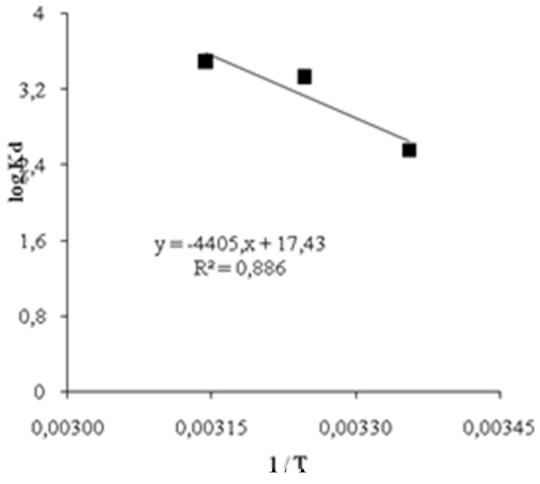
Konsantrasyon çalışmalarında, konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma meyili ise izotermin Freundlich ya da Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır.

4.1.5 Sıcaklığın etkisi

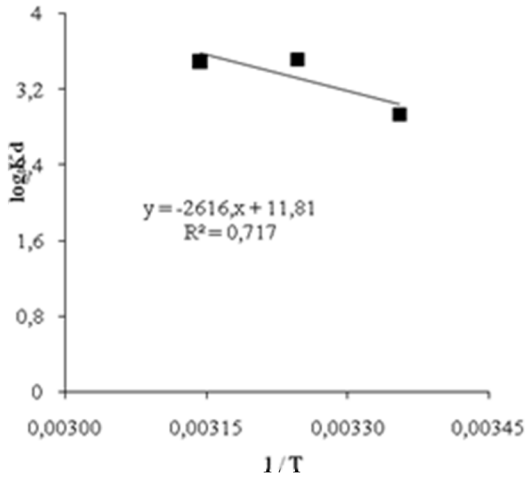
Sıcaklığın etkisini belirlemek için 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta: adsorban miktarı: 0,10 g / 25 mL, Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) çözelti konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, karıştırma hızı: 200 rpm, çözelti pH'sı optimum çalkalamalı inkübatörde belirtilen zaman dilimlerinde çalışılmıştır. Süzüntüler 5 kat seyreltilerek metal analizler ICP-OES'de yapılmıştır.

Tablo 4.7 Kitosanların Cu(II) iyonu için termodinamik parametreleri

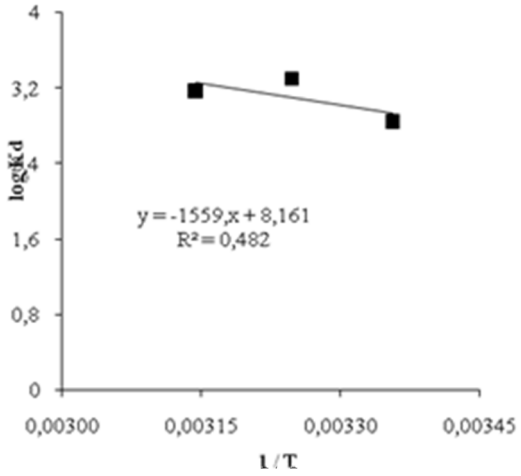
Cu(II)	**ΔH^o** ($J\ mol^{-1}$)	**ΔS^o** ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	**ΔG^o** ($J\ mol^{-1}$)		
			T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K
Chitosan 90/30/A1	84347,38	333,75	-15160,60	-18498,10	-21835,60
Chitosan 90/200/A1	50091,43	226,14	-17331,90	-19593,30	-21854,70
Chitosan 85/400/A2	29851,89	156,27	-16739,30	-18302,00	-19864,70
Chitosan 85/1000/A1	151882,70	542,85	-9967,59	-15396,10	-20824,60
Chitosan 85/2500/A1	99244,60	379,13	-13793,70	-17585,00	-21376,40



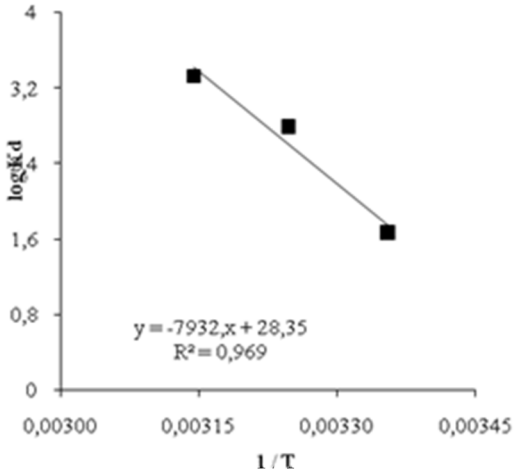
Chitosan 90/30/A1



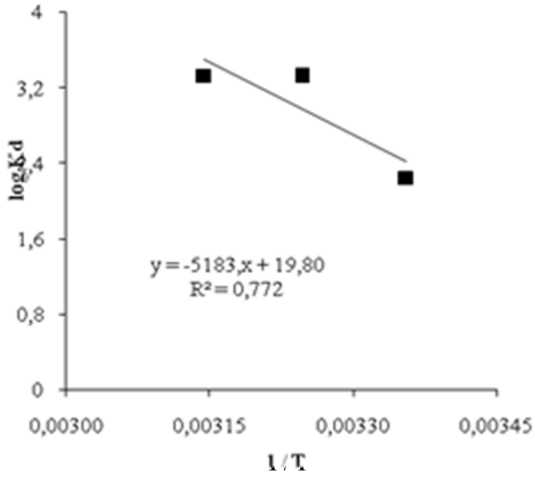
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

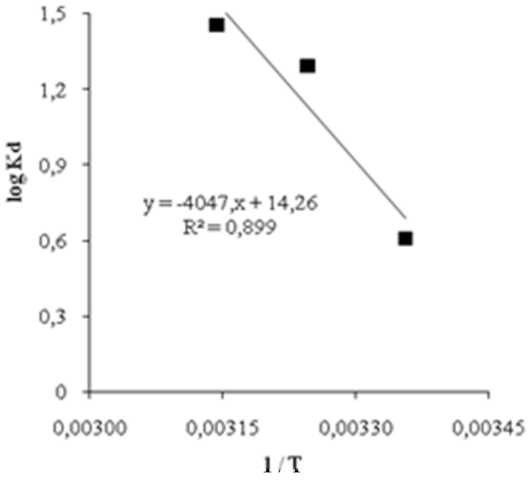


Chitosan 85/1000/A1

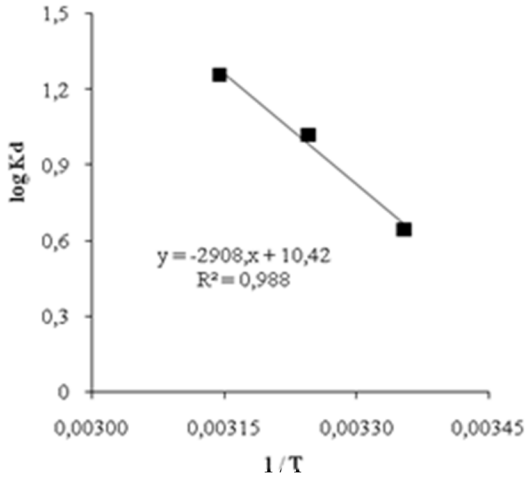


Chitosan 85/2500/A1

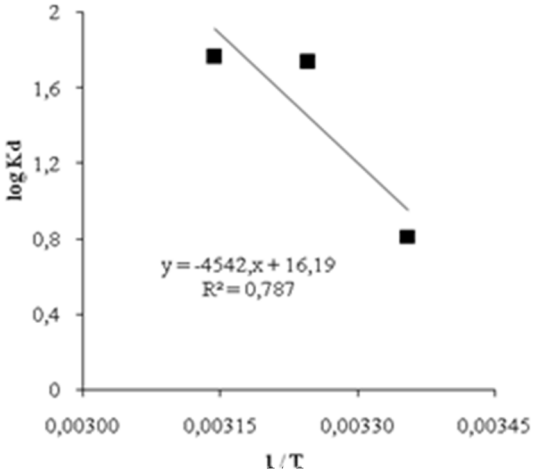
Şekil 4.33. Chitosanların Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Cu(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,49, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



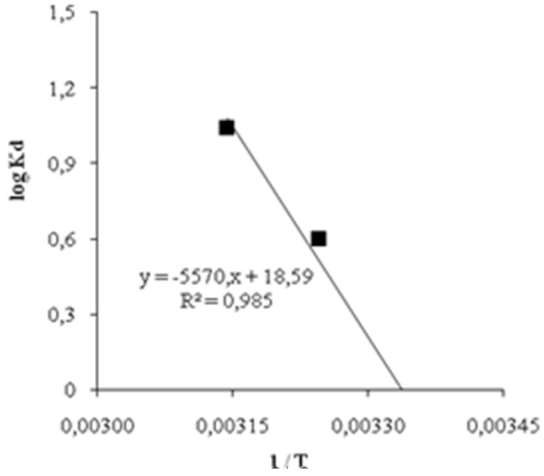
Chitosan 90/30/A1



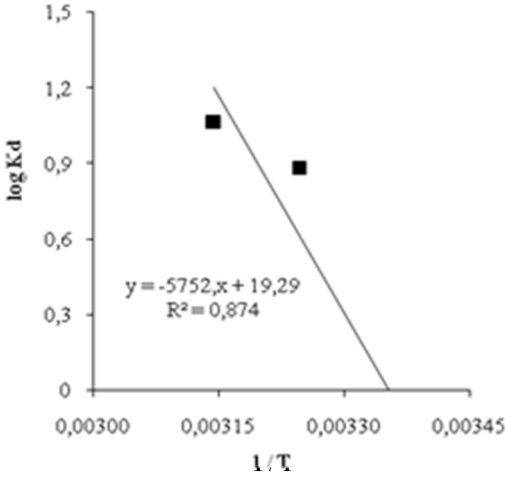
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2



Chitosan 85/1000/A1



Chitosan 85/2500/A1

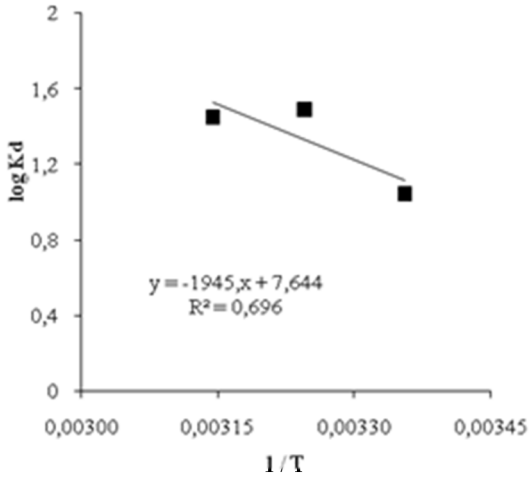
Şekil 4.34. Chitosanların Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Ni(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,52, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

Tablo 4.8 Kitosanların Ni(II) iyonu için termodinamik parametreleri

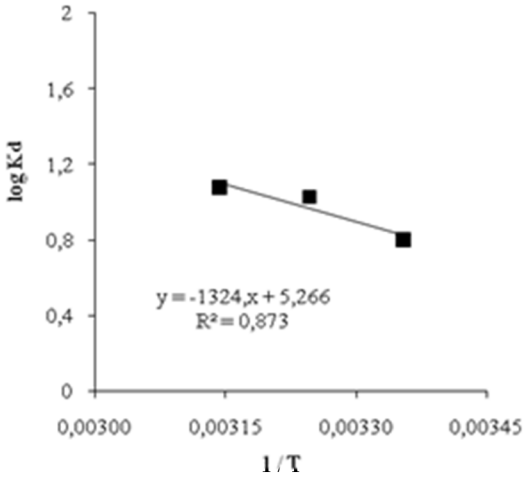
Ni(II)	**ΔH^o** ($J\ mol^{-1}$)	**ΔS^o** ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	**ΔG^o** ($J\ mol^{-1}$)		
			T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K
Chitosan 90/30/A1	77492,36	273,05	- 3918,07	- 6648,58	- 9379,10
Chitosan 90/200/A1	55682,67	199,52	- 3805,17	- 5800,40	- 7795,63
Chitosan 85/400/A2	86970,67	310,01	- 5458,14	- 8558,21	- 11658,30
Chitosan 85/1000/A1	106827,20	355,96	696,83	- 2862,80	- 6422,44
Chitosan 85/2500/A1	110139,90	369,37	13,15	- 3680,52	- 7374,19

Tablo 4.9 Kitosanların Cd(II) iyonu için termodinamik parametreleri

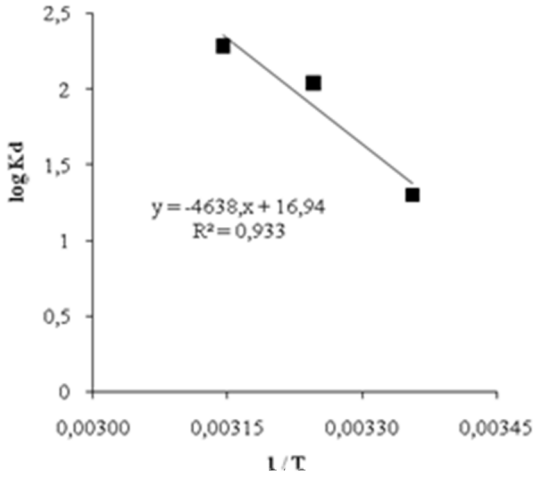
Cd(II)	**ΔH^o** ($J\ mol^{-1}$)	**ΔS^o** ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	**ΔG^o** ($J\ mol^{-1}$)		
			T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K
Chitosan 90/30/A1	37243,05	146,37	- 6396,59	- 7860,27	- 9323,95
Chitosan 90/200/A1	25352,08	100,83	- 4711,54	- 5719,88	- 6728,22
Chitosan 85/400/A2	88808,89	324,37	- 7901,67	- 11145,40	- 14389,10
Chitosan 85/1000/A1	74198,89	252,75	- 1159,99	- 3687,54	- 6215,09
Chitosan 85/2500/A1	118469,30	401,15	- 1134,38	- 5145,91	- 9157,44



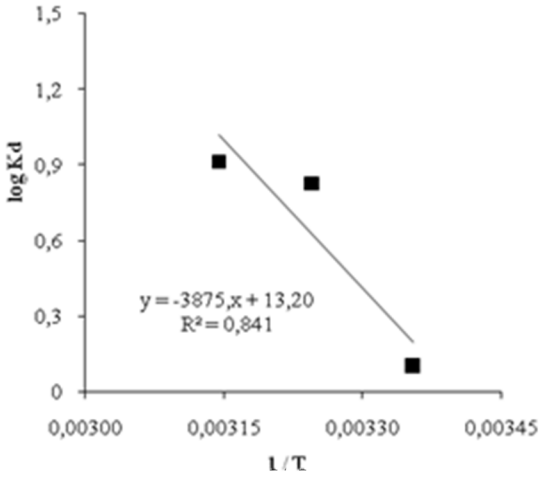
Chitosan 90/30/A1



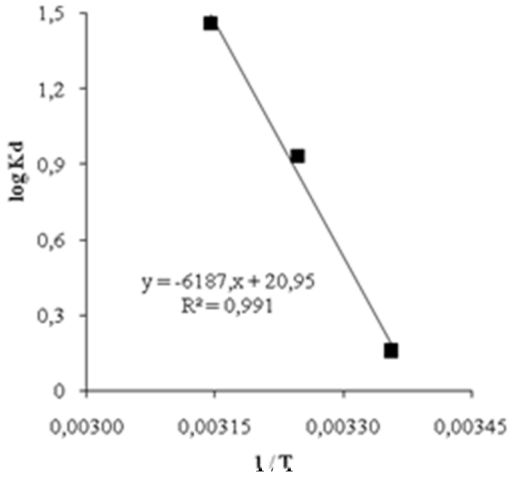
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2

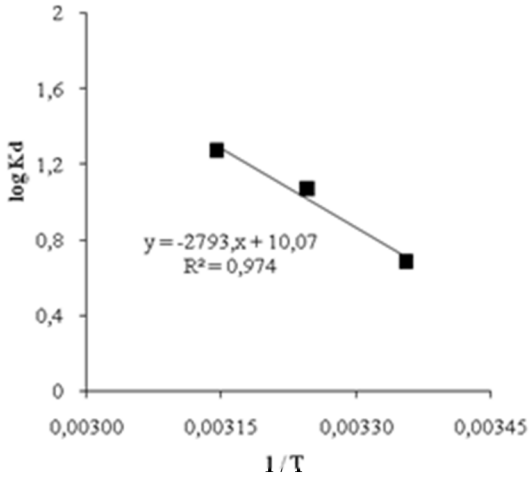


Chitosan 85/1000/A1

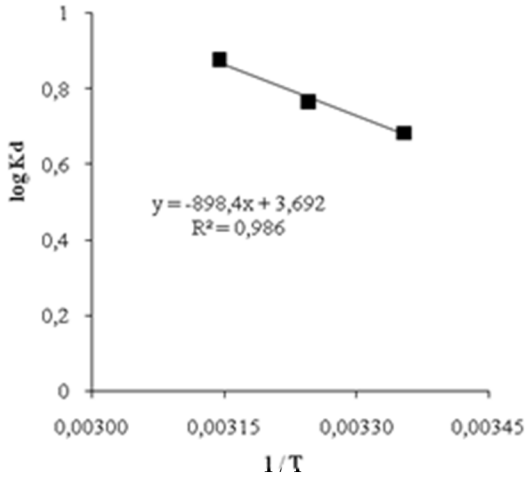


Chitosan 85/2500/A1

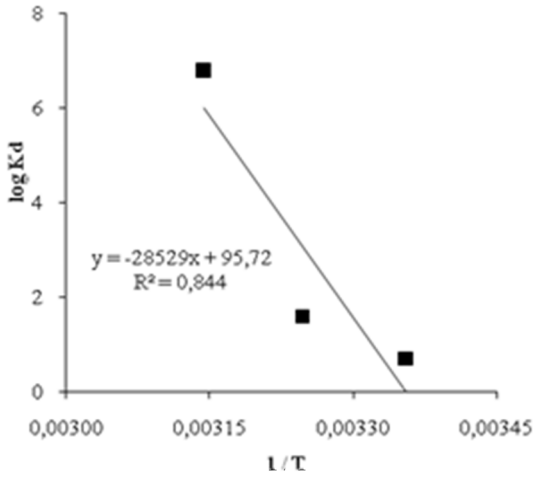
Şekil 4.35. Chitosanların Cd(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Cd(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 5,67, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)



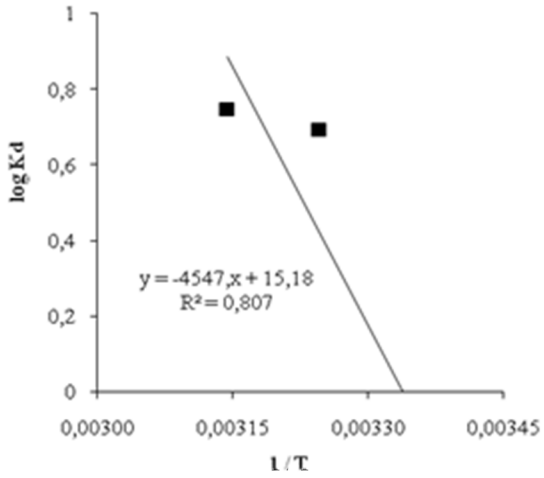
Chitosan 90/30/A1



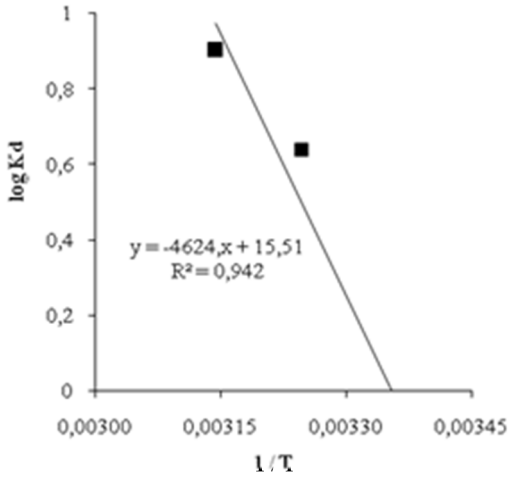
Chitosan 90/200/A1



Chitosan 85/400/A2



Chitosan 85/1000/A1



Chitosan 85/2500/A1

Şekil 4.36. Chitosanların Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Zn(II) konsantrasyonu: 10 mg L^{-1}, pH: 6,65, karıştırma oranı: 200 rpm, temas süresi: 240 dak.)

Tablo 4.10.Kitosanların Zn(II) iyonu için termodinamik parametreleri

Zn(II)	**ΔH^o** ($J\ mol^{-1}$)	**ΔS^o** ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	**ΔG^o** ($J\ mol^{-1}$)		
			T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K
Chitosan 90/30/A1	53480,64	192,82	- 4009,05	- 5937,26	- 7865,47
Chitosan 90/200/A1	17202,65	70,69	- 3875,00	- 4581,95	- 5288,89
Chitosan 85/400/A2	546276,10	1832,86	- 189,91	- 18518,50	- 36847,00
Chitosan 85/1000/A1	87066,41	290,67	- 403,70	- 2502,98	- 5409,66
Chitosan 85/2500/A1	88540,81	296,99	- 5,87	- 2975,74	- 5945,61

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada kitosanların metal iyonları adsorpsiyonunda gösterdiği performans çalışılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden adsorban madde miktarı, temas süresi, pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Tabloda verilen en uygun pH değerlerinde metal iyonlarının adsorbanlar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Sorpsiyondaki farklılık, metal iyonlarının yük/kütle oranlarının ve hidratize iyon yarıçaplarının farklı olması, adsorbanın metal iyonlarını çekme ve metal iyonlarının adsorban üzerindeki şelat yapıcı gruplarla kompleksleşme yeteneğinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tekli sistemlerde çalışılan çoğu metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve bazılarınında Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1. Adsorbanlar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorpsiyon Kapasitesi Q_s, mg / g	**Chitosan 90/30/A1**	**Chitosan 90/200/A1**	**Chitosan 85/400/A2**	**Chitosan 85/1000/A1**	**Chitosan 85/2500/A1**
Cu(II)	93,780	108,141	101,149	104,232	101,232
Ni(II)	81,558	82,446	84,882	41,256	41,368
Cd(II)	91,620	86,133	95,108	56,718	63,060
Zn(II)	97,162	96,711	84,155	39,210	46,379

*Adsorban miktarı, 0,1000 g; Temas süresi, 240 dak; Çözeltinin pH'sı Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) için sırasıyla 5,49; 5,52; 5,67; 6,65; Sıcaklık, 25 °C'dır.

Kitosanlar ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucuda sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Farklı metal konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, seyreltik metal çözeltileri için sorpsiyon fiziksel, metal çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla sorpsiyon hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Derişik metal çözeltileri kullanıldığında kimyasal sorpsiyon daha çok olmaktadır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sabitlerden ve regrasyon katsayılarından sorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmiştir. Adsorban olarak kullandığımız kitosanlar ile atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma

işlemlerinde diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında,kitosanların adsorban olarak seçimli olduğu görülmüştür.

Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 25 mL metal çözeltileri için 0,10 gram tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

Adsorbanlar ile metal tutmasında temas süresinin etkisi deneylerinde adsorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelmesi 3 saat gibi bir sürede gerçekleşmiştir.

Bu adsorbanlar ile yapılan farklı pH denemelerinde metal sorpsiyonu adsorban türlerine göre değişmekte olup, bazik ortamlarda metallerin kitosanlar tarafından tutunması artmış; asidik ortamda adsorplanan metal iyonlarının desorplandığı görülmüştür. Atık suların pH'ları nötür ya da bazik pH'larda olduğundan atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılma işlemleri daha verimli bir şekilde gerçekleşebilir.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Atık sularda bulunan Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) gibi ağır metaller kitosanlar ile giderilebileceğinden, bu adsorbanlar aktif karbon yerine su kirliliğine sebep olan işletmelerde ve benzeri tesislerde kullanılabilecektir. Kitosanların elde edilme maliyetlerinin fazla ekonomik olmaması sebebiyle, laboratuar ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği az olması beklenirken; doğal adsorbant olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilir bir ürün haline gelmiştir.

KAYNAKLAR

Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., Parnian, M.J., 2013, Electrospun nanofiber membrane of peo/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 220, 237-243.

Arslan, G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Konya.

Arslan, G., Pehlivan, E., 2008, Uptake of Cr+3 from Aqueous Solution by Lignite-Based Humic Acids, *Bioresource Technology*, 99, 7597-7605.

Asıldağ, M., 2006, Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.

Asri, F. Ö., Sönmez, S., Çıtak, S., 2007, Kadmiyumun Çevre Ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, Bildiri, *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü/ Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü*, Antalya.

Atiç, S., 2008, Sulu Çözeltiden Chitosan ve Chitosan Türeviyle Bazı Toksđk Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik Ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır

Baral, S.S., Das, S.N., Chaudhury G.R, Swamy Y.V., Rath P., 2008, Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *salvinia cucullata*, *Chemical Engineering Journal*, 139, 245-255.

Bıyık, N., 2013, Sübstitüe Edilmiş Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Bilimsel içerikli internet sayfası (http://hastaneciyiz.blogspot.com)

Bilimsel içerikli internet sayfası (www.bilgiustam.com)

Çevik, T., Top, S., Sekman, E.., Yazıcı, R., Bilgili, M. S., Demir, A., Varan, K.G., Akkaya E., 2008, Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. *Fatih Üniversitesi*, Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO.

Erbil, 1983, Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi. Yüksek Mühendislik Diploması Çalışması, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul.

Hanab, R., Zhanga, J., Hana, P., Wanga, Y., Zhaob, Z., Tanga, M., 2009, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504.

Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z. Heikkinen, H., 2013, Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan–maa nanoparticles, International Journal Of Biological Macromolecules 61, 251-263

Hirano, S., Zhang, M., Chung, B.G. and Kim, S.K., 2000, The N-Acylation of Chitosan Fibre and the N-deacetylation of Chitin Fibre and Chitin-Cellulose Blended Fibre at a Solid State, *Carbohydrate Polymers*, 41, 175-179.

Kabaş, G., 2007, Modifiye Edilmiş Pomza İle Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Keleşoğlu, S., 2007, Comparative adsorption studiies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Teknoloji Enstitüsü*, İzmir.

Mckay, G., Ho, V.S., 1999. "Process Biochemistry", 34, 451-65.

Kocak, N., Sahin, M., Arslan, G., Ucan, H.I., 2012, Synthesis of Crosslinked Chitosan Possessing Schiff Base and Its Use in Metal Removal, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 22, 166–177.

Monteiro, O. A. C., Airoldi, C., 1999, Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *Intenational Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128.

Noll, K..E.., Gounarıs, V. Hou, W.S., 1992, Adsorption technology for air and water pollution control, lewis publishers, inc., USA.

Özvardarlı A., 2006, Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri, Yüksek Lisans Tezi, *Tekirdağ Üniversitesi*, Tekirdağ.

Pehlivan, E., Arslan, G., 2007, Removal of Metal Ions Using Lignite in Aqueous Solution-Low Cost Biosorbents, *Fuel Processing Technology*, 88, 99-106.

Reddy, H. K., Lee, S.-M., 2013, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Advances In Colloid And Interface Science*, 201-202, 68-93.

Repo, E., Warchol, J.K., Bhatnagar, Sillanpää, M., 2011, Heavy metals adsorption by novel edta-modified chitosan–silica hybrid materials, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 358 261–267

Sawyer, C.N., Mccarty, P.L., 1978, Chemistry for Environmental Engineering, *3rd. ed*.,Mcgraw Hllinc., Singapore, 519.

Shen, C., Wang, Y., Xu, J., Luo G., 2013, Chitosan supported on porous glass beads as a new green adsorbent for heavy metal recovery, *Chemical Engineering Journal*, 229, 217-224.

Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C., Domard, A., 2001, Relation between the degree of acatylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan, *Biomacromolecules*, 2, 765-772.

Şahin, M., 2007, Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi Ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Şahin, M., Kocak, N., Arslan, G., Ucan, H.I., 2011, Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material*, 21, 69-80.

Şencan, A., 2006, Sulu Çözelti Ve Deri Endüstrisi Atık Suyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi İle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Tarım, E., 2011, Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.

Tok, S., 2009, Doğal Zeolit (klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi,* İstanbul.

Tuncay, E., 2006, Deri Atık Sularından Cr (VI) Giderimi Ve Geri Kazanımı, *Özel Ege Lisesi*, İzmir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Merve ÖZTÜRK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Sivas 27.08.1989
Telefon : 05545171558
Faks :
e-mail : merve_oz58@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Sivas Atatürk Lisesi	2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Devam ediyor
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR