

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ORGANİK MADDELERİN İNORGANİK DESTEKLER ÜZERİNE
İMMOBİLİZASYONU VE ADSORBAN OLARAK UYGULAMALARI**

**İmren HATAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Konya, 2006**

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ORGANİK MADDELERİN İNORGANİK DESTEKLER ÜZERİNE
İMMOBİLİZASYONU VE ADSORBAN OLARAK UYGULAMALARI

İmren HATAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ

Bu tez, 17/01/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Danışman)

.....
Prof. Dr. Salih YILDIZ

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

.....
(Üye)

.....
(Üye)

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****BAZI ORGANİK MADDELERİN İNORGANİK DESTEKLER ÜZERİNE
İMMOBİLİZASYONU VE ADSORBAN OLARAK UYGULAMALARI****İmren HATAY****Selçuk Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ****2006, Sayfa:61****Jüri:****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Danışman)****Prof. Dr. Salih YILDIZ (Üye)****Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU (Üye)**

Bu çalışmada Aktifleştirilen silika yüzeyi 3 kloropropil-trimetoksisilan bileşiği ile yüzey modifikasyonundan sonra 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon ile immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonu İnfrared Spektroskopisi ve Elementel Analiz cihazlarıyla karakterize edilmiştir.

Hazırlanmış olan bu adsorban üzerine Cu(II) metal iyonunun adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir. Cu(II) metal iyonu için çözelti pH'sı sorpsiyon süresi

adsorban miktarı, sıcaklık, metal iyon konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Cu(II) iyonunun Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği bulunmuştur. Sorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjisi Cu(II) için; $19,61161 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Scatchard eğri analizleri ile izotermilerin uygunluğu irdelenmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden, Cu(II)'nin kimyasal etkileşmelerle tutulduğu sonucuna varılmıştır.

Adsorban için termodinamik parametreler tespit edilmiş adsorpsiyona ilişkin ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cu(II)'nin 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon ile immobilize edilmiş silika üzerine adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Silika jel, Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon, Cu(II), Adsorpsiyon, Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, Freundlich Adsorpsiyon İzotermi, Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi, Scatchard Eğri Analizi, Termodinamik.

ABSTRACT**M. Sc. Thesis****Immobilization of Organic Materials on Inorganic Supports and their applications as adsorbent****İmren HATAY****Selçuk University****Graduate School of Natural and Applied Science****Department of Chemistry****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ****2006, Pages:61****Jury:****Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Supervisor)****Prof. Dr. Salih YILDIZ (Member)****Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU (Member)**

In this study Activated silica immobilized with 4-phenylacetonaftanon 4-aminobenzoylhydrazone was prepared after surface modification by 3-chloropropyl-trimetoxyxilane. Immobilization reaction was confirmed with infrared spectroscopy and elemental analysis instruments

This new adsorbent was evaluated for adsorption of Cu(II) metal ion. For this metal ion, the effects of solution pH, sorption time, adsorbent quantity, temperature and metal ion concentration on the adsorption have been investigated.

It was observed that sorption behavior of Cu(II) metal ions were fitted to the Langmuir isotherm. To evaluate the sorption mechanism Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm was obtained and average adsorption energy for Cu(II) was calculated as $19,61161 \text{ kJmol}^{-1}$. The isotherms were examined by Scatchard Plot Analysis whether it fits well or not. From the adsorption isotherms, it was concluded that Cu(II) was sorbed via chemical interactions.

Thermodynamic parameters, ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0 were calculated from graphical interpretation of the experimental data. Standard heat of adsorption (ΔH^0) was found to be endothermic for adsorption processes. ΔG^0 values indicated that adsorption process for Cu(II) on 4-phenylacetonaftanon 4-aminobenzoylhydrazon immobilized silica is spontaneously. Moreover calculated ΔS^0 value was found to be positive for adsorption processes.

Key Words: Silica gel, Self Assembled Monolayers, Immobilization, Cu(II), Adsorption, Langmuir Adsorption Isotherm, Freundlich Adsorption Isotherm, Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorption Isotherm, Scatchard Plot Analysis, Thermodynamic

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde, yürütülmesinde ve her türlü araştırma Laboratuvar imkânlarının sağlanmasında değerli katkılarını esirgemeyen, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteklerini gördüğüm Arş.Grv İlkay Hilal GÜBBÜK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında kullandığım Schiff bazının sentezinde ve immobilizasyon basamağında yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr Ramazan GÜP'e, Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN'a, Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a ,Arş. Grv. Ziya Erdem KOÇ'a, Arş. Grv. Gülşin ARSLAN'a ayrı ayrı saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen başta Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr Salih YILDIZ olmak üzere Selçuk Üniversitesi Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve bu çalışmayı destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne de teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan başta aileme ve arkadaşlarım Serkan ERDEMİR, Meliha KUTLUCA, Arş. Grv Önder ALICI'ya teşekkürlerimi sunarım

İmren HATAY

2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
ABSTRACT	III
ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ	1
2. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA VE KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALAR	4
2.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly).....	4
2.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları.....	4
2.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer)	5
3. SİLİKA JEL YÜZEYİNE TEKLİ TABAKA OLUŞUMU	9
3.1. Silika jel Yüzeyinin Yapısı.....	9
3.1.1. Silika jel yüzeyinin genel yapısı.....	9
3.1.2. Infrared spektroskopisi (IR) ile karakterizasyon	10
3.2. Silika Jel'in Yüzey Modifikasyonu	10
3.2.1 Fiziksel modifikasyon	11
3.2.2. Kimyasal modifikasyon.....	12
4. SCHİFF BAZLARI ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMLERİ.....	14
5. ADSORPSİYON.....	16
5.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	17
5.1.1. Freundlich izotermi	17
5.1.2. Langmuir izotermi	18
5.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	19
5.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	20
5.2.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon	20
5.2.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.	21
5.3. Adsorpsiyonun Termodinamiği.....	21
6. KAYNAK ARAŞTIRMASI	23
6.1. Literatür Özetleri	23
6.2. Çalışmanın Amacı	32
7.MATERYAL VE METOT	33
7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
7.2. Kullanılan Aletler	33

7.3. Metot	34
7.4 Adsorban Maddenin Hazırlanması	34
7.4.1. Silikajelin aktifleştirilmesi.....	34
7.4.2. Silika jel yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifikasyonu.....	35
7.4.3. Modifiye silikajel yüzeyine 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilizasyonu	35
7.4.4.Adsorbsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	36
7.5. Adsorbsiyon Çalışmaları	36
7.5.1. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	36
7.5.2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi	37
7.5.3. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi	37
7.5.4. Metal iyonu konsantrasyonunun değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	38
7.5.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	38
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	40
8.1. Silika jel Yüzeyinin 3-CPTS İle Modifikasyonu ve 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon İmmobilizasyonu	40
8.1.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	40
8.1.2. IR sonuçlarının değerlendirilmesi	41
8.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	41
8.2.1. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	41
8.2.2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi	42
8.2.3. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	43
8.2.4. Metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	44
8.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi	45
8.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	46
8.3.1. Langmuir İzotermi.....	46
8.3.2. Freundlich İzotermi	47
8.3.3. D-R (Dubinin –Radushkevich) izotermi	48
8.3.4. Scatchard eğrileri.....	49
8.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri.....	50
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	52
10.KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. SAM film oluşumunun gösterilmesi.....	5
Şekil 2.2. Alkantiyolün altın üzerine tekli tabaka oluşumu.....	6
Şekil2.3. Oksid yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu (Ulman. A.1991)...	7
Şekil 2.4. Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması.(Gawalt ve ark., 1999)...	8
Şekil 3.1. Yüzey silanollerinin tipleri.....	9
Şekil 3.2. Silika jel yüzeyine 2,4-diklorofenoksiasetic asid İmmobilizasyonu.....	12
Şekil 3.3. Silika jel yüzeyine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol İmmobilizasyonu..	12
Şekil 3.4. Silika jel yüzeyine 2-hidroksi-1-naftalaldehid ve salisilaldehit immobilizasyonu	13
Şekil 5.1. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.....	18
Şekil 5.2. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.....	19
Şekil 6.1. Reseptofenon'un silika jel yüzeyine İmmobilizasyonu.....	23
Şekil 6.2. Silika jel yüzeyinin önce APTS ile modifikasyonundan sonra Diuron'un immobilizasyon reaksiyonu.....	24
Şekil6.3. Silika jel yüzeyine aktif türlerin bağlanma prensibi (a) kovalent bağlanma (b) non-kovalent bağlanma	25
Şekil 6.4. (A) Homojen proses ve (B) heterojen prosesi kullanarak epoksi ucuna propan 1,3 diamin molekülünün bağlanması.....	27
Şekil 6.5. Silika jel üzerine 2-amino metil pridin molekülünün bağlanması (Sales ve Ark. (2003)).....	29
Şekil 7.2. 3- Kloropropil-trimetoksisilan bağlı silikajele 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon İmmobilizasyonu.....	35
Şekil 7.1. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu.....	36
Şekil 8.1. Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	42
Şekil 8.2. Cu(II) metalinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	43
Şekil 8.3.Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	44
Şekil 8.4.Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.....	45
Şekil 8.5.Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	45
Şekil 8.6. Cu(II) için Langmuir İzotermi.....	47

Şekil 8.7. Cu(II) için Freundlich İzotermi.....	48
Şekil 8.8. Cu (II) için D-R İzotermi.....	49
Şekil 8.9. Cu(II) için Scatchard eğri analizi.....	50
Şekil 8.10. Cu(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri.....	51

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) pik yerleri.....	10
Tablo 7.1. Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri.....	34
Tablo7.2. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler.....	37
Tablo 7.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler.....	37
Tablo7.4. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler.....	38
Tablo7.5. Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler.....	38
Tablo 7.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler.....	39
Tablo 8.1. Elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 8.2. Cu(II) için Langmuir sabitleri.....	47
Tablo 8.3. Cu(II) için Freundlich sabitleri.....	48
Tablo 8.4. Cu(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler.....	49
Tablo 8.5. Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	51

KISALTMA VE SEMBOLLER

C:	Konsantrasyon (mol/L)
q:	1 g katının tuttuğu iyon miktarı (mmolİyon/gKatı)
k:	Freundlich sabiti
n:	Freundlich sabiti
q_m:	Maksimum kapasite (mmolİyon/gKatı)
K_d:	Ayrışma sabiti (L/mmol)

1. GİRİŞ

Su yeryüzünde en bol bulunan ve en çok kullanılan kaynaktır. İnsan popülasyonunun artması ile kirlilik içeren sular doğada arttığı gibi, temiz su ihtiyacı da artmaktadır. Suyu etkisine göre pek çok kirletici madde tipi vardır. Genel olarak bunları organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayırabiliriz. İnorganik kirliliklerin bir çeşidi ağır metal kirliliğidir.

Endüstriyel gelişimin artması ile metaller hava, su ve toprakta birikmeye başlamıştır. Metaller, yeryüzü sularının yanında bitki ve hayvan toplulukları üzerinde de zararlı bir etkiye sahiptir. Atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırılması teknolojik araştırmaların başında gelir. Pek çok metal farklı seviyede toksiklik gösterdiği için veya konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak biyolojik sistemlerde ya hayati ya da toksik etkiler gösterebileceği için analitik gelişmeler yaygınlaşmıştır.

Günümüzde ağır metal kirliliklerini gidermeye yönelik pek çok teknik uygulanmaktadır. Bunlar arasında kimyasal çöktürme, membranla ayırma işlemleri, iyon değiştiricili yöntemler, adsorpsiyon tekniklerini saymak mümkündür. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Farklı polimerik maddeler ve sentetik reçineler kullanarak yapılan iyon değişimi ve adsorpsiyon teknikleri gelişen ülkelerde pek çok atık su arıtma prosesinde seçilen metottur. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi için ucuz alternatif teknolojilerin ya da doğada bol bulunan ekonomik inorganik veya organik alternatif sorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Bailey ve ark., 1999, Kumar ve ark., 2000).

İyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler belirli teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır (Pereira ve ark.,2003 ,Kantipuly, 1990). Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları:

- Mekanik kararlılığı düşürür.

- Kimyasal maddelere karşı dayanıksızdır.
- Şişme özelliği gösterir.
- Tersinmez adsorpsiyon verir.

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar ve ark., 1997).

İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

- İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- Metal iyonlarını sorpsiyonu hızlıdır.
- Şişme özelliği göstermez.
- İyi bir seçicilik sağlar.

İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların direk bağlanması zordur. Ancak bu, yüzeyin aktivasyon veya modifikasyonundan sonra başarılabilir (Unger ve ark., 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez.

Silika jel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Zaporohets ve ark., 1995, Kazantsev ve ark., 1997). Aktif bir adsorban; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır (Santos ve ark., 1996, Arakaki ve ark., 1999). Farklı adsorbanlar arasında özellikle metal tutma yeteneğine sahip çeşitli organik bileşenler immobilize edilen silika jel büyük bir öneme sahiptir (Tong ve ark., 1990). Silika jel yüzeyleri üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile değişik modifiye silikalar oluşturulmuştur. Burada istenilen organik fonksiyonel grubu içeren organik molekül desteğe ya doğrudan bağlanabilir ya da adsorpsiyonu arttırmak için önce araya bir ara bağlayıcı madde bağlanır, onun üzerine organik molekül bağlanır. Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı başlıca silika jel olmak üzere artmıştır. Silika jel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

Silika jel destek maddesinin avantajları:

- Silika jel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski ve ark., 1998, Arakaki ve ark., 1992, Mottola ve ark., 2000).
- Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır.(Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır.)
- Silika jel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski ve ark., 1998).
- Silika jel de şişme özelliği yoktur.
- Silika jel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır.

Silika jel'in yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada silika jel yüzeyi, önce ısı ile aktifleştirilmiş, daha sonra 3-kloropropil-trimetoksisilan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Literatür araştırmalarında silika jel gibi destek maddeleri yüzeyine silan bileşikleri modifikasyonu kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşumu olarak isimlendirilmektedir. Hazırlanan bu modifiye silika jel'in fonksiyonel grubu, 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiğinin uygun fonksiyonel grubuna kovalent bağlanma yolu ile immobilize edilmiştir. Immobilize edilen 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon'un sulu çözeltiden Cu(II) iyonu adsorpsiyonu çalışılmıştır.

2. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA VE KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALAR

2.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)

Herhangi bir dış müdahale olmadan atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve belli unsurların kendilerini düzenli ve fonksiyonel varlıklar olacak şekilde düzenlemeleridir.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır;

- Kristallerin büyümesi
- Sıvı kristallerin oluşumu
- İki tabakalı sentetik lipitlerin kendiliğinden oluşması
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmaları

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimler genellikle kovalent olmayan türdedir (Van der waals, kuolomb, hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağı etkileşimlerini içerebilir).

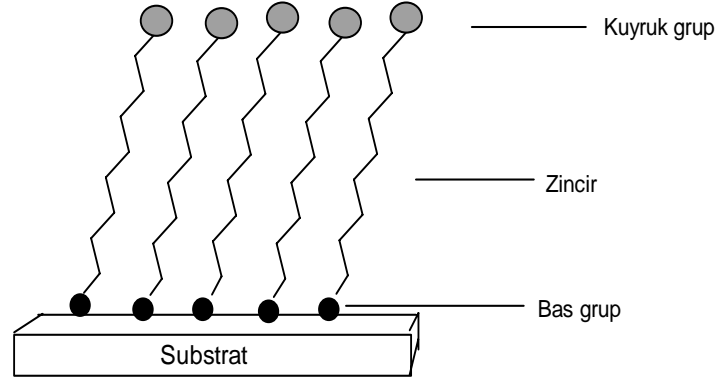
2.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları

- Yoğun ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede
- Yüksek moleküler düzene sahip oldukları için elektro optik cihazlarda
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak
- Mikro elektronik (bilgisayar chip'i)
- Kimyasal buhar depozisyonunda
- Yakıt hücreleri
- İyon pilleri
- İlaç sanayisinde kapsül materyali ve tanısal ajan olarak

2.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer)

Yüksek derecede moleküler düzen ve yönelime sahip moleküllerden oluşan tekli tabakalardır.

Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş, zincir ve kuyruk gruptur (Şekil 1.1). Baş grup, molekülün fonksiyonel grubu olup film-substrat ara yüzeyini oluşturan kısımdır. Kuyruk grup molekülün fonksiyonel grubunu teşkil etmekle film ucu ve çevreyle ara yüzeyi oluşturan bölgedir. Zincir kısım ise filmin diğer moleküller ile olan etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman ve ark.,1996).



Şekil 2.1. SAM film oluşumunun gösterilmesi

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Bunlara bazı örnekler şunlardır: Moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH'a duyarlı aygıtlar, μm veya nanometre boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve foto dirençler, yüzeydeki biyomolekül immobilizasyonunda biyomembran uygulamasında ve model substratlar olarak kullanımı verilebilir.

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerini substrat ve bağlanan maddenin genel kimyasal grubuna göre sınıflandırılmaktadır. Bu şemada takip edilen kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerinin üç genel tipi vardır. Bunlar:

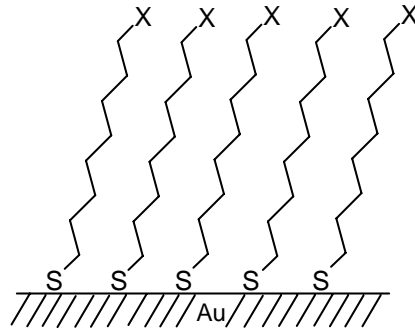
- (a) Metal üzerine organosülfür
- (b) Oksidler üzerine organosilikon

(c) Oksidler üzerine organooksiasitler.

(a) Metal üzerine organosülfür

Sülfür bileşenleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Bain ve ark., 1989). Bunlardan Au üzerine alkantiyol tekli tabakaları en çok araştırılan ve anlaşılardır. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri Au üzerine alkan tiyolların iyi tanımlanan sırada olması, vakumda buharlaştırmayla Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama kolaylığıdır. Alkantiyol tekli tabakaları μM 'dan mM ' a değişen tiyol konsantrasyonları ile etanol çözeltilisinden depolanmıştır (Allara ve ark., 1985).

Au yüzeyine tiyol baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ oluşması ile olmaktadır. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğunu göstermektedir (Flynn ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Alkantiyolün altın üzerine tekli tabaka oluşumu

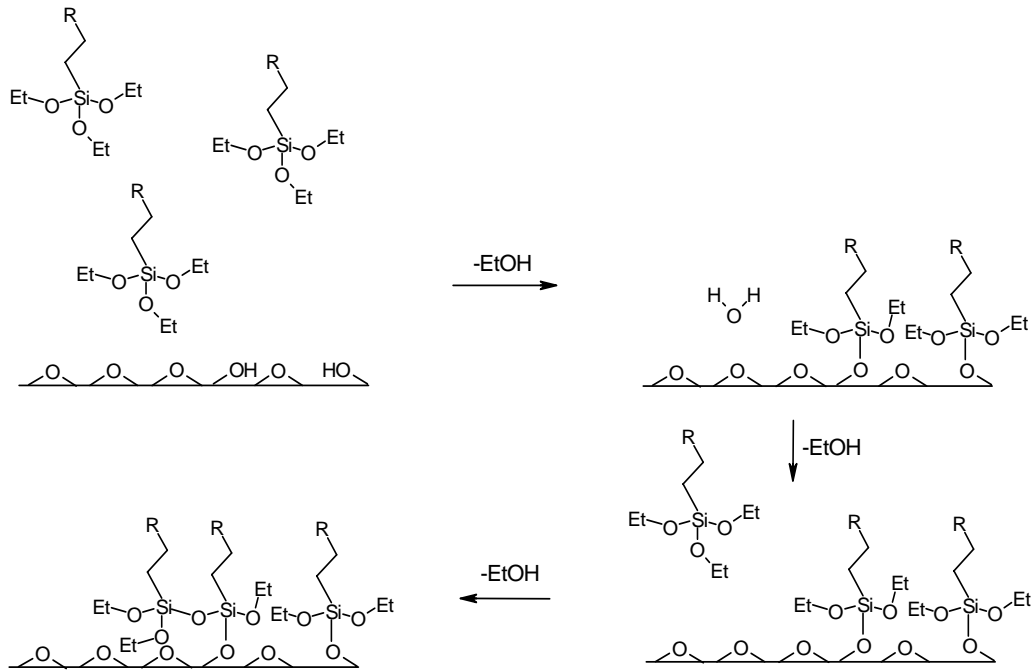
Tiyol molekülleri yoğun bir tekli tabaka oluşturarak, kolaylıkla çözeltilen, altın üzerine adsorbe olurlar. Bu tekli tabaka yüzeyden dışarıya uzanan bir kuyruk grubuna sahiptir. Farklı kuyruk gruplarına sahip tiyol molekülleri kullanılarak sınırlı sayıda kimyasal yüzey fonksiyonelliği elde edilebilir. Bu yüzden genellikle monolayer oluşumundan sonra belli kimyasal reaksiyonlar ile kuyruk grupları fonksiyonelleştirilir.

Belli fonksiyonelleştirici gruplar: $-\text{CH}_3$; $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$; $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$; $-\text{OSO}_3\text{H}$ şeklinde verilebilir

(b) Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, oksit yüzeyleri üzerine organosilikon moleküllerinin bağlanmasıdır. Organosilikon bileşenli kemisorpsiyon için hidroksillenmiş bir yüzey gerekir. Hidroksillenen oksit yüzeyleri, üzerine kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılabilir.

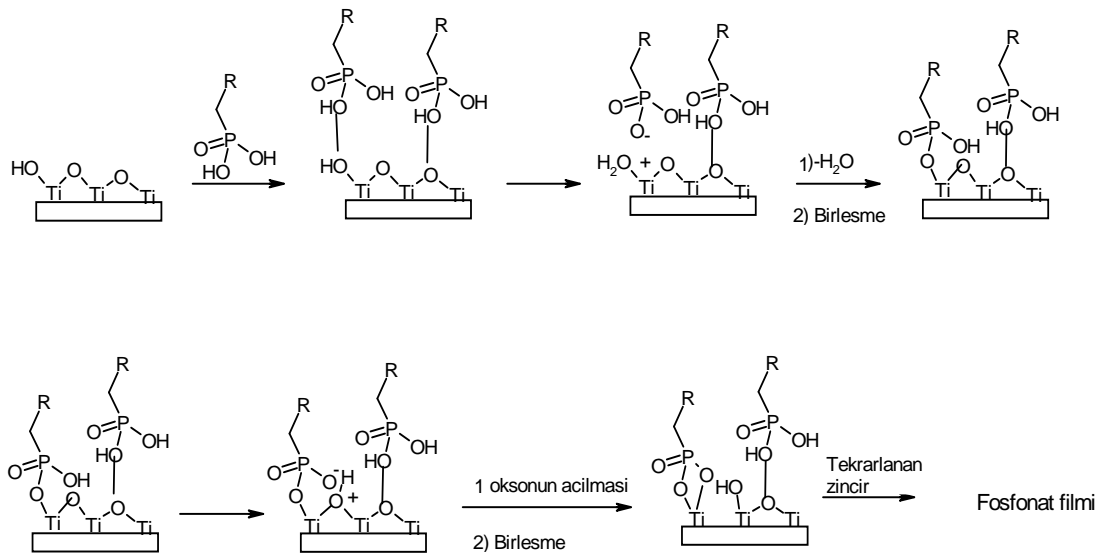
Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltriklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, Al_2O_3 , silika jel oksitleri içeren çoğu oksit yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Hidroksil yerleri bittikten sonra film oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon boyunca ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanır (Ulman. A.1991). Oksit yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemleri sulu ortamlarda kararsızdır.



Şekil2.3. Oksit yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu (Ulman. A.1991)

(c) Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları

Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerinin pek çok örneği vardır. Organooksiasit olarak genellikle karboksilik asit ve fosfonik asit kullanılır. Oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşumu asit baz reaksiyonunun oluşumu olup bir yüzey tuzu üretilir. Çünkü fosfonik asitler alkali ve geçiş metalleri için güçlü ligand özellikleri gösterir. Fosfonik asit kendiliğinden toplanan tekli tabakaları yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 substratlar üzerine oluşturulmaktadır. Fosfonat tekli tabaka filminin oluşumu için önerilen mekanizmanın genel şeması Şekil 2.4 de gösterilmiştir (Gawalt ve ark., 1999).



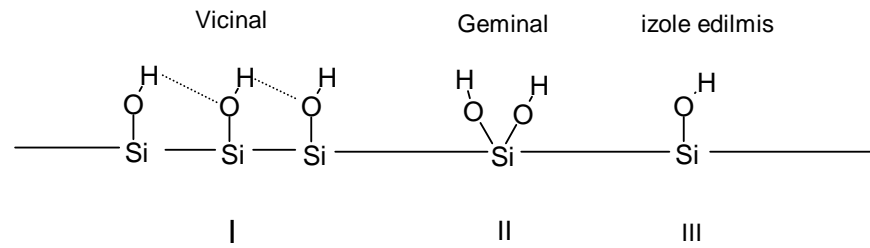
Şekil 2.4. Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması (Gawalt ve ark., 1999).

3. SİLİKA JEL YÜZEYİNE TEKLİ TABAKA OLUŞUMU

3.1. Silika jel Yüzeyinin Yapısı

3.1.1. Silika jel yüzeyinin genel yapısı

Amorf silika jel (SiO_2), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur (Berthod, 1991). SiO_2 yapısı yüzeyde silanol grupları bulundurur. Bu yüzey silanol grupları silika jel'in polar karakterini ve asit baz özelliklerini belirler. Silika jel yüzeyleri üzerinde üç farklı türde silanol grubu bulunabilir. Şekil 3.1'de yüzey silanollerinin bu tipleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Yüzey silanollerinin tipleri

İki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında H bağı oluşturmaya açık bir şekilde yerleştirilmiş ise bunlar vicinal silanollerdir (I). Eğer aynı silikon atomuna iki silanol bağlıysa silanoller geminal tiptedir (II). Bu iki silanol zıt yönlendiği için birbiri ile H bağı oluşturmaz. Üçüncü tip silanol, izole edilmiş silanoller (serbest silanoller) birbiri ile etkileşemeyecek kadar uzaktadır (III).

Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir.

Serbest silanol > Geminal silanol > vicinal silanol

3.1.2. Infrared spektroskopisi (IR) ile karakterizasyon

Tablo 3.1 farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerlerini göstermektedir. 3747 , 3680 ve 3535 cm^{-1} de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir.

Boehm'e göre (1966) OH grupları arasındaki mesafeler hidroksillenmiş yüzey üzerinde farklılaştığından, bazı OH grupları birlikte kapanır ve daha güçlü hidrojen bağı oluşturur.

Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbanası $\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ de yer alır. Geminal silanolün absorbanası izole edilmiş silanolün absorbanası ile birleştiği için IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü IR absorbanası gösterir.

Silanol Türleri	Adsorpsiyon Bandı, cm^{-1}
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660(Geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400,1627

Tablo 3.1. Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri

3.2. Silika Jel'in Yüzey Modifikasyonu

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika jel yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Yüzey, silika jel yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunda değişikliğe neden olan **fiziksel yolla** ya da silika jel yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan **kimyasal yolla** modifiye edilebilir. Modifikasyon adsorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneğin silika jel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Silika jel yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar. Kimyasal olarak

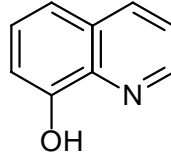
modifiye edilen bir yüzeyi geliştirmek için en uygun yol; adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı etkileşimi veya başka bir tip etkileşim ile yüzey üzerindeki gruplara immobilizasyon yapılmasıdır.

3.2.1 Fiziksel modifikasyon

Bu metotta modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur.

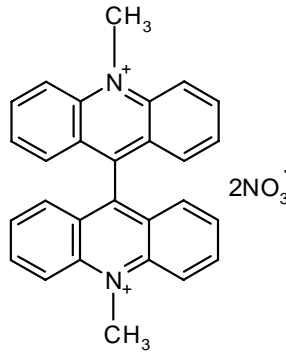
Fiziksel yolla silika jel yüzeyinin modifikasyonuna örnekler verecek olursak:

8-Hidroksikinolin (8-HQ), aktive edilmiş silika jel ile basitçe karıştırılarak silika jel üzerine immobilize edilmiştir (Kasahara ve ark.,1993, Pyell ve ark., 1992).



8-Hidroksikinolin (8-HQ)

Bir kemilüminesan madde olan Lucigenin (bis-*N*-metilakridinyum nitrat), Fe(II) ve V(IV)'ün tayini için sulu çözeltiden silika jel yüzeyine immobilize edilmiştir (Sukhan ve ark., 1994).

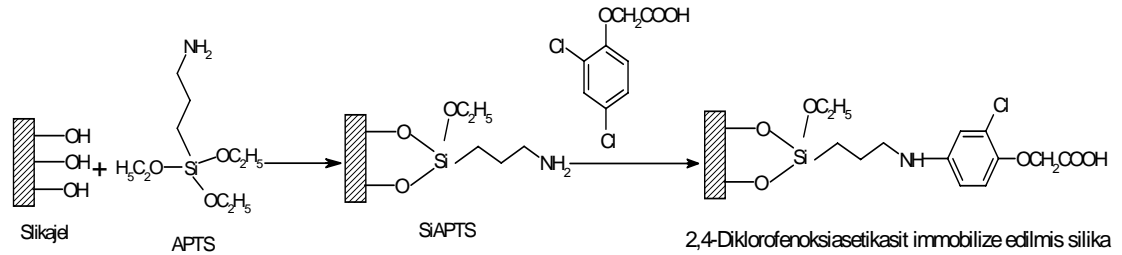


Lucigenin

3.2.2. Kimyasal modifikasyon

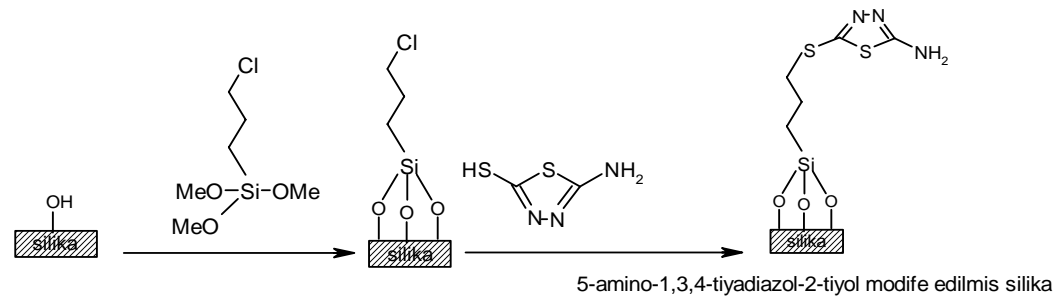
Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Bu işlemden, silika jel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Silika jel yüzeyinin organo fonksiyonlaştırılması bağlanan zincir boyunca temel gruplar bağlamak için kullanılmıştır. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun uygun metotları, organik maddelerin immobilizasyonu için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Böyle oluşmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, silika jel desteğine bağlanmayı sağlar ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir.

Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnekler verecek olursak:



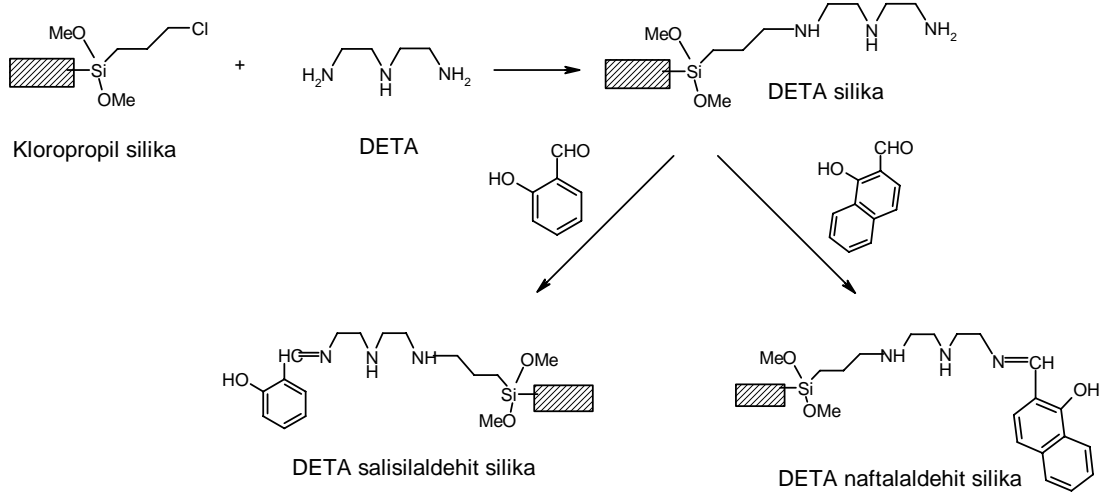
Şekil 3.2. Silika jel yüzeyine 2,4-diklorofenoksiasetik asit immobilizasyonu

Aktifleştirilen silika jel 3-aminopropil-trietoksisilan (3-APTS) ile inert ortamda reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra bu ürün asidik bir yüzey ile modifiye edilen silika jel üretmek için 2,4-diklorofenoksiasetik asit ile muamele edilmiştir (Prado ve ark.,2001). (Şekil 3.2.)



Şekil 3.3. Silika jel yüzeyine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol immobilizasyonu

Aktifleşmiş silika jel ve 3-kloropropil trimetoksisilan karışımı kuru ksilende geri soğutucu altında kaynatıldığı zaman kloro propil silika jel ürünü oluşur. Bu ürün daha sonra saf dimetil formamidde 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ile reaksiyona sokulmuştur (De Melo Gomes ve ark., 1998). (Şekil 3.3.)

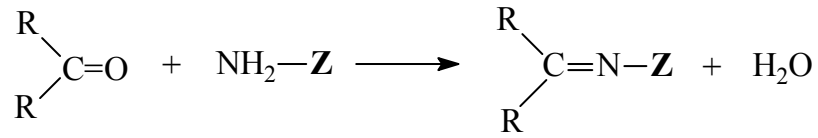


Şekil 3.4. Silika jel yüzeyine 2-hidroksi-1-naftalaldehid ve salisilaldehit immobilizasyonu

Soliman ve ark. (2001), 2-hidroksi-1-naftalaldehid ve salisilaldehid Schiff bazı ligandlarını silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir 3-Kloropropiltrimetoksisilan fonksiyonlaştırılan silika jel ile dietilen triamini (DETA) muamele etmişler, oluşan ürüne daha sonra 2-hidroksi-1- naftalaldehid ve salisilaldehit ile immobilize etmişlerdir. (Şekil3.4.)

4. SCHIFF BAZLARI ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMLERİ

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen karbon- azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir.



(R: alkil veya aril olabilir)

Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orta durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz 1986, Gündüz ve ark. 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki sübstitüentlerden az veya çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanılma alanlarını daha da genişletecektir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayiinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayiinde kullanımının yaygınlaşması, biokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle

ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Mark 1980). Bunların kullanımı ile ilgili literatürdeki çalışmalardan birkaçı şöyle özetlenebilir.

-Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazolün verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmaktadır (Bader 1975).

-Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin incelenmesi. Nitro grubu bulunduran on tane Schiff bazının biyolojik aktivitesinin incelenmesi (Sul'dın 1976).

-Çeşitli azometin metal komplekslerinin pigment olarak kullanılmaktadır (Rothkopf 1978).

-Selüloz triasetat filmlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığı gösterilmiştir (Studzinkii 1984).

-Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivite etkileri göstermiştir (Csaszor ve ark., 1987).

5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeye kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarınki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir ve genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok

tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Berkem,1986). Atom veya moleküllerin tek tabaka olarak yüzeyde adsorplanabildiği ve adsorplanan moleküllerin ayrışmadığı durumlarda her iki adsorpsiyon türüne de Langmuir izotermi uygulanır (Mortimer, 2004).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir (Berkem, 1986). Eskiden kemisorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondan ayırmak için başlıca ölçüt, adsorpsiyon entalpisi idi. -25 kJ mol^{-1} den daha az negatif değerler fizisorpsiyonu yaklaşık -40 kJ mol^{-1} den daha negatif değerler ise kemisorpsiyonu belirtmek için sınır alınıyordu. Bununla birlikte bu ölçüt tamamen kusursuz değildir ve günümüzde, adsorplanan türleri belirleyen spektroskopik yöntemler mevcuttur (Atkinson, 1990).

5.1. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir.

5.1.1. Freundlich izotermi

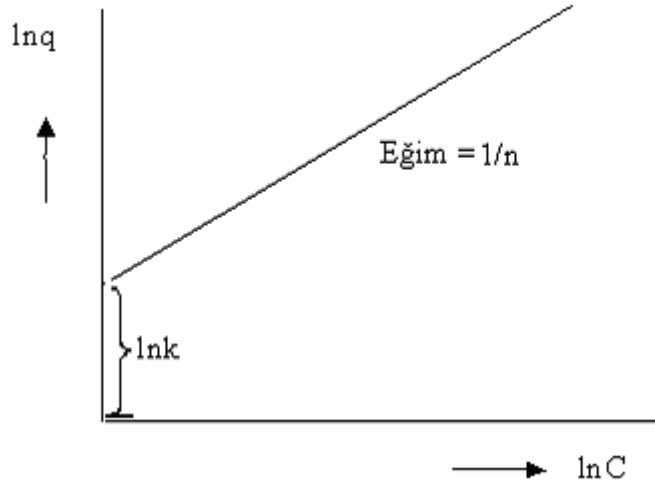
DeneySEL sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = kC^{1/n} \quad (5.1)$$

Burada q , 1g katının adsorbe ettiği madde miktarı; C , adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu; k ve n de ampirik parametreleri göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln q = \ln k + 1/n \cdot \ln C \quad (5.2)$$

şeklinde gösterilebilir ve $\ln q$ ile $\ln C$ arasında bir grafik çizilirse, şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln k$ (dolaylı olarak k), doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir (Pekin, B., 1996).



Şekil 5.1. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

5.1.2. Langmuir izotermi

Langmuir adsorbsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad (5.3)$$

Denklemden;

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban) C_e : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol çözeltide kalan bileşen / L çözelti)

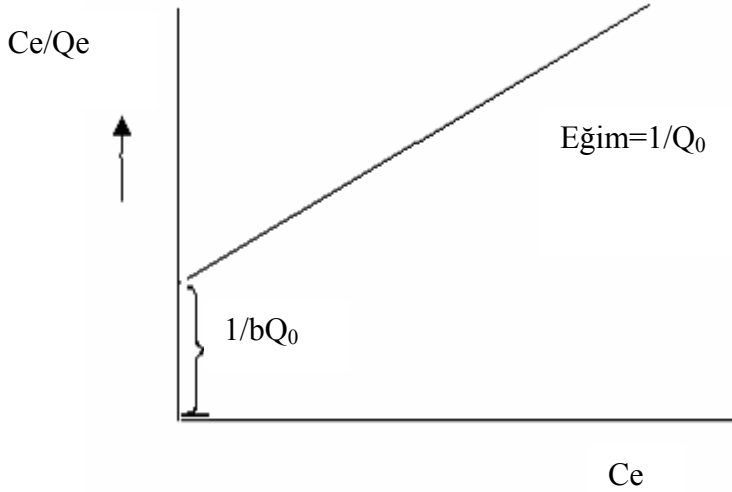
Q_0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g) b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)

C_e / q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1 / Q_0 b$, eğimi $1 / Q_0$ 'yi verir. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür (Atkins 2001; Göde, 2002; Cooney, 1999).

Langmuir izoterm denklemini aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzdür.
3. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmasına bağlı değildir.

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.



Şekil 5.2. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

5.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat, D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan, Ö., 2001).

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho, Y. S., 2002). D-R

izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (5.4)$$

denklemini ile tanımlanır. Bu denkleminde;

ε : polanyi potansiyeli : $RT \ln(1+1/C)$

q: adsorbanın birim ağırlığına tutulan metal iyonu miktarı (mol/iyon/gAdsorban)

q_m : adsorbanın maksimum kapasitesi (mol/iyon/gAdsorban)

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/(mol.K))

T: sıcaklık (K)

$\ln q - \varepsilon^2$ grafiğinin eğiminden k ve q_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “k” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E),

$$E = (2k)^{-1/2}$$

formülünden hesaplanabilir. E değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJmol⁻¹'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJmol⁻¹'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (ÜNLÜ.N., Doktora Tezi, 2004).

5.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

5.2.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım gösterebilir. W. Gibbs (Atkins 2001) tarafından şu sonuç bulunmuştur: yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu ifade etmiştir.

5.2.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem,1986).

5.3. Adsorpsiyonun Termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişim (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Singh, 1988; Catena, 1989; Fraiji, 1992; Chan, 1998). (ÜNLÜ.N., 2004)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (5.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.6)$$

Burada;

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = 8.314×10^{-3} kJ/mol.K

K_D = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$ şeklinde tanımlanabilir (Kilislioğlu,2003). Burada;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mol/L)

C_s = Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu (mol/L)

V = Çözelti hacmi (cm^3)

m = adsorban miktarı (g)

Eşitlik (5.5) ve (5.6)'dan ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (5.7)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta H^\circ/2.303R$ ve kesim noktasından da $\Delta S^\circ/2.303R$ değerleri elde edilir. Bu şekilde van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

ΔH° 'nın pozitif değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. ΔG° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun doğasının kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak ΔG° 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir. ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarak ΔS° değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002) (Ünlü.N, 2004).

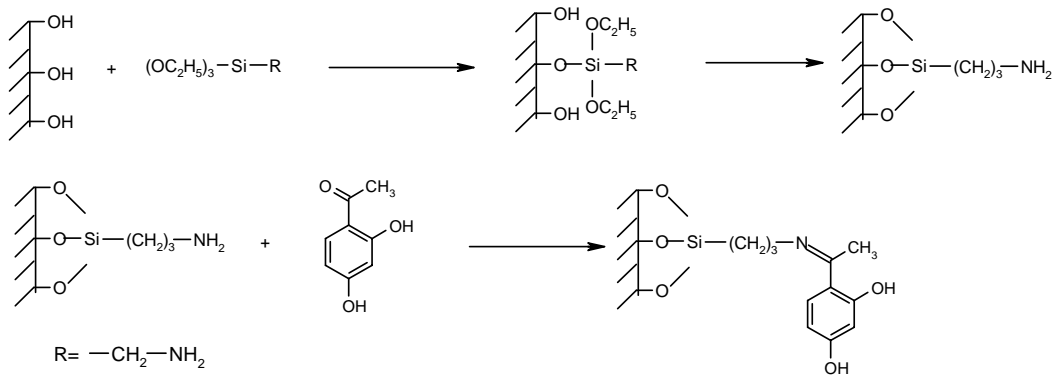
6. KAYNAK ARAŞTIRMASI

6.1. Literatür Özetleri

Goswami ve Ark. (2002), yeni bir ligand özelliği taşıyan destek maddesi sentezleyerek, desteğin metal iyonu tutma özelliğini araştırmışlardır.

3-Aminopropiltrietoksi silan bağlanan silika jel yeni bir ligand özelliği taşıyan yüzey hazırlamak için, resceptofenon ile fonksiyonlaştırılmıştır. Bu maddenin flame AAS ile Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn ve Co tayini yapılmadan önce ön deriştirilmesi ve ayrımı için ^{13}C -NMR ve DRIFT kullanılmıştır. Kantitatif tutma için optimum pH değerleri Cu için 6–7, Pb için 5.5–7.5, Zn için 5.0–7.0, Co için 6.5–7.5 Ni için 6.0–7.5, Cd için 6.0–7.0 dir. Bütün metaller 3 mol/dm³ HCl veya HNO₃ ile desorplanmıştır.

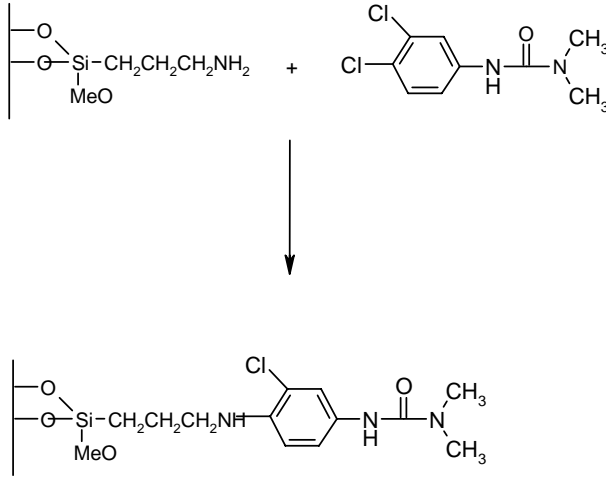
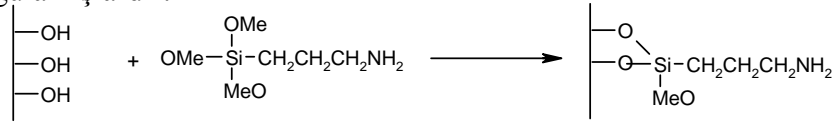
Adsorbanın gramı başına metal iyonları tutunma kapasitesi 57,8–365,0 μmol aralığında olup metal iyonlarının tutunmasına Ca ve Mg katyonları ve NaNO₃, NaCl, NaBr, Na₂SO₄ ve Na₃PO₄ elektrolitleri için tolerans limitleri belirlenmiştir. Ca, Co, Zn, Cu, Pb, Fe ve Ni için ön deriştirme faktörleri sırasıyla 200, 300, 150, 250, 250, 200 ve 200 olarak belirlenmiştir. Eğer metal iyonlarının toplam yükü tutma kapasitesinden daha az ise metallerin hepsinin tayini ve aynı zamanda deriştirilmesinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.1. Resceptofenon'un silika jel yüzeyine immobilizasyonu

Prado ve Ark. (2001), silika jel üzerine ilk basamakta 3-trimetoksisilylpropilamin silanlama maddesi bağladıktan sonra bunun üzerine 3-(3,4 diklorofenil)-1,1-dimetilüre (Diuron) immobilize etmişlerdir.

Pestisid silanlama maddesinin mevcut amin gruplarına kovalent olarak bağlanmıştır (silika'nın gramı başına 1,03 mmol amin bağlanmıştır). Infrared, ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektrumları reaksiyonun pestisid'in aromatik halkasının para pozisyonu üzerindeki klor ile silika'ya bağlanan amin grubunun azotu arasında gerçekleştiğini vurgulamışlardır.

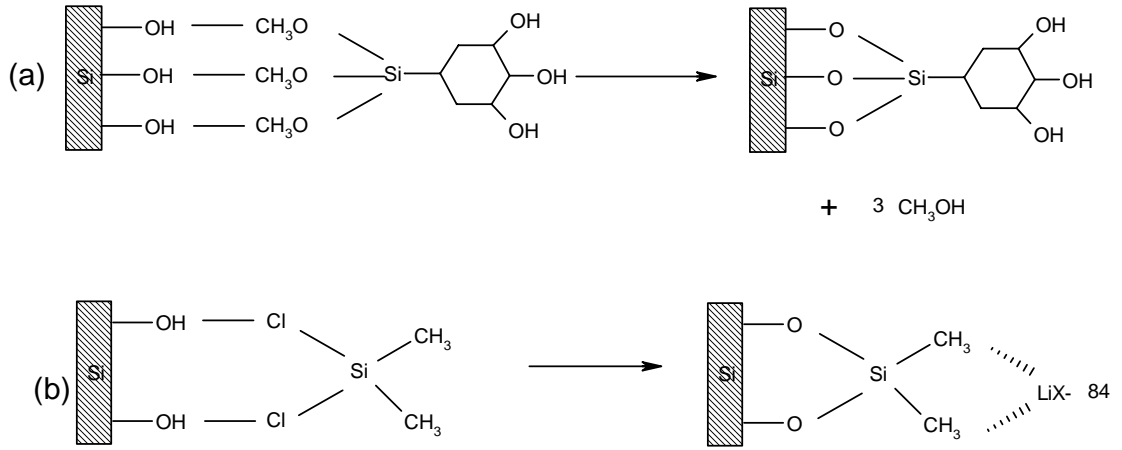


Şekil 6.2. Silika jel yüzeyinin önce APTS ile modifikasyonundan sonra Diuron'un immobilizasyon reaksiyonu

Jaaskelainen ve Ark. (1998), adsorban olarak silika jel ve mika kullanarak ticari bakır ekstraksiyon maddesi olan LIX-860'ın adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

İzooktan'dan saf 5- dodesilsalisilaldoksim'in (Lix 860'daki aktif bileşim) adsorpsiyonu silika jel üzerine Langmuir tipi adsorpsiyon davranışı gösterdiği bulunmuştur. Mika üzerindeki gözlenen adsorpsiyon yoğunluğunun silika jel üzerindeki 3-4 kat daha yüksek olmasını mika üzerindeki aromatik halkanın düşey yönelmesiyle açıklamışlardır.

Cooper ve Ark. (2003), mesapoz silika jel parçacıklarını LIX-84 (2hidroksi-5 nonylasetofenonoksim) ile modifiye etmişlerdir. LIX-84'ü non-kovalent ve kovalent bağlarla silika'nın yüzeyine bağlamışlardır. Oda sıcaklığında adsorban gramı başına 0,6 mmol Cu^{+2} iyon tutma kapasitesine sahipken 60 °C de 1,1 mmol Cu^{+2} tutma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çözelti pH'ına göre adsorbanın Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} tutma kapasitesinin değişmekte olduğu ve iyi bir kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur. % 2'lik nitrik asit ile rejenere edilebileceği bulunmuştur. İyon değişim hızı gittikçe artması daha büyük gözenek boyutlu silika'nın kullanımına katkıda bulunmaktadır. Silika da %5 den %7 ye kadar değişen LIX -84 içeriği bulunmuştur.



Şekil 6.3. Silika jel yüzeyine aktif türlerin bağlanma prensibi (a) kovalent bağlanma (b) non-kovalent bağlanma (Cooper ve Ark. (2003))

Prado ve Ark. (2001), yapmış oldukları çalışmada Herbicide 2,4 Diklorofenoksiaseticasid'i silika jel yüzeyine kimyasal olarak bağlamışlar ve elde edilen maddeyi oda sıcaklığında sulu çözelti ve etanol çözeltilerinden Cu, Ni, Zn ve Cd adsorpsiyonu için kullanmışlardır. MCl_2 (M= Cu, Ni, Zn, ve Cd) çözeltileri ile karıştırılan katıdan elde edilen hesaplar Langmuir eşitliğine uyarlanmıştır. Cu, Ni, Zn ve Cd için sırasıyla etanol de 0,75-0,52-0,47 ve 0,38 mmol/g adsorpsiyon gözlenirken suda 0,44-0,32-0,27 ve 0,14 mmol/g adsorpsiyon gözlenmiştir. Sulu çözeltilerden katyon tutulması pH ≤ 3 de sıfırken, pH= 7 ve üzerindeki değerlerde adsorpsiyon artmıştır. Her iki çözücüde de maksimum tutulma kapasitesi $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$

> Cd aralığında gözlenmiştir. Her bir katyonun hem yük / yarıçap oranı hem de hidrasyon entalpisi arasında lineer olmayan bir ilişki gözlenmiştir.

Modifiye edilmiş silika jel su ve etanol numunelerinde var olan az miktardaki metal iyonlarının önderiştirilmesi için kullanılmıştır ve immobilize edilen yüzey bu dört metalin kolonda ayrımı için kullanılmıştır. Kolon çözünürlüğü, metal iyonlarını ayırmak için bu yüzeyin çözünürlüğü olarak tanımlanmış ve katyonlar için kolon çözünürlüğü belirlenmiştir. Bu değerler:

$$R_{s\ cd-zn} = 0,54 \quad R_{s\ zn-ni} = 0,28$$

$$R_{s\ cd-ni} = 0,64 \quad R_{s\ zn-co} = 1,26$$

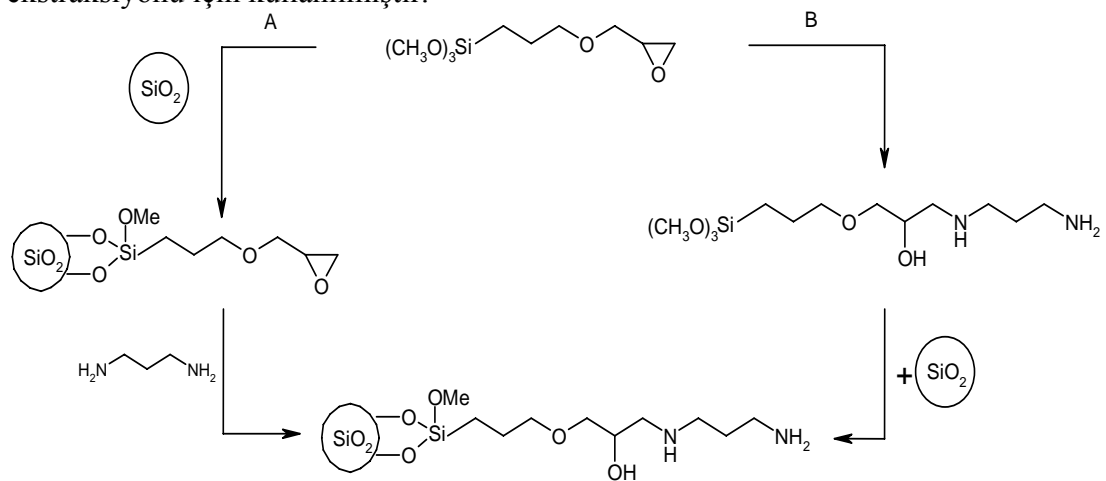
$$R_{s\ cd-cu} = 1,62 \quad R_{s\ ni-cu} = 0,68$$

Cestari ve Ark. (2001), silika jel yüzeyi üzerine etilendiamin ve dietilendiamin immobilize ederek, Hg, Co ve Cu'nun adsorpsiyon prosesini geliştirilen yeni bir dizaynla çalışmışlardır. 100 ve 200 mg silika jel miktarı 25 ve 50 °C sıcaklıklarda iki metal için çalışılmıştır. Bu çalışma bütün metaller için adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.. Adsorpsiyon bütün faktörleri içeren aynı ve karşıt etkiler tarafından önemli bir şekilde etkilenmiştir. Sonuçlar çalışılan metallerin her biri için bazı çözünme özelliklerine göre tartışılmıştır.

Mahmmoud ve Ark. (2004), yapmış oldukları çalışmada amin türevleri bağlanan dört silika jel fazını kimyasal immobilizasyon tekniği kullanarak hazırlamışlardır. Yüzey modifikasyonu kaplama değerleri termal desorpsiyon metoduyla 1,463–1,807 mmol/g elementel analiz sonuçlarındaki N ve C içerikleri 1,089–24,56 mmol/g olarak tayin edilmiştir. Amin türevlerinin immobilizasyonu ile ilişkili yüzey karakterizasyon sonuçları IR ve sekonder iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ile desteklenmiştir. Modifiye edilen silika jel fazının Cu (II) ile etkileşiminin yüzey aydınlatılması ve onların termal kararlılığını değerlendirmek için bir metot olan elektron etki kütle spektroskopisi tarafından aydınlatılmıştır.

Modifiye edilmiş silika jel fazı için karakterizasyon metodu olarak potansiyometrik titrasyon uygulanmıştır. İki ve üç değerlikli metal iyonlarını, modifiye edilmiş silika jel fazıyla birleştirirerek, seçicilik özelliklerini, dağılma katsayısını ve ayrılma faktörünü belirlemişlerdir. Bu değerlendirme sonuçlarından, diğer metal iyonlarıyla kıyaslanan Cd ve Pb için bağlanan bu dört fazın daha yüksek seçicilik gösterdiği bulunmuştur.

Sales ve Ark. (2002), heterojen yolla ürün oluşturmak için silika jel yüzeyine önce 3 glikodoksipropiltrimetoksisilan bağlamışlar daha sonra propan 1,3 diamin bağlamışlardır. Homojen yolla ürün oluşturmak için propan 1,3 diamin ve 3-glikodoksipropiltrimetoksisilan reaksiyona sokulup daha sonra silika jel yüzeyine bağlamışlardır. Her iki ürün elementel analiz, IR, yüzey alanı ve termogravimetriyle karakterize edilmiştir. Ligand konsantrasyonları silika'nın gramı başına SiHT (heterojen yol) için 0,80 mmol ve SiHM (homojen yol) için 1,53 mmol bulunmuştur. Heterojen yol immobilizasyon için daha kolay bir prosedürdür. Ama homojen yol, yüzey üzerindeki grupların daha yüksek bir yoğunlukla elde edilmesini sağladığı gözlenmiştir. Her iki yolla da oluşan ürün çözeltiden etkili bir yolla katyon ekstraksiyonu için kullanılmıştır.



Şekil 6.4. (A) Homojen proses ve (B) heterojen prosesi kullanarak epoksi ucuna propan 1,3 diamin molekülünün bağlanması

Jal ve Ark. (2001), karboksihidrazid fonksiyonel grubuna sahip organik ligandı silika jel yüzeyi üzerine immobilize etmişler ve ligand yüklü silika'nın metal bağlama kapasitesini araştırmışlardır. Fonksiyonel gruba sahip hidrazin, malonik ester, ve dibrombütan ile silika jel farklı ortamlarda bağlanmıştır. Modifiye edilen silika'nın yüzey alanı değeri belirlenmiştir. Yüzey alanındaki değişiklikler kimyasal modifikasyonlar ile silika'nın yapısal değişikliğe uğramasına bağlanmıştır.

K(I), Cr(III), Co(II) Ni(II) Cu(II), Hg(II) ve V(VI) metal iyonları çözeltisinin bir karışımı 1×10^{-3} M sulu çözeltideki ligand yüklü silika jel ile muamele edilmiştir. Ligand bağlı silika'nın metal ekstraksiyon kapasitesi ölçümü metal kompleksinin

multi elementel analizi ile yapılmıştır. Bunun için PIXE (proton induced X ray emisyon) tekniği kullanılmıştır.

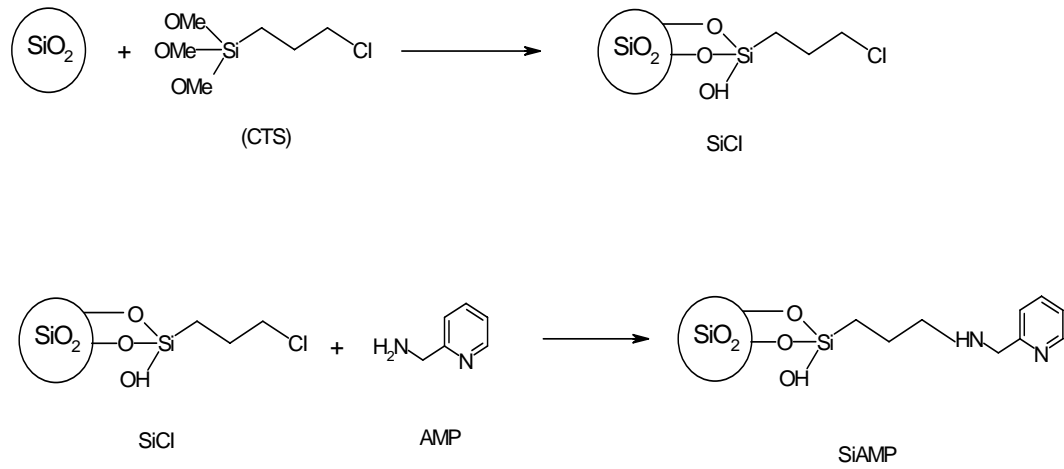
Shylesh ve Ark. (2004), silika jel üzerine propil tiyol gruplarının immobilizasyonunu 3- merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTS)'in çeşitli konsantrasyonlarını kullanarak araştırmışlardır. Fonksiyonlaştırılan silika'nın tiyol grubu ($\text{SiO}_2\text{-SH}$) oksitleme maddesi sulu H_2O_2 kullanarak sülfonik asit silika jel maddesine ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$)'a oksitlenmiştir. Fonksiyonlaştırılan katalizörlerin yüzey yapıları FTIR, TG-DTA yüzey alanı ölçümleri, XPS, ^{13}C CP MAS-NMR ve ^{29}Si MAS -NMR elementel analiz gibi karakterizasyon teknikleri tarafından analiz edilmiştir. ^{13}C CP MAS-NMR analizi disülfid türlerinin katalizör hazırlama koşulları altında oluşmadığı doğrulanmıştır. Sülfonik asit ile fonksiyonlaştırılan silika'nın katalitik aktivitesi asetik anhidrid ile anisolun asetillenmesinde ve etilen glikol ile etil asetoasetatin sıvı faz asetilizasyonunda kullanılmıştır. Katalizörlerin asetilizasyon reaksiyonunda aktif olacağı bulunmuştur

Etienne ve Ark.(2003), Aminopropil fonksiyonlaştırılan silika'nın çeşitli örnekleri, silika jel yüzeyi üzerine organosilan öncüsü APTES'i aşilayarak hazırlamışlardır. Maddelerin amin grup içeriği reaksiyon ortamında (toluen) APTES'in miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır. Karakterizasyon işleminde N_2 adsorpsiyon, XPS, IR cihazları kullanılmıştır. Sulu çözeltilerdeki reaktivite, asit baz titrasyonu, amin gruplarının protonlanması, Hg (II) türleriyle bu grupların kompleksleşmesi yoluyla belirlenmiştir. Sulu ortamdaki APTES'in kararlılığı çözünen Si veya amin içeren türlerin kantitatif analizi tarafından zamanın bir fonksiyonu olarak çeşitli pH'larda araştırılmıştır

Esteves ve Ark. (2005), silika'ya immobilize edilen hidrokisprimidin'in sulu çözeltilerden metal iyonu adsorplama özelliklerini araştırmışlardır. Hidrokisprimidin ile fonksiyonlaştırılan silika'nın (HOPY-PrN)-Si ligandını oluşturmasının özellikleri ve hazırlanması açıklanmıştır. Yeni ligand destek nötral ve asidik koşullarda güzel kararlılık ve başlıca Fe^{+3} ve Al^{+3} metal iyonları için yüksek ayırma kapasitesine sahiptir.

Sales ve Ark. (2003), silika jel üzerine 2-amino metil pridin molekülünün bağlanmasıyla yeni bir ligand molekülü oluşturmuşlardır. İlk basamakta silanizasyonu başlatıcı madde 3-kloropropil-trimetoksisilan (3-CPTS) destek ile

reaksiyona sokulmuştur. Sonra ligand molekülü AMP, 3-CPTS ile silanlanmış maddeye kovalent olarak bağlanmıştır. Ligand bağlanması silika'nın gramı başına 0,76 mmol dür. İmmobilizasyon reaksiyonu IR ve TGA tarafından doğrulanmıştır. Elde edilen madde sulu çözeltiden katyon adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Cu, Co, Ni, ve Zn gibi 2 değerlikli katyonlar için hesaplanan maksimum adsorpsiyon sırasıyla 0,84,0,67,0,40,ve 0,22 mmol/g dir. Katyon yüzey etkileşimlerinin hepsi tercih edilebilir entalpi ve entropi değerleri göstermiştir. Oluşturulan kompleksin termodinamik olarak kararlı olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 6.5. Silika jel üzerine 2-amino metil pridin molekülünün bağlanması (Sales ve Ark. (2003))

Lee ve ark. (2001), yapmış oldukları çalışmada sulu çözeltiden ağır metal iyonu uzaklaştırılmasında kullanmak için, bifonksiyonel poroz silikalari merkaptopropil ve aminopropil ligandları ile fonksiyonlaştırmışlardır. Dodekil amini bir şablon olarak ve TEOS(tetra etoksi silanı) bir silika jel başlatıcısı olarak kullanmışlardır. Adsorban organosilanların (3-APTS ve 3- MPTS) yüksek konsantrasyonları ve TEOS'un aralıklı veya aynı zamanda eklenmesi ile kokondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Adsorban özellikleri üzerine fonksiyonel grupların varlığının etkisi incelenmiştir. Adsorbanın sulu çözeltide Hg katyonları için yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Bois ve Ark.(2003), ağır metal adsorbanlarını, fonksiyonlaştırılan trialkoksisilan $RSi(OR^1)_3$ ve tetraetoksisilanın birleşik kondenzasyonu ile hazırlamışlardır. $(H_2N(CH_2)_3-)$, [amino-etilamino]propil- $(H_2N-(CH_2)_2-NH(CH_2)_3)$, (2-aminoetilamino)-etilamino]propil $(H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH(CH_2)_3-)$, ve

mercaptopropil ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-$) grupları dodekilamin kullanarak sentezlenmiştir. Bu maddeler toz XRD, azot gaz adsorpsiyonu, FTIR, Raman spektroskopisi ve TGA ile karakterize edilmiştir. Organosilikalar sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmışlardır. Amino-etilaminopropil- ve (2-aminoetilamino)etilamino]propil- fonksiyonları ile sentezlenen numuneler Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cr(VI) anyonu için yüksek tutma kapasitesi gösterir. Merkaptopropil ile sentezlenen madde Cd^{+2} için yüksek yükleme kapasitesine sahiptir.

Claudio ve Ark. (2001), silanlama aracı 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS) ve etilensülfid reaksiyonundan 2-(2-(3(Trimetoksisilil(propilamino)etiltiy)etantiyol ürününü elde etmişlerdir. Bu oluşan ürünü sol-jel prosesini kullanarak silikajele bağlamışlardır. Sentezlenen maddenin iki kükürt ve bir azot atomu içeren ligand özelliği taşımaktadır. Sulu çözeltilerden iki değerlikli katyonları adsorplama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece bütün katyonlar için kesikli metodu kullanarak benzer kemisorpsiyon izotermi elde edilmiştir ve hesap Langmuir eşitliğine uyarlanmıştır. Maksimum tutulma kapasitesi aralığı $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$ şeklinde bulunmuştur. Cu, Co, Ni için entalpi değerleri sırasıyla $-7,40 \pm 0,01$, $-1,50 \pm 0,10$ ve $-0,35 \pm 0,02 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak, gibbs serbest enerjisi değerleri $-25,8 \pm 0,1$, $-35,1 \pm 0,10$ ve $-30,8 \pm 0,1 \text{ kJmol}^{-1}$, Entropi değişimi ise 62 ± 1 , 42 ± 1 ve $100 \pm 1 \text{ j/mol K}$ olarak bulunmuş ve bütün termodinamik değerlerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir.

Sales ve Ark. (2003), yeni bir silanlama maddesi üretmek için homojen koşullar altında 3- glikodoksipropiltrimetoksisilan ile etilen diamini reaksiyona sokmuşlardır ve daha sonra elde edilen ürünü silika jel'e bağlamışlardır. Elementel analiz sonuçlarına göre azot içeriğini $1,59 \text{ mmol/g}$ olarak bulmuşlar ve elde edilen maddeyi çözeltilerden katyon ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesi Langmuir modeline uyarlanarak adsorpsiyon izotermi üzerinde Cu, Co, Zn, Ni için sırasıyla maximum $3,06$ - $2,91$ - $1,57$ - $1,24 \text{ mmol/g}$ değerleri elde edilmiştir.

Jong Sung Kim ve Ark. (2000), silika jel yüzeyini APTES ile modifiye ettikten sonra, yüzeye LIX-84 bileşimini immobilize etmişlerdir. Çok sayıda metal iyonu bulunan çözeltilerden Cu iyonunun seçici uzaklaştırılması için hazırlanan adsorbanın kapasitesini araştırmışlardır. Break-through eğrileri, endüstriyel

elektronik atık su numuneleri için olduğu kadar Cu, Cd, Ni, Co, Zn içeren bir çözelti içinde modifiye silika jel kullanılarak elde edilmiştir. Çoklu metal çözeltisi ve atık su için bakır adsorpsiyon kapasitesi bu çalışmada kullanılan koşullar altında sırasıyla 0,175 ve 0,198 mmol /g dır. Burada hazırlanan modifiye edilmiş silika'nın çok sayıda metal iyonu içeren sulu çözülden seçici bakır iyonu uzaklaştırmasında etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Chah ve Ark. (1999), silika'nın yüzey modifikasyonundan sonra, lıx-84, cyanex 272, alamin 336 maddelerini silika jel yüzeyine bağlamışlardır. Kararlılık testleri adsorbanların asidik koşullar altında kararlı olduğunu gösterir. Ağır metal iyonlarının adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunda ve sıyrılmasında kesikli proses çalışılmıştır. Adsorbanların üzerinde tutulan ağır metal iyonları 0,1 M'lık HCl ile sıyrılmıştır.

Jong sung kim ve Ark. (1999), silika jel yüzeyini APTES ile modifiye ettikten sonra, yüzeye lıx-84, bileşimini immobilize etmişlerdir. Silika'nın üç tipi ve silika jel tozu destek olarak kullanılmıştır. Bakır iyonunu uzaklaştırmak için hazırlanan adsorbanların kapasitelerini araştırmak için sürekli ve kesikli metotları kullanmışlardır. Farklı silika jel desteklerinin kıyası N içeriği, Cu adsorpsiyon hızı ve Cu adsorpsiyon kapasitesi yönünden yapılmıştır. Çalışmalar üç silika jel türü arasından en yüksek Cu iyonu uzaklaştırma kapasitesi gösteren silika jel türü (SB2-L) için gerçekleştirilmiştir. SB2-L'nin ekstraksiyon hızı pH=2-4 arasındaki çözelti pH aralığında arttığını ve kararlılık testleri SB2-L'nin asidik koşullar altında kararlı olduğunu göstermiştir. SB2-L'nin rejenarasyonu 0,1 M lık nitrik asit ile yapılmıştır ve yenilenme oranı %80-%90 arasında bulunmuştur. Breakthrough eğrisi SP-L silika jel tozu kullanılarak elde edilmiş ve SP-L için bakır yenileme oranı % 74 olarak tayin edilmiştir. Sonuçlar hazırlanan SP-L'nin sabit yatak reaktörü kullanarak sulu çözülden Cu iyonu ekstraksiyonunun mümkün olduğunu göstermiştir.

6.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, inorganik destek maddesi olan silika jel, diğer destek maddelerine olan üstünlüklerinden dolayı tercih edilmiştir. Silika jel yüzeyine organik maddelerin direk bağlanması zordur. Bu yüzden silika jel yüzeyine önce, 3 kloropropil-trimetoksi silan bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşumu amaçlanmıştır. Hazırlanan modifiye silika jel'in uç fonksiyonel grubuna (Cl), 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği uygun fonksiyonel grubundan (NH₂) kovalent yolla immobilize edilmiştir. Hazırlanan destek maddesinin, sulu çözeltilerde bulunan Cu⁺² metal iyonunun adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanılması amaçlanmıştır. Adsorban madde ve metal arasında gerçekleşecek olan adsorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon üzerine etki eden (Adsorban miktarı, pH, etkileşme süresi, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık) parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamiği incelenerek adsorpsiyon mekanizması izah edilmiştir.

7.MATERYAL VE METOT

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

İmmobilizasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

Silika jel 60 (0,063-0,2 mm) (Merck)

3-Kloropropil-trimetoksisilan (CPTS)(Cl(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃) (Merck)

Çözücüler: Etanol, kuru toluen, trietil amin (Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler :

Bakır(II) Nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O) (Merck)

Nitrik Asit (HNO₃) (Merck)

Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck)

Potasyum nitrat (KNO₃) (Merck)

Deneylerde kullanılan 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği Muğla Üniversitesi Kimya Bölümünde Yrd.Doç. Dr. Ramazan GÜP tarafından sentezlenmiştir.

7.2. Kullanılan Aletler

pH- Metre (Orion iyonmetre)

Analitik Terazî (0,0000 Hassasiyette) (Precisa)

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (Chiltern)

Vakumlu Etüv (Nüve)

Shaker (Sallayıcı) (Heidolph Unimax 2010)

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) (UNİCAM 930 model)

Infrared Spektroskopisi (IR) (Perkin ELMER)

Elementel analiz cihazı (LECO CHNS 932)

Sıcaklık çalışmalarında Grant marka devir daimli su banyosu kullanılmıştır

Ultra Saf Su Cihazı (Millipore)

7.3. Metot

4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği aktifleştirilen silika jel yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan (CPTS) ile yüzey modifikasyonundan sonra kovalent immobilizasyon metoduyla modifiye yüzeye bağlanmıştır.

Adsorban maddenin karakterizasyonu elementel analiz ve infrared aletleri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan adsorban ile Cu^{+2} çözeltisinin adsorpsiyon çalışmasında kesikli metot (batch system) kullanılmıştır. Kesikli metotta adsorban ve çözelti teması karıştırılarak sağlanmıştır. Denemelerde karıştırma hızı 200 rpm de sabit tutularak çözeltiler dengeye ulaşana kadar karıştırılmıştır.

Adsorban çözelti fazından süzme yoluyla ayrıldıktan sonra süzüntü belli bir hacme tamamlanarak, çözelti fazındaki metal konsantrasyonları AAS ile analiz edilmiştir. Adsorban Cu^{+2} iyonunun sulu çözeltisi ile değişik deney ortamlarında (adsorban miktarı, pH, temas süresi, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık) muamele edilmiş ve Cu^{+2} iyonunun tutulması için optimum parametreler tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermeleri ve termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyon hakkında bilgi edinilmiştir.

7.4 Adsorban Maddenin Hazırlanması

7.4.1. Silikajelin aktifleştirilmesi

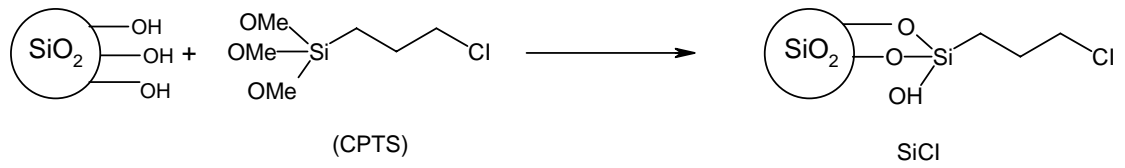
Ticari olarak temin edilen silika jel yüzeyi önce aktifleştirilmiştir. Silika jel yüzeyini aktifleştirme işlemi N_2 atmosferi altında 423 K'de (150 °C) 12 saat vakumlu etüvde bekletilerek yapılmıştır(Prado ve ark., 2001, Antonio ve ark., 2001, Mohamed ve ark., 2004, Sales ve ark., 2004).

Yüzey Alanı	(m^2/g)	480–540
Çapı	(mm)	0,063–0,2
Gözenek Hacmi	(cm^3/g)	0,74–0,84
Parçacık boyutu	(μm)	70–180

Tablo 7.1. Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri

7.4.2. Silika jel yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifikasyonu

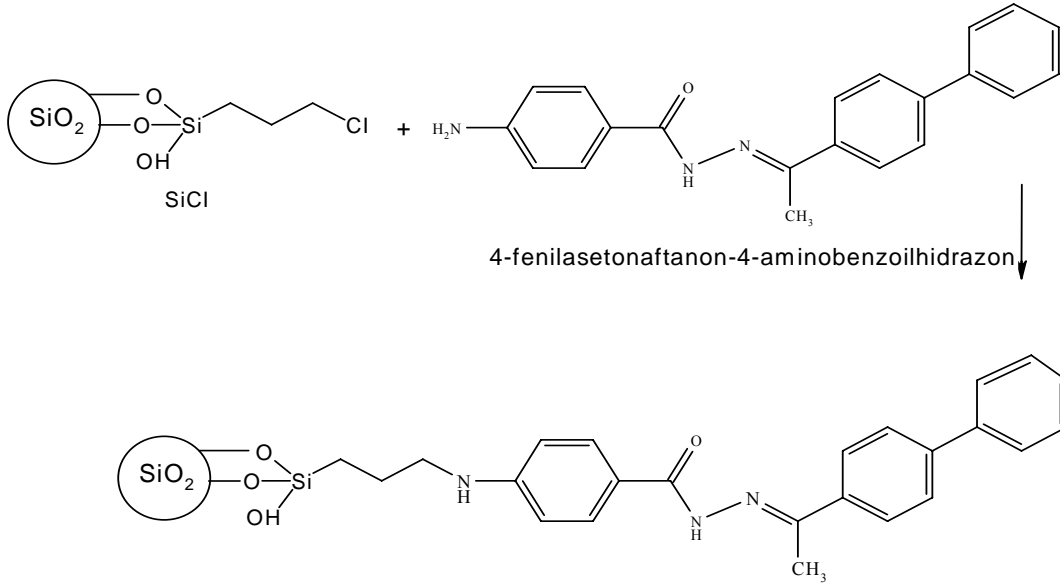
Aktifleştirilen silika jel'e (2 g) 100 mL kuru toluende 2 mL (10,6 mmol) 3-kloropropil- trimetoksisilan (CPTS) ilave edilmiş ve 72 saat geri soğutucu altında mekanik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen 3-kloropropil-trimetoksisilan modifiye edilmiş silika jel süzölmüştür. Ürün 200 mL toluen ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen modifiye silika jel SiCl olarak adlandırılmıştır (Sales ve ark., 2004).



Şekil 7.1. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu

7.4.3. Modifiye silikajel yüzeyine 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilizasyonu

4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon (1,97 mmol) alınarak SiCl (9,32 mmol) ile 100 cm^3 kuru toluende karıştırılmıştır. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra içerisine katalizör olarak 2 mL trietil amin ilave edilmiştir. 72 saat geri soğutucu altında karıştırılarak 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilmiştir. Elde edilen madde süzölüp toluen ve etanol ile 3 kez yıkanarak, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ de vakumlu etüvde 2 gün kurutulmuştur. Adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan adsorban madde bu yolla hazırlanmıştır.



Şekil 7.2. 3- Kloropropil-trimetoksisilan bağlı silikajele 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilizasyonu

7.4.4. Adsorbsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Metal stok çözeltileri 1×10^{-3} M'lık $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan ve 0,1 mol/L KNO_3 içinde hazırlanmıştır. Konsantrasyon çalışması için 200 mgL^{-1} $\text{Cu}(\text{II})$ çözeltisinden, 2, 4, 6, 8, 12, 20, 40 mgL^{-1} $\text{Cu}(\text{II})$ çözeltileri seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlanmıştır.

7.5. Adsorbsiyon Çalışmaları

7.5.1. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu denemelerde, değişen adsorban miktarının tutulan metal iyonu miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Denemelerde 10 mL $\text{Cu}(\text{II})$ metal iyonu çözeltisi ile değişen adsorban miktarları etkileştirilmiştir. Adsorpsiyonun sabit kaldığı adsorban miktarı tespit edilerek; temas süresi, pH, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin, adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Metal iyonu	Ana çöz. Kons (mol/L)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi
Cu(II)	$1,0 \times 10^{-4}$	5,0	0,005; 0,01; 0,015; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1	24 Saat

Tablo7.2. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

7.5.2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Bu çalışmada; farklı temas sürelerinde çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak, 0,05 g adsorbana 10 ar mL Cu(II) metal iyonu çözeltisi ilave edilmiştir.

Metal iyonu	Ana çöz. Kons (mol/L)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cu(II)	$1,0 \times 10^{-4}$	5,0	0,05	30; 60; 90; 120; 150; 180; 240; 300

Tablo 7.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

7.5.3. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak bu işlemde sadece çözelti pH'ları değiştirilmiştir. Metal çözeltisinin pH'sı 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle ayarlanmıştır. pH denemelerinde önemli olan iki kısıtlama vardır Bunlardan birincisi Cu(II) metal iyonunun hidroksiti halinde çöktüğü pH dır. Bu nedenle çözeltinin pH'sı Cu(OH)₂'in K_{çç} değerinden hesaplanan çökme pH ından daha düşük tutulmalıdır. Diğer bir kısıtlama ise adsorban maddenin çözündüğü pH nın altında çalışılmalıdır.

Metal iyonu	Ana çöz. Kons (mol/L)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi
Cu(II)	$1,0 \times 10^{-4}$	2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0	0,05	120 Dakika

Tablo7.4. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

7.5.4. Metal iyonu konsantrasyonunun değişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyonun sabit kaldığı adsorban miktarı sabit pH, etkileşim süresinde çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu değiştirilerek adsorpsiyon denge çalışması incelenmiştir. Bu denemelerin sonucunda Cu(II) iyonu için adsorpsiyon izotermi çıkarılarak metal iyonları tutulma mekanizması hakkında fikir edinilmiştir.

Metal iyonu	Ana çöz. Kons (mg/L)	Ana Çözelti pH'sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi
Cu(II)	2;4;6;8;12;20;40;	5,0	0,05	120 Dakika

Tablo7.5. Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

7.5.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklık deneyleri için 0,05 gram adsorbanlara 10 mL, Cu(II) metal iyonu çözeltisi ilave edildi. Devir daimli su banyosu kullanılarak 20,30,40,50 °C sıcaklıklarda denemeler yapıldı. Adsorban-metal çözeltisi karışımları süzülerek ayrıldı ve belli bir hacme tamamlanarak metal miktarları AAS ile tespit edildi.

Metal iyonu	Ana çöz. Kons (mol/L)	Ana Çözelti pH'sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi	Sıcaklık (°C)
Cu(II)	1×10^{-4}	5,0	0,05	120 Dakika	20;30;40;50

Tablo 7.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Silika jel yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan bileşiği ile modifikasyonu ve daha sonra bu yüzeye kimyasal yolla 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilizasyonu IR (Infrared spektroskopisi) ve elementel analiz cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu adsorban maddenin Cu(II) metalini adsorpsiyonuna ilişkin parametreler araştırılmış ve adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Bunun için adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorbana ait Cu(II) için adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, kullanılan adsorbana ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

8.1. Silika jel Yüzeyinin 3-CPTS İle Modifikasyonu ve 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon İmmobilizasyonu

8.1.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Aktifleştirilmiş silika jel, 3-kloropropil-trimetoksisilan bağlı silika jel (SiCl), ve 3 kloropropil-trimetoksisilan'a 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilmiş silika jel (SiCl-Schiff bazı) maddeleri için elementel analiz sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Bu sonuçlara göre aktifleştirilmiş silika jel C, N ihtiva etmemektedir. 3-kloropropil-trimetoksisilan bağlı silika jel (SiCl) için silika gramı başına, 2,01 mmol bağlanma gözlenmiştir. Bu değer aktifleştirilmiş silikaya 3-kloropropil-trimetoksisilan'ın bağlandığını doğrulamaktadır. 3 kloropropil-trimetoksisilan'a 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilmiş silika jel (SiCl- Schiff bazı) için bağlanma miktarı 1,50 mmol/g olarak bulunmuştur. SiCl maddesinde N bulunmaması ve karbon yüzdesinin artması SiCl üzerine immobilizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir

	%C	%H	%N	Mmol/g
SiO ₂	0	0,44	–	–
SiCl	7,27	1,13	–	2,01
SiCl- Schiff bazı	43,22	5,03	6,91	1,50

Tablo 8.1. Elementel analiz sonuçları

8.1.2. IR sonuçlarının değerlendirilmesi

Ticari silika jel de 3400 cm⁻¹'de yayvan bir pik gözlenir. Bu, yüzey üzerinde adsorplanan su moleküllerini gösterir. Bu pik silika jel aktifleştirme (150°C'de 10 saat ısıtılarak) işleminden sonra daha keskin bir hale gelmektedir. Bu bize fiziksel olarak bağlanan suyun büyük oranda uzaklaştırıldığını yüzeyde sadece kimyasal olarak kararlı –OH'lerin kaldığını göstermektedir.

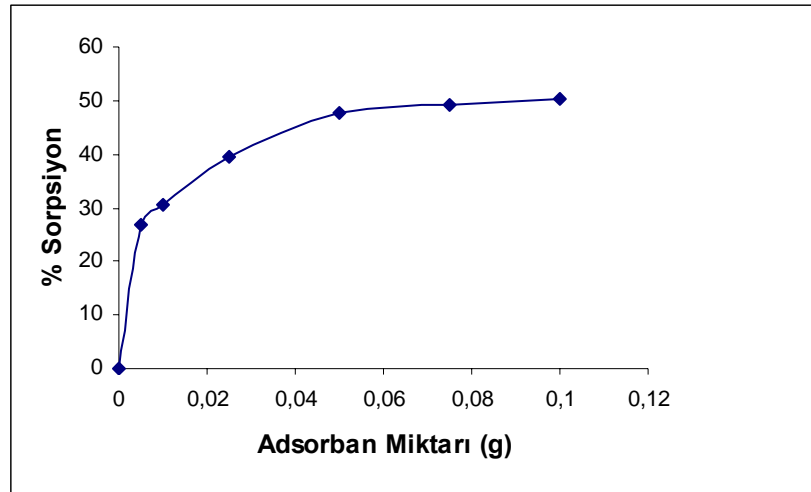
Aktivasyon işleminden sonra 3-kloropropil-trimetoksisilan bileşiği ile silika jel yüzeyi –Cl bağlı hale getirilmiştir. Bu işlem 800 cm⁻¹'de – Cl pikinin meydana gelmesi ve –OH piklerinin kaybolması ile IR analizinde de açıkça görülmektedir. -Cl grupları bulunduran silika jel 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiğindeki –NH₂ grubundan kovalent yolla bağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen tekli tabaka yapının IR analizinde 1103 cm⁻¹'de Si-O-Si bağları 1651 cm⁻¹'de C=O bağları, 3344 cm⁻¹'de N-H bağları görülmesi bize immobilizasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

8.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

8.2.1. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

Bu denemelerde adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan 1x 10⁻⁴ M Cu(II) metal çözeltisinden 10 mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 8.1. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve sabit bir

değere ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,05 gram adsorban miktarı 1×10^{-4} M metal çözeltisi için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 0,05 gram kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.



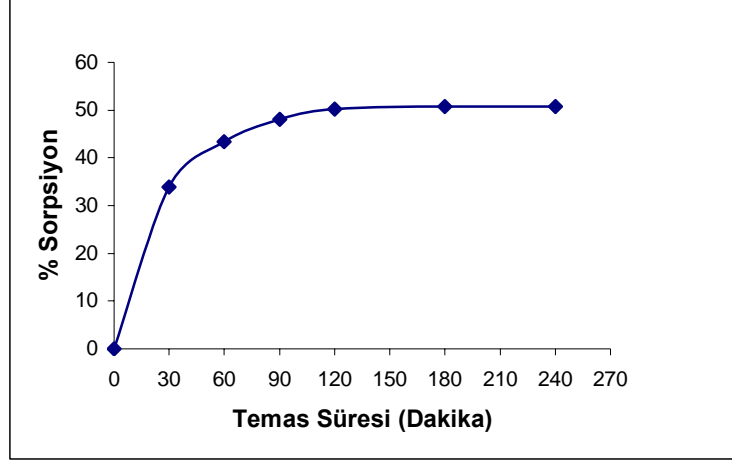
Şekil 8.1. Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

8.2.2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

Bu çalışmada Cu(II) metal iyonu için optimum tutulma süresinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. 1×10^{-4} M Cu(II) metal iyonu çözeltisi, 0,05 gram adsorbanlar üzerine ilave edilerek 5 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Şekil 8.2'de de görüldüğü gibi metal çözeltisinin adsorban ile etkileşme süresi arttıkça tutulan iyon miktarında artmakta ve belli bir değerden sonra temas süresi ne kadar artırılırsa artırılınsın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Deneylerimizde 120 dakikanın uygun bir etkileşme süresi olduğu görülmüştür.

Sistemin dengeye ulaşması için gerekli bir süre vardır. Sistem dengeye ulaşana kadar temas süresinin artmasıyla tutulan iyon miktarında artmakta, sistem dengeye ulaştıktan sonra tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır.

Temas süresinin artmasıyla tutulan iyon miktarının artması iyonların aktif bölgelere ulaşabilme ve tutunabilme ihtimalinde artmasındandır.



Şekil 8.2. Cu(II) metalinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

8.2.3. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilmiş silika jel adsorbanının sulu çözeltideki Cu(II) iyonu sorpsiyonu değişik pH'larda ölçülmüştür. pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH sı 2-7 arasında değiştirilmiştir. Adsorbanın metal tutma miktarının ortamın pH sından çok etkilendiği Şekil 8.3 de görülmektedir.

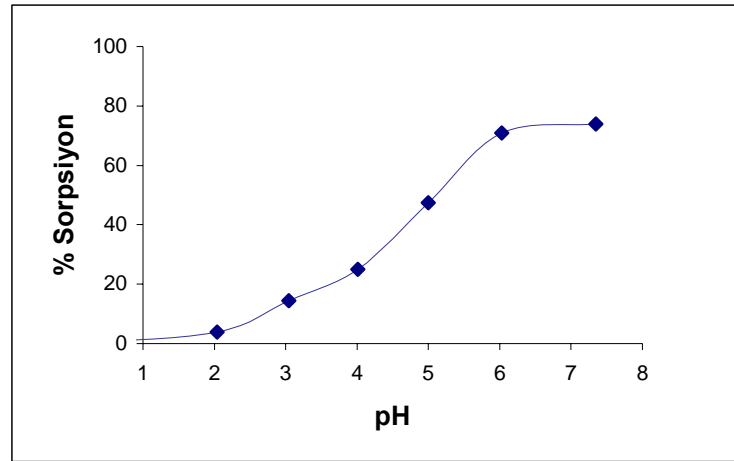
Düşük pH larda adsorbanın metal iyonlarını sorpsiyonu oldukça düşüktür. Bunun nedeni pH azaldıkça, ortamdaki H_3O^+ konsantrasyonu artar ve metal iyonları ile yarışmaya girer. Bunun yanı sıra düşük pH'larda hidrojen iyonlarının adsorbana tutunmalarına bağlı olarak, yüzeyin daha pozitif hale gelmesinin pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engellediği düşünülmektedir. pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. pH= 6 da sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır. Bu bize optimum çalışma pH'sı 6'da çalışılabileceğini göstermektedir

Daha yüksek pH larda çalışmanın iki türlü sakıncası vardır:

1. pH =6.5 da 1×10^{-4} M Cu(II) iyonları çözeltisi $Cu(OH)_2$ halinde çökmeye başlayacaktır.

2. Bazık ortamlarda silika jel asidik yapısından dolayı çözünmeye başlayacaktır. Mohamed ve ark., (1997), yapmış oldukları çalışmada amino grubu içeren silika jel yüzeyine formilsalisilik asit bileşenlerini immobilize etmişlerdir. Bu adsorbanı Fe(III) iyonunun seçici uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve diğer iyonların uzaklaştırılmasındaki etkinliğini Fe(III) iyonu ile kıyaslamışlardır. pH denemeleri 2-6 aralığında yapılmış ve Cu(II) iyonu için en fazla tutunma 5-6 pH değerlerinde gözlenmiştir.

Goswami ve ark., (2001), yapmış oldukları çalışmada 3-aminopropil trietoksisilan modifiye edilen silika jel'e resceptofenon immobilize etmişlerdir. Hazırlanan bu yeni ligandı metal iyonlarını ayırmak için kullanmışlardır. Cu(II) iyonlarının optimum pH sını 6-7,5 aralığında bulmuşlardır. Bazık ortamda çalışılmamasının nedenini silika jelin bu ortamada çözünmesi olarak açıklamışlardır.

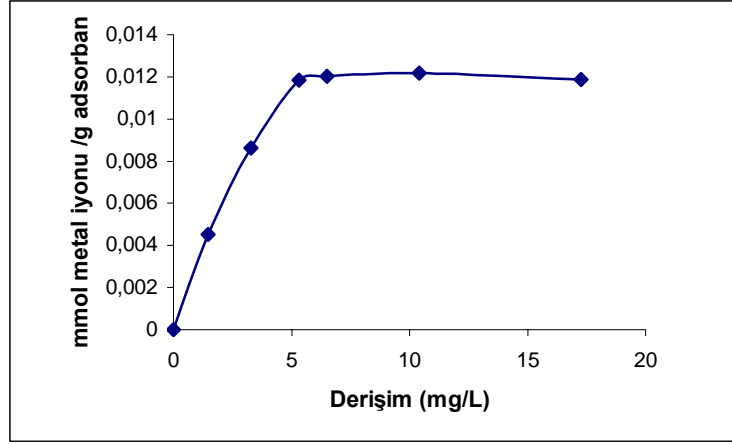


Şekil 8.3. Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

8.2.4. Metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak tutulma işleminin mekanizması hakkında fikir edinebilmek için ana çözeltilerin farklı konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler adsorban ile muamele edilerek, adsorban ve metal katyonu arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.4. de Cu(II) metalinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi görülmektedir. Konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığını ancak, belli bir konsantrasyondan sonra

adsorban maddenin metal tutma kapasitesi dolduğu için konsantrasyon artışının tutunmayı etkilemediği gözlenmektedir.

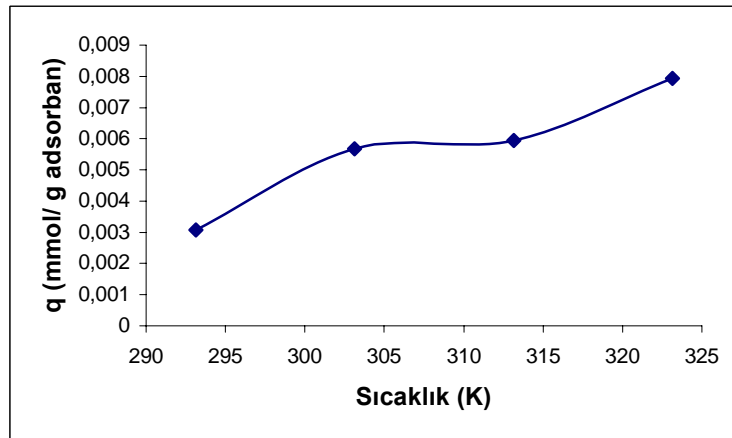


Şekil 8.4.Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

8.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

Burada dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50 °C) sıcaklığın Cu(II) metalinin adsorban üzerinde tutulmasına etkisi incelenmiştir.

Şekil 8.5 'te de görüldüğü gibi adsorban için Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 8.5.Cu (II) metalinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

8.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyon karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi çizilmiş ve Scatchard eğri analizi ile mekanizmanın doğruluğu irdelenerek bu suretle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izoterminden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler her adsorpsiyon izotermine ait bölümde ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon için geliştirilen D-R izoterminden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

8.3.1. Langmuir İzotermi

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b$$

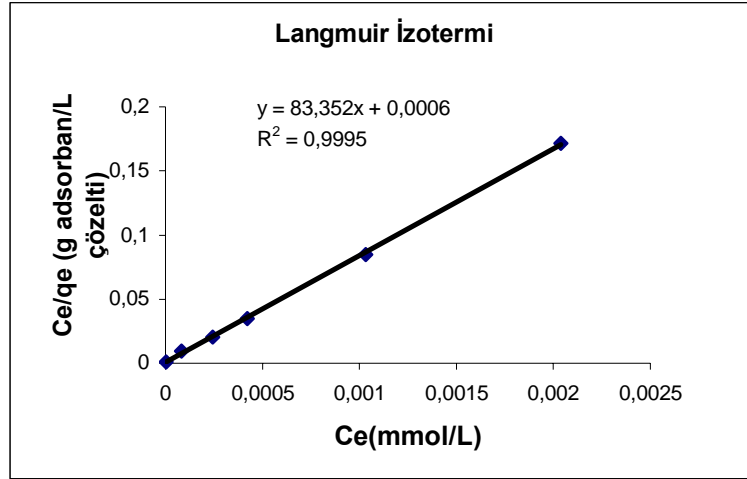
Denkleme;

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

C_e : Dengede, adsorplanmadan çözültide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol çözültide kalan bileşen / L çözülti)

Q_0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)



Şekil 8.6. Cu(II) için Langmuir İzotermi

b (L/mmol)	138888
Q ₀ (mmol Cu/g Adsorban)	0,012
R ²	0,9995

Tablo 8.2. Cu(II) için Langmuir sabitleri

Grafikten görüleceği gibi, Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağlamaktadır. Bu bize Cu(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, b değerinin oldukça büyük olması bize adsorplayıcının adsorplama yeteneğinin düşük konsantrasyon aralığında iyi olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının (b) oldukça büyük olduğu görülmektedir.

8.3.2. Freundlich İzotermi

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

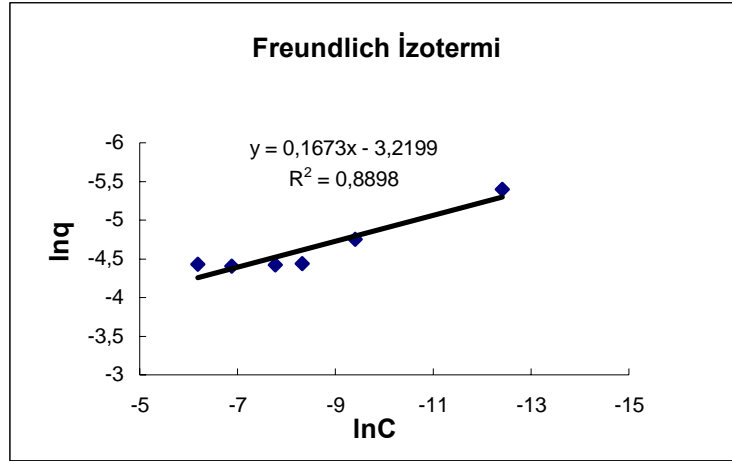
q: 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı

C: Adsorban ile dengede bulunan madde miktarı

k ve n: ampirik parametrelerdir.

Yukarıdaki formül $\ln q = \ln k + 1/n \ln C$ şeklinde de yazılabilir. Buna göre; $\ln q - \ln C$ grafiğinin eğimi $1/n$ değerine, $\ln q$ eksenini kesim noktası ise $\ln k$ değerine eşittir.

$\ln q - \ln C$ grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının Langmuir eşitliğine göre daha düşük olması Cu(II) iyonlarının Freundlich izotermine uygun bir sorpsiyon davranışı sergilemediğini gösterir. Aşağıda Cu(II) iyonları için Freundlich izoterminden elde edilen sabitler tablo halinde verilmiştir.



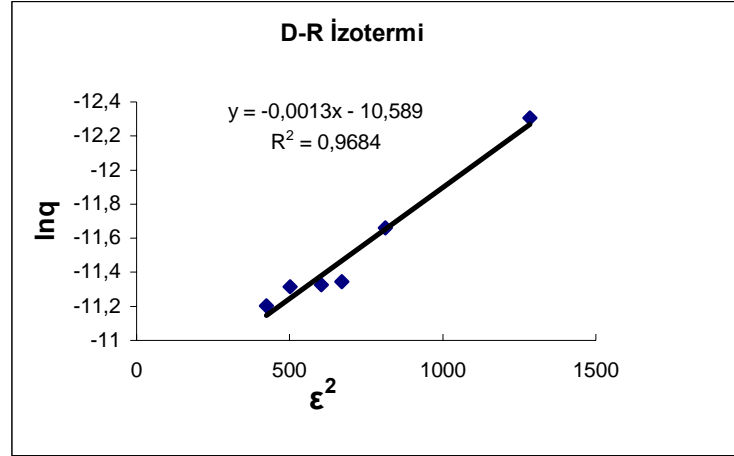
Şekil 8.7. Cu(II) için Freundlich İzotermi

k	0,0399
n	5.977
R^2	0.8898

Tablo 8.3. Cu(II) için Freundlich sabitleri

8.3.3. D-R (Dubinin –Radushkevich) izotermi

D-R izotermi eş boyutlu / tek tip gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermidir. Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermez. D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark.,2003; Kilislioğlu ve Bilgin, 2004). D-R izotermi ile ilgili detaylı bilgi teorik kısımda vermiştir. Bu bakımdan çalışılmış olan adsorbanlarda meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için D-R izotermi çizilmiştir. D-R izotermi $\ln Q$ ya karşı ε^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada ε Polanyi potansiyeline karşılık gelmektedir.



Şekil 8.8. Cu (II) için D-R İzotermi

$$\ln q = \ln q_m - k\epsilon^2$$

E (kJmol ⁻¹)	k (mol ² k ⁻¹ J ⁻²)	q _m (mmolg ⁻¹)
19.61161	0,0013	0.0252

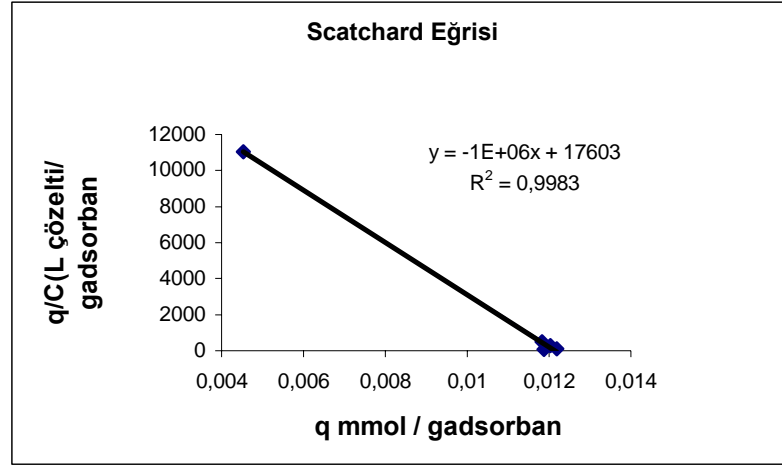
Tablo 8.4. Cu(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

Tablo 8.3.'de görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; 8 kJmol⁻¹'den daha düşük seviyelerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E değerinin 8-16 kJmol⁻¹ aralığı iyon değişim mekanizmasına (Mahramanlıoğlu, 2002). E değerinin 16 kJmol⁻¹'den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilen silika jel adsorbanının Cu iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

8.3.4. Scatchard eğrileri

Scatchard eğri analizleri, sorpsiyon işlemlerinin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. q/C-q grafiğinin doğrusallıktan sapması, sorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini gösterir. Yani;

sorpsiyon mekanizması çok tabakalı sorpsiyona yaklaşıır. Grafiğin doğrusal olması Langmuir izotermini destekler ve sorpsiyon mekanizması tek tabakalı sorpsiyona yaklaşıır (Özdere ve ark., 2003).



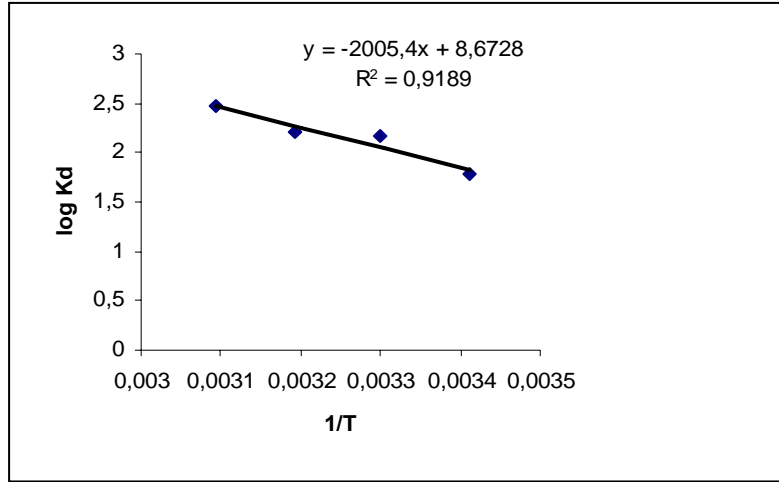
Şekil 8.9. Cu(II) için Scatchard eğri analizi

Cu(II) için Scatchard Eğri analizi yukarıda verilmiştir. Scatchard Eğrisinin doğrusal olması Cu(II) iyonlarının Langmuir İzotermine uyduğunu doğrulamaktadır.

8.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon immobilize edilmiş silikajel üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (20-50 °C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Bu amaca yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı ($\log K_D - \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) değerleri $1/T$ (K^{-1})'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen grafikten de anlaşılacağı gibi adsorbanlarda Cu(II), için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.



Şekil 8.10. Cu(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Metal	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (JK ⁻¹ .mol ⁻¹)	T (K)	ΔG^0 (kJmol ⁻¹)	Denklem	R ²
Cu	38,39	0,166	293	-10,28	y= -2005,4x+8,6728	0,9219
			303	-11,94		
			313	-13,60		
			323	-15,26		

Tablo 8.5. Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Tablo 8.5. te görüldüğü gibi ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri negatiftir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması Cu(II) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır Her ne kadar kemisorpsiyon ısı 20.9-418,4 kJmol⁻¹ (5,0-100 kcalmol⁻¹) arası olarak tanımlanıyorsa da genellikle 80-120 kJmol⁻¹ arasında değişir (Sağ ve ark.,2000). ΔH^0 değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Silika jel inorganik bir destek maddesi olarak pek çok avantajları bulunmasına rağmen seçiciliği çok az olan bir maddedir. Bu özellik onun adsorban olarak kullanımını kısıtlar. Silikajel'in çeşitli modifikasyon işlemleri ile seçiciliği artırılabilir. Moleküllerin yüzeylere modifikasyonu için kullanılan metotlar arasında en güvenilir olanı kovalent bağlanmadır. Silikajel yüzeyinde kimyasal modifikasyon için kullanılacak çok sayıda hidroksil grubu olması nedeni ile alkoksil silanlara ve kloro silanlara karşı oldukça duyarlı özellik göstermektedir. Bu silanları içeren bir çözelti silika yüzeyi ile temas ettirilirse Si-O-Si bağı oluşarak kendiliğinden toplanan tekli tabakalar meydana gelir. Bu tabakaların uç fonksiyonel grubu kullanılarak modifikasyon işlemi daha ileriye götürülebilir.

Bu amaçla silikajel yüzeyi önce 3-kloropropil trimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye kovalent yolla 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği immobilize edilmiştir. Böylece silikajel yüzeyinin seçiciliği azaltılmış ve yeni bir şelatlaştırıcı adsorban elde edilmiştir. Elde edilen adsorban maddenin kesikli metot yoluyla belirlenen özellikleri şunlardır:

1. Modifiye silika jel yüzeyinin gramı başına 1,50 mmol Schiff bazı immobilize edilmiştir.
2. Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 0,05 gram tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum adsorban miktarı olarak belirlenmiştir.
3. Adsorbanın metal tutması üzerine zamanın etkisi deneylerinde, temas süresi ile adsorpsiyonun belli bir süre arttığı daha sonra sabit bir değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Dengeye gelmesi 120 dakikada gerçekleşmiştir.
4. Adsorbanın Cu(II) metalini tutma kapasitesi %53 olarak gözlenmiştir. Ancak çözelti pH sı 6 ya ayarlanması durumunda sorpsiyonun % 73 e kadar arttığı görülmektedir.
5. Cu(II) iyonları Langmuir, izotermine uyan sorpsiyon davranışı sergilemiştir. Bu, Scatchard eğri analizi ile de doğrulanmıştır. D-R izoterminden, Cu(II)'nin ağırlıklı olarak kemisorpsiyon mekanizması tutulduğu

anlaşılmıştır. D-R izotermelerinden hesaplanan E değerleri Cu(II) için 19,61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

6. Adsorpsiyonun kemisorpsiyon olması adsorban üzeideki fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin bulunduğunu ve Cu(II) iyonlarının adsorban ile kompleks oluşturduğu kabul edilmektedir.
7. Hesaplanan termodinamik sabitlerden; adsorpsiyonla entropinin arttığını, adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ve ΔH^0 değerinin $38,36 \text{ kJmol}^{-1}$ olması kemisorpsiyon ısı aralığında olduğunu göstermektedir Ayrıca ΔG^0 değerlerinin negatif olması her sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.
8. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. Bu durum şu şekilde izah edilebilir : Metal iyonları sulu ortamlarda hidratlaşmış haldedirler. Metal iyonları adsorbanın yüzeyine adsorplandığında metal iyonlarına daha önce bağlı durumda olan su molekülleri serbest bırakılır ve çözelti içerisine dağılır. Dolayısıyla bu durum entropide artışa neden olur (Kilislioğlu ve ark.,2003). Ayrıca adsorban yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu öncesi adsorplanmış bulunan su molekülleri, metal iyonunun adsorpsiyonunu takiben daha büyük bir geçiş enerjisine sahip şekilde çözeltiliye karışır. Bu durumda yine entropi artışına sebep olur (Jain ve ark., 2002).

10.KAYNAKLAR

1. Esteves. A., Cachudo. A, Silvia Chaves and M. Amélia Santos “*New silica-immobilized hydroxypyrimidinone as sorbent of hard metal ions from aqueous fluids*” *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 99,(2005), Pages 1762-1768
2. Alexandre G. S. Prado and Claudio Airoidi “*Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*” *Analytica Chimica Acta*, 432, (2001), 201-211
3. Alexandre G. S. Prado and Claudio Airoidi, “*The Pesticide 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) Immobilized on Silica Gel Surface*” *Journal of Colloid and Interface Science*, 236, (2001), 161-165
4. Allara, D.L. and Nuzzo, R.G., “*Spontaneously Organized MolecularAssemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination ofEquilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on anOxidzed Aluminum Surface*” *Langmuir*, 1985. 1: p. 52-66.
5. Antonio R. Cestari, Eunice F. S. Vieira, Alisson J. P. Nascimento, Flávia J. R. de Oliveira, Roy E. Bruns and Claudio Airoidi “*New Factorial Designs to Evaluate Chemisorption of Divalent Metals on Aminated Silicas*” *Journal of Colloid and Interface Science*,241,(2001),45-51
6. Anupama Goswami and Ajai K. Singh, “*Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination*” *Analytica Chimica Acta*, 454,(2002), 229-240
7. Arakaki, L.N.H. Nunes, L.M. Simoni, J.A. Airoidi, C. J. *Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 46.
8. Arakaki, L.N.H., Airoidi, C. *Quim. Nova* 22 (1999) 246.

9. Atkins, P. W., Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
10. Bader, B. A., 1975. "*Heterocyclic organic pigments for plastics*". Chem. Abst. **(83)**.1810869
11. Bailey, E.S., Olin,T.J., Bricka,R.M., Adrian,D.D., 1999. "*A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals*", Wat. Res. 33(11) 2469.
12. Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.-T., Evall, J., Whitesides, G.M.,and Nuzzo, R.G., *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold*. J. Am. Chem.Soc., 1989. 111: p. 321-335
13. Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.
14. Berthod, A., J. Of Chromotography, 549, 1 (1991).
15. Boehm,H.P.,Adv.Catal.,16,179 (1966a)
16. Buszewski, B. Jezierska, M. Welniak, M., Berek, D., J. High Resolut.Chromatogr. 21 (1998) 267.
17. Ceyhan, Ö., Baybaş, *Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite*, D., Turk J Chem, 25 (2001), 193-200, © TÜBİTAK
18. Claudio Airoidi and Luiza N. H. Arakaki "*Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions*" Polyhedron, Volume 20, Issues 9-10, 30 April 2001, Pages 929-936
19. Cooney, O. D., 1999, "*Adsorption Design for Wastewater Treatment*",Lewis Publishers, 39-50, Washington,DC. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes, Process Biochem., 34, 451.
20. Cooper, C., Lin, YS., Gonzalez, M "*Synthesis and Characterization of LIX-84Non-Covalently Bound Silica Sorbents for Metal Ion Recovery*", Ind. Eng. Chem.Res.2003,42,1253-1260
21. Csaszor, I., Marvay, I. and Hrczeg, O. 1987. '*Study of 5-nitro-2-furaldehyde derivatives*', II, Chem. Abst. 107: 7153 P

22. Deorkar, N.V., Tavlarides L.L. 1996. "A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead" *Hydrometallurgy* 46 (1997) 121 – 135
23. Flynn, N.T., Tran, T.N.T., Cima, M.J., and Langer, R., Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media. *Langmuir*, 2003. 19: p. 10909-10915.
24. Gawalt, E.S., Lu, G., Bernasek, S.L., and Schwartz, J., Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, 1999. 15: p. 8929-8933.
25. Göde, F., 2002, "Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve Atık sulara uygulanması" Doktora tezi, S.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, Konya
26. Gündüz. T., Kılıç, E., 1986, " Titration in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent. *Analyst*, (III)", 949
27. Gündüz. T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., 1989. "Titration in non-aqueous media. Part XVII. Potentiometric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituents on basicity of azomthine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent. *Analyst*", (114), 475
28. Jääskeläinen, E., Paatero E. and B. Nyman "Adsorption of hydroxyoxime-based extractants on silica and mica particles in copper extraction processes" *Hydrometallurgy*, 49, 1998, 151-166
29. Jain C.K., Sharma, K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon : Adsorption Models and Kinetics, *Water Air and Soil Pollution*, 137, 1.
30. Jal, P. K., R. K. Dutta, M. Sudarshan, A. Saha, S. N. Bhattacharyya, S. N. Chintalapudi and B. K. Mishra "Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis" *Talanta*, Volume 55, Issue 2, 30 August 2001, Pages 233-240
31. Jose A. A. Sales , Flavia P. Faria , Alexandre G. S. Prado and Claudio Airoidi "Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel

- surface and its ability in chelating cations” *Polyhedron, Volume 23, 2004, Pages 719-725*
32. José A. A. Sales and Claudio Airoidi Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel – thermodynamics of cation–nitrogen interaction at solid/liquid interface *Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 330, Issues 1-3, 15 November 2003, Pages 142-149*
 33. Jose A. A. Sales, Alexandre G. S. Prado and Claudio Airoidi “The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes” *Polyhedron, 21,(2002), 2647-2651*
 34. Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990. “Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals”, *Talanta, 37(S), 491.*
 35. Kazantsev, E.A., Remez, V.P. *Khim. Technol. Vody 17 (1995) 50*
 36. Kilislioğlu, A., Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin, *Applied Radiation and Isotopes 50,155.*
 37. Kumar, A., Rao, N.N., Kaul, S.N., 2000. “Alkali-Treated Straw Xanthate as Low Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal-Preparation, Characterization and Application”,
 38. L.A. de Melo Gomes, P. de Magalhães Padilha, J.C. Moreira, N.L.D.Filho, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc. 9 (1998) 494.*
 39. Laurence Bois, Anne Bonhommé, Annie Ribes, Bernadette Pais, Guy Raffin and Franck Tessier “Functionalized silica for heavy metal ions adsorption” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 221, 2003, 221-230*
 40. Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth, *J. Fluorine Chem., 115,41.*
 41. Marc, H. F. 1980. ‘Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology’

42. Mathieu Etienne and Alain Walcarius Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium • ARTICLE *Talanta*, Volume 59, (2003), Pages 1173-1188
43. Mingji Wang, Kenneth M. Liechti, Qi Wang, and J. M. White “Self-Assembled Silane Monolayers: Fabrication with Nanoscale Uniformity” *Langmuir*, 21, 1848 -1857, 2005
44. Mohamed E. Mahmoud ~, Ezzat M. Soliman b., 1996 Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III) *Talanta* 44 (1997) 15-22
45. Mohamed E. Mahmoud, Mohyi M. El-Essawi, Sherif A. Kholeif and Eiman M. I. Fathalla”Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives” *Analytica Chimica Acta*, 525,(2004), 123-132 Mohamed E. Mahmoud, Mohyi M. El-Essawi, Sherif A. Kholeif and Eiman M. I. Fathalla
46. Mohamed E. Mahmoud*, Mohammed S.M. Al Sadi.,2001 Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin *Analytica Chimica Acta* 450 (2001) 239–246
47. Mortimer, R.G.,2004. *Fizikokimya cilt II.*, Palme Yayıncılık, Ankara.
48. Mottola, H.A. Steimetz, J.R., in: *Chemically Modified Surfaces* Elsevier, New York, 1992.
49. Özdere, G. G. Kurt, B. Mercimek, A. Ayar, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 223 (2003) 287-293.
50. Pekin, B., 1996, “*Fizikokimya 2*”, Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul
51. Pereira, M.G., and Arruda, M.A.Z., 2003. “Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques”, *Microchim. Acta*, 141, 115. *Bioresource Technology*, 71, 133.
52. Prado, A.G.S., Airoidi, . C ,*Anal. Chem. Acta* 432 (2001) 201.

53. Pyell, U., Stork, G. Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 281.
54. Rothkopf, H. W. and Woecherle, D. 1978. ‘‘Azomethine metal-komplex pigments’’. Chem Abst (88) 84852
55. Sağ, Y., Kutsal, T., 2000. Determination of the Biosorption heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea Remigera* and *Rhizopus arrhizus*, Biochemical Engineering Journal,6,145,
56. Santos, M.R.M.C., Airoidi, C J. Colloid Interface Sci. 183 (1996)
57. Schreiber, F., Structure and growth of self-assembling monolayers. Prog.Surf. Sci., 2000. 65(5-8): p. 151-256.
58. Sharma, R.K., 2001. Design, Synthesis and Application of Chelating polymers for Separation and Determination of Trace Toxic Metal Ions. A Green Analytical Method, Pure Appl. Chem., 73(1), 181.
59. Shtokalo, M.I.,Kostenko, E.E. I.Z. Zhuk, Zh. Anal. Khim. 46 (1991)1093.
60. Shylesh , S. Sahida Sharma , S. P. Mirajkar and A. P. Singh ‘‘Silica functionalised sulphonic acid groups: synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions’’*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212,2004,219-228
61. Singh, T.S., Pant, K.K., 2004. Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, Sepn. and Purif. Technol., 36(2), 139
62. Soliman, E.M. Mohmoud, M.E. Ahmed, . S.A Talanta 54 (2001) 243.
63. Studzinskii. O. P., Polyakov, Y. N. and Ponomerava, R. P. 1984. ‘‘Use of polyazomethines for the fotostabilization of cellulose triacetate’’. Chem. Abst. 112 626u.
64. Sukhan, V.V., Zaporozhets, O.,ALipkovskaya, N.A., Pogasii, L.B., Chuiko, A.A. Zh. Anal. Khim. 40 (1994) 700.
65. Sul’din, A. V., Zalesov, v.s. and Sribnaya, L. L., 1976. ‘‘Biological activity of some complexes of nitro compounds’’. Chem. Abst. (88) 131040
66. Ulman, A., An Introduction to Ultrathin Organic Films. 1991, Boston, MA: Academic Press.

67. Ulman, A., Wetting studies of molecularly engineered surfaces. *Thin Solid Films*, 1996. 273(1-2): p. 48-53.
68. Unger, K.K., "Packing and Stationary Phases in Chromatographic Techniques", Marcel Dekker, New York, 1990.
69. Ünlü, N., bazı toksik metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonlarının optimizasyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi 2004
70. Yasuhiro shiraishi, Go Nishimura, Takayuki Hirai and Isao komasawa Separation of Transition Metals Using Inorganic Adsorbents Modified with Chelating Ligands, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 5065-5070
71. Zaporohets, O.A., Gover, O.M., Sukhan, V.V *Russ. Chem. Rev.* 66

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Tekirdağ da doğan İmren HATAY, ilk ve orta öğrenimini Tekirdağ da tamamlamış ve 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazanmıştır. 2003 yılında lisans öğrenimini tamamlamış ve aynı yıl S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır.