

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

FONKSİYONEL GRUPLAR BAĞLANMIŞ SPOROPOLLENİNİN  
LİGAND ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ahmet AYAR


Bu tez, 17. 02. 1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

İmza  
Prof. Dr. Salih YILDIZ  
(Danışman)

İmza  
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ  
(Üye)

İmza  
Doç. Dr. Tefrik ATALAY  
(Üye)

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



**FONKSİYONEL GRUPLAR BAĞLANMIŞ  
SPOROPOLLENİNİN LİGAND  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Ahmet AYAR  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
1997**

## ÖZET

Doktora Tezi

### FONKSİYONEL GRUPLAR BAĞLANMIŞ SPOROPOLLENİNİN LİGAND ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Ahmet AYAR

Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Salih YILDIZ

1997, Sayfa: 60

Jüri:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Doç. Dr. Tevfik ATALAY

Çalışmalar, ligand değiştirici sporopollenin kullanarak nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu üzerine yürütülmüştür. Ligand değiştirici reçine üzerinde nükleik asit bazları ve nükleosidlerin adsorpsiyonu kolon metodu kullanılarak yapılmıştır. Deneyler,  $25 \pm 1$  °C de sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sulu çözeltilerden nükleik asit bazları ve nükleosidlerin reçineye adsorplanmalarına ilişkin izotermeler incelenmiştir. Ligand konsantrasyonları 0.0125-0.2 mmol/L olarak seçilmiştir. Sürekli sistemde ligand değiştirme işlemi kolon metodu ile çalışılmıştır. Adenin, adenzin, urasil ve üridin için reçinenin ligand değiştirme kapasitesi sırasıyla 0.01175, 0.00155, 0.00220, ve 0.00142 mmol/g reçine olarak tespit edilmiştir. Adenin, adenzin, urasil ve üridinin şelat reçine üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin ligand bağlanma sabitleri ve korelasyon katsayıları Freundlich ve Langmuir eğrilerinden hesaplanmıştır. Ligand bağlanma sabitleri aşağıdaki sıraya göre artmıştır. urasil < üridin < adenzin < adenin. Her bir ligandın ligand değiştirici ile adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermeleri ile izah edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ligand-değiştirme; Adsorpsiyon; Breakthrough tekniği; Sporopollenin; Nükleik asit bazları; Nükleosidler

## ABSTRACT

P.h.D. Thesis

### INVESTIGATION OF LIGAND ADSORPTION OF FUNCTIONALIZED SPOROPOLLENIN

Ahmet AYAR

Selçuk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Salih YILDIZ

1997, Page: 60

Jury:

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ

Doç. Dr. Tevfik ATALAY

Studies have been conducted on the adsorption of nucleic acid bases and nucleosides from aqueous solutions on ligand exchanger sporopollenin as a function of pH and temperature. A mini-column apparatus was used to study adsorption of nucleic acid bases and nucleosides onto ligand exchanger resin. The experiments were conducted in a constant temperature at  $25 \pm 1$  °C. The adsorption isotherms of nucleic acid bases and nucleosides from aqueous solution onto the resin were investigated. The ligand concentration was chosen to be 0.0125-0.2 mmol/L. The performance of the ligand exchanger in continuous operation was studied by conducting column runs. The breakthrough capacities of resin for adenine, adenosine, uracil and uridine were 0.01175, 0.00155, 0.00220, and 0.00142 mmol/g dry resin, respectively. Ligand sorption constants and correlation coefficients for the adenine, adenosine, uracil and uridine on the chelating resin were calculated from Langmuir as well as Freundlich plots. The sorption binding constant of the ligands increased in the following sequences: uracil < uridine < adenosine < adenine. The adsorption of each ligand by ligand exchanger could be described by the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms.

**Key Words.** Ligand-exchange; Adsorption; Breakthrough technique; Sporopollenin; Nucleic acid bases; Nucleosides

## ÖNSÖZ

Adsorpsiyon üzerine bugüne kadar birçok çalışma yapılmış olup, son yıllarda da bu konu üzerine yapılan çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Yapılan çalışmaların amacı, istenilmeyen bazı maddelerin giderilmesi için tabii maddelerin adsorban olarak kullanılması ya da bir adsorbanın hangi tür maddeleri adsorpladığının araştırılması yönünde olabilmektedir.

Adsorpsiyonun iki önemli uygulama alanı vardır. Bunlardan birisi kromatografik analiz, diğeri ise katalizdir. Kromatografik analizde başarı sağlanabilmesi için kromatografi kolonunda kullanılan kolon dolgu maddesi adı verilen adsorbanın iyi seçilmesi çok önemlidir. Burada amaç belirli bir maddenin saflaştırılması ya da ayrılması ise, bu maddeyi iyi adsorbe edebilecek bir adsorbanın seçilmesi gerekir. Eğer amacımız belirli bir maddenin adsorban olarak kullanılması ise, bu defa yapılacak en önemli araştırma bu adsorbanın hangi fizikokimyasal parametreler içerisinde en uygun adsorpsiyonu yaptığının tespit edilmesidir. Bu yönde bir çalışma yapılacak ise, adsorban uygun bir biçimde modifiye edilmeli ve en uygun parametreler tespit edilmelidir. Aynı şekilde adsorban üzerinde en uygun adsorpsiyonun sağlandığı şartların belirlenmesi o adsorbanı ilgilendiren bir kataliz işlemine de büyük yararlar sağlayacaktır. Katalizli prosesde iyi sonuç alınabilmesi için, kullanılan katalizörün reaktifleri iyi adsorbe etmesi ve ürüne dönüşen maddeyi ise kolayca yüzeyden desorbe etmesi gereklidir. Bu sebeple adsorbanların fizikokimyasal bazı özelliklerinin tespit edilmesi gerek kromatografik uygulamalarda, gerekse katalizli proseslerde büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada tabii bir polimer olan *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen sporopollenin, ligand değiştirici olarak modifiye edilmiş olup, biyokimyasal bakımdan önemli sayılan nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin adsorbanmasında adsorban olarak kullanılmıştır. En uygun adsorpsiyonun olabileceği parametrelerin tespiti amacıyla fizikokimyasal parametreler kullanılarak incelemeler yapılmış olup, sporopolleninin ligand değiştirme özellikleri tespit edilmiştir.

Bu çalışma, S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Salih YILDIZ danışmanlığında tamamlanarak, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Çalışmalarım süresince karşılaştığım problemlerin çözümünde yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Salih YILDIZ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümünün diğer elemanlarına ve Kimya Bölümü Malzeme Deposu görevlilerine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Sporopollenin .....	8
1.2. Sporopolleninin Elde Edilmesi .....	9
1.3. Ligand Değişirme.....	10
1.4. Sporopolleninin Ligand Değişirici Olarak Uygunluğu .....	12
1.5. Adsorpsiyon.....	13
1.5.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	14
1.5.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu .....	16
1.5.2.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon .....	19
1.5.2.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon .....	20
1.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	22
1.5.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları.....	22
1.5.4.1. Kromatografik Analiz.....	23
1.5.4.2. Elektrolitlerin Adsorpsiyonu .....	24
1.5.4.3. Kataliz.....	25
1.6. Adsorbe Edilen Maddeler ve Özellikleri .....	27
1.6.1. Nükleik Asit Bazları ve Nükleosidler .....	27
1.7. Çalışmanın Amacı .....	30
<b>2. MATERYAL ve METOD</b> .....	<b>31</b>
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	31
2.2. Kullanılan Aletler .....	31
2.3. Metod .....	31
<b>3. DENEYSEL BÖLÜM</b> .....	<b>33</b>
3.1. Sporopollenine Fonksiyonlu Grupların Bağlanması .....	33
3.2. Ligand Değişirici Sporopollenin .....	34
3.3. Ligand Değişirici Kolonunun Hazırlanması.....	35
3.4. Ligand Değişirme ve Elüsyon İşlemleri.....	35
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	<b>37</b>
4.1. Co(II)-KMDAE-sporopollenin'in Ligand Adsorpsiyonu.....	37
4.2. Ligand Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....	44
4.3. Ligand Adsorpsiyonu Üzerine pH'ın Etkisi.....	47
4.4. Ligand Adsorpsiyon Kinetiği .....	48
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>60</b>

## 1. GİRİŞ

Adsorpsiyon üzerine birçok araştırma yapılmış ve günümüzde de bu alanda yapılan çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. İstenilmeyen renk ve kokuların giderilmesinde, saflaştırma işlemlerinde ve bazı karışımların ayrılmasında adsorpsiyon tekniğinden büyük ölçüde yararlanılır. Adsorpsiyonun en önemli uygulama alanlarından biri kromatografik analiz diğeri de katalizdir.

Adsorpsiyon üzerine yapılan çalışmalar incelenecek olursa, bazılarında bilinen bir adsorbanın çeşitli maddeleri adsorplama özelliklerinin araştırılması, bazılarında ise seçilen bir maddeyi adsorplayacak adsorbanların sentezlenmesi ya da aktive edilmesi amaçlanmaktadır. Bir çözeltiden bir maddenin kazanılması yönünde çalışmalar yapıldığı gibi kimi hallerde de zararlı etkileri nedeniyle bazı maddelerin çözeltiden giderilmesi yönünde de çalışmalar yapılmıştır.

Seçilen bir adsorbanın, hangi çeşit madde adsorbe edebileceği daha evvelden bilinirse, bunun bir çok yararlı uygulamaları olabilir. Örneğin, istenilmeyen boya veya bir kokunun uzaklaştırılması, bazı karışımların ayrılması ve çeşitli saflaştırma işlemleri için adsorpsiyon tekniğinden geniş ölçüde faydalanılır.

Adsorpsiyonun diğeri önemli bir uygulama alanı da katalizörlerdir. Birçok kimyasal reaksiyonun hızı, katı kolloidal maddelerin katılmasıyla artar. Örneğin, gayet ince toz edilmiş haldeki nikel metali, sıvı yağların katı yağlara çevrildiği hidrojenasyon işleminde kullanılır. Diğeri taraftan, kolloid sel platin, sülfürik asit üretiminde kükürt dioksidin, kükürt triokside yükseltgenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır. Böyle bir reaksiyonda, reaksiyona giren maddelerden en az biri katalizör yüzeyinde adsorbe olur. Daha sonra ürünün meydana gelmesiyle katalizör serbest hale geçer ve katalizör yüzeyi tekrar kullanılabilir hale gelir. Burada adsorbe olan reaktan ile katalizör olarak kullanılan kolloid madde arasındaki çekim kuvvetlerinin, reaktanı bir çeşit aktive ettiği düşünülmektedir [1].

Teknoloji insan hayatına şüphesiz büyük yararlar sağlamaktadır. Ancak teknolojiyi kullanırken gereken dikkat gösterilmediği takdirde insan ve çevre sağlığı

açısından çok tehlikeli sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu sonuçlarla mücadele etmek için yine teknolojiden yararlanılır. Gelişmekte olan ülkelerde teknolojinin kontrolsüz kullanımı sonucu ortaya çıkan en büyük problemlerden biri belki de en önemlisi endüstriyel atık suların oluşturduğu kirliliktir.

Atık sulardaki zehirli aminlerin giderilmesi için literatürde birkaç metod tanıtılmıştır. Bunlar, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon; aktif çamur ile biyoundirgeme; ozonlama; dializ; makroredikular polimerik sorbentler üzerinde adsorpsiyon; karaturp, peroksidad ve hidrojen peroksit ile enzimatik giderme; formaldehit ile muamele ve  $\gamma$ -radyasyonu ile radyolojik bozundurma gibi metodlardır [2]. Aktif karbon prosesi, aminlerin giderilmesinde etkili ise de sıcaklığa bağlı olarak 150 °C nin üzerinde rejenerasyon zorlukları gösterir ve kısmen adsorban salınır [3]. Aktif çamur ile bakteriyel indirgeme prosesi, büyük çaplı atık su çalışmaları için en ucuz metod olmasına karşılık çok yavaş olması gibi bir dezavantaja sahiptir. Örneğin, anilin için konsantrasyonun 70.7 den 29.2 mL/L ye düşürülebilmesi için 24 güne ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir [4].

Mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri bünyelerine alma özelliklerinden yararlanılarak atık sularda bulunan Ni(II) iyonlarının yeşil alglerden *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonunda ortam şartlarının etkisi incelenmiştir. 15-50 °C arasında yapılan deneylerde sıcaklığın 25 °C ye yükseltilmesi adsorpsiyon hızını artırmış daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun tersinirliğinden dolayı hızın azaldığı tespit edilmiştir. Başlangıç pH'sının 5'e kadar yükseltilmesi Ni(II) iyonlarının ilk adsorpsiyon hızını artırmış, daha yüksek pH'larda ise adsorpsiyon hızının azaldığı tespit edilmiştir [5]. Mikroorganizmaların ağır metal iyonları için iyi bir adsorplayıcı olmaları özelliğinden yararlanılarak Pb(II) iyonlarının atık sulardan giderilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Metal adsorpsiyonunun iki basamakta gerçekleştiğinin belirtildiği çalışmada, birinci basamakta hücre yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimi meydana gelmektedir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile temasa geldikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Metal



adsorpsiyonunda ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamakta metal adsorpsiyon tarzı kompleks oluşturma, mikroçökme şekillerinde olabilir [6].

Endüstriyel atık sularda bulunan ve çevre sağlığı açısından istenmeyen Cd, Cu, Cr, Pb, Ni ve Hg gibi metal iyonlarının muhtelif bakteri türleri ile adsorpsiyona dayalı uzaklaştırılması kesikli ve sürekli metodlarla pH, sıcaklık ve konsantrasyon parametreleri değiştirilerek incelenmiştir. Cd(II) iyonlarının istenen değerlerin altına düşürülebilmesi amacı ile yeşil alglerden *C. vulgaris*'e adsorpsiyonu kesikli yöntemle incelenmiş, optimum kadmiyum giderimi için gerekli sıcaklık ve pH değerleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Langmuir izotermine iyi uyduğu gözlenmiştir [7]. Mikroorganizmaların çözülmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine alma özelliklerinden yararlanılarak, endüstriyel atık sular ve radyoaktif atık sularda yer alan yararlı ve zararlı metallerin giderimi ve geri kazanımı mümkündür. *S. cerevisiae*'ya krom, kurşun ve bakır iyonlarının adsorplanma hızları üzerine, ortamın başlangıç pH'ı, sıcaklığı ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkilerinin incelendiği çalışmalarda, sıcaklık 25-45 °C, pH 1-5 ve başlangıç metal konsantrasyonu 25-150 ppm aralıklarında alınmış ve optimum pH değerleri, krom, kurşun ve bakır için sırasıyla 1.0, 4.5 ve 4.0 olarak bulunmuştur. Optimum sıcaklık 25 °C olup sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarının çok az değiştiği gözlenmiştir [8]. Bir aktif çamur bakterisi olan *Zoogloea ramigera*'ya Pb(II) ve *Rhizopus arrhizus*'a Cr(II) adsorpsiyonu kesikli ve sürekli metotla incelenmiştir. *Zoogloea ramigera*'ya Pb(II) ve *Rhizopus arrhizus*'a Cr(VI) adsorpsiyonu için maksimum başlangıç adsorpsiyon hızları sırasıyla pH 4.5 ve 1.0'de bulunmuştur. Ortam sıcaklığı 25-35 °C arasında ise maksimum adsorpsiyon hızları elde edilmiştir. 200 mg/L ye kadar artan metal iyon konsantrasyonları ile metal adsorpsiyon hızlarının arttığı görülmüştür [9]. Kurşun, bakır, kadmiyum, nikel ve civa iyonlarının *Rhizopus arrhizus*'a adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmada adsorpsiyonun hızlı ve ilk 10 dakikada çoğunun adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Farklı ağır metaller için % 30-70 kadar yüksek bir verimliliğe

ulaşmıştır [10]. Bakır(II) iyonlarının serbest Ca-aljinata adsorpsiyonu dolgulu yatak reaktörlerde incelenmiştir. Optimum akış hızı 2.4 ml/dak. olarak bulunmuştur. Optimum akış hızı sabit tutularak yapılan çalışmalarda başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 50-150 ppm arasında değiştirilmiştir. Belli bir konsantrasyon değerine kadar metal konsantrasyonunun artması adsorplanan miktarı arttırmıştır. Metal konsantrasyonunun yüksek olması adsorpsiyonun oluşması için itici kuvvet oluşturmakta, aynı zamanda bakırın biosorbent üzerine bağlandığı kompleksleşme yerleri daha fazla metal adsorpsiyonu için bir çekirdek olarak etkimektedir. Daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında ise biosorbent adsorplama kapasitesine hızla erişmekte ve adsorpsiyon verimliliği azalmaktadır [11]. Atık sularda bulunan fosforun giderilmesi için de ponza taşı, fındık kabuğu, perlit kayası ve boksit cevheri gibi tabii maddeler,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gibi sınai ürünler, kırmızı çamur gibi atık maddelerin adsorban olarak kullanılabilme imkanları araştırılmış olup, fosfora karşı adsorban özellikleri tespit edilmiştir. Test sonuçlarına göre, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile elde edilmiştir [12]. A. Gümüş ve çalışma arkadaşları, doğal bir zeolitin seyreltik sulu çözeltilerdeki uranyumun adsorpsiyonunda kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Sulu çözeltilerdeki uranyumun adsorpsiyonu farklı pH, uranyum konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık şartlarında incelenerek optimum adsorpsiyon şartları belirlenmiştir. Asidik bölgede pH 2.0, bazik bölgede pH 8.0 de maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. pH 2.0 de oda sıcaklığı ve bir saatlik karıştırma süresinin adsorpsiyon için yeterli olduğu görülmüştür. Ayrıca 25 ppm uranyum çözeltisi ile çalışmanın uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen optimum şartlardaki adsorpsiyon verimi % 85.7 olarak tespit edilmiştir [13].

M. Akçay ve M. Özcan, anilin ve alkil anilinlerin sulu çözeltiden aktif karbon üzerine adsorpsiyonlarını incelemişler ve halkadaki fonksiyonel grupların adsorpsiyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda anilinin alkil türevlerine oranla daha az adsorplandığı, çözünürlüğün fazla olması ve su ile hidrojen bağı oluşturmasının daha az adsorplanmada etkili olduğu sonucuna varılmıştır [14].

M. Chanda ve çalışma arkadaşları tarafından, demir iyonları bağlanmış reçine üzerinde aromatik aminlerin sorpsiyonu araştırılmıştır [2]. Demir(II) ve demir(III) bağlı reçine üzerinde bazı aromatik aminlerin denge sorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiş ve aromatik amin bağlı demir(II) formundaki reçinenin doymuşluk sorpsiyon kapasitesi ve kompleksin dayanıklılık sabitleri tespit edilmiştir. Ligand sorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi ve sorpsiyon kapasitesi üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Aromatik aminler zehirli su kirleticileri olup [15], çok düşük konsantrasyonlarda bile atık sularda bulunmalarının zararlı oldukları bilinmektedir [16, 17].

Bir adsorban üzerinde maddeleri tutan kuvvetler çok farklıdır. Bu kuvvetler, basit van der Waals kuvvetleri olabileceği gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen kimyasal bağ kuvvetleri de olabilir. Bir adsorpsiyon işleminde adsorbanın iyi bir tutucu olması yanında, kapasitesine erişildiği zaman kolay bir şekilde rejenere edilebilmesi de istenir. Kimyasal adsorpsiyonların meydana geldiği çeşitli adsorbanlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. İyon değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiği adsorbanların ve son yıllarda üzerinde çok daha fazla çalışılan ligand değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiği adsorbanlar üzerinde yapılan çalışmalar giderek çok daha fazla önem kazanmıştır. Ligand değiştirici adsorbanların yüksek seçiciliğe sahip olması ve kolay rejenere edilebilmesi, bu adsorbanların kullanım alanlarını oldukça genişletmiştir.

İstenilmeyen maddelerin giderilmesi için adsorpsiyon metodu seçilmiş ise, adsorbe edilecek maddenin özelliğine bağlı olarak uygun adsorbanın seçilmesi çok önemlidir. Adsorban olarak bir çok sentetik reçine sentezlenmiş ve bunlar çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmiştir. Ayrıca tabiatta bulunan bazı maddeler ya doğrudan doğruya ya da aktive edilerek adsorban olarak kullanılmıştır.

1852'de Way, belirli bazı topraklardan sulu amonyak çözeltilisinin geçirilmesi halinde, amonyağın uzaklaştırılabileceğini ve toprakta bulunan özel bir silikatın kalsiyum iyonları ile amonyağın, yer değiştirdiğini buldu. İyon değiştirici organik reçinelerle ilgili gerçek canlanma, Adams ve Holmes'in saf sentetik organik reçineler

konusundaki yayınları ve anyon değiştiren rećineler konusunu aćıklamalarıyla başlamıştır. şimdi iyon değişimi, kıymetli bir kimyasal proses olmuştur. Endüstriyel alanda bu prosesden faydalanma, düşük elektrik iletkenliği olan, minerallerden kurtarılmış (deminealize) suyun üretimi dahil, yaygın bir hal almıştır. İyon değişimi, katı maddede bulunan hidratize iyonların, çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde kimyasal bir reaksiyondur. Katı madde aćık balık ağına benzer bir yapıya sahiptir ve üzerinde sabit yüklü gruplar bulundurur. Bunlara iyon değiştiriciler adı verilir. Deęiřtiricinin sabit yüklü grupları (fonksiyonel gruplar) negatif olduğu zaman, katyon değiştirici; pozitif olduğu zaman anyon değiştirici meydana gelir.

Endüstride ilk kullanılan iyon deęiřtirici, yeřil kum (green sand) gibi, doęal olarak bulunan zeolitler olmuřtur. Bunların iyon deęiřtirme kapasiteleri çok azdır. Bu konuda ikinci geliřme, organik iyon deęiřtiricilerin bulunuřu olmuřtur. Yüksek kapasiteli iyon deęiřtirici rećinelerin çoęunluęu, polistiren-divinilbenzen esaslıdır. İyon deęiřtirici rećinelerin % 80'inden fazlası su yumuřatmada kullanılmaktadır [18].

Ligand değiştirme, heterojen kimyasal bir reaksiyondur. Sıvı fazdaki ligandlar, katı fazdaki ligandlar ile yer değiştirir. Walton ve Stokes [19, 20]'un temel çalışmalarına dayanan ligand değiştirme prosesi ilk defa Helfferich tarafından tarif edilmiştir.

Son zamanlarda ligand değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiği adsorbanların sentezi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bunun için ligand adsorpsiyonu yapabilecek ve kendisi çözücülerde çözünmeyen fonksiyonlu grupların bulunduğu bileşikler sentezlendiği gibi, bazı çalışmalarda ise tabii ya da sentetik polimerlere fonksiyonlu grupların bağlanması ile ligand adsorpsiyonu yapabilecek adsorbanlar geliştirilmiştir. Sulu çözeltilerden bakır ve gümüşün tutulması üzerine yapılan bir çalışmada yeni bir rećine (Duolite A-7) kullanılmıştır. Bu rećinenin bakır ve gümüşü tutma kapasiteleri sırasıyla 135 mg/g ve 962 mg/g olarak tespit edilmiştir. Cu(II) ve Ag(I), rećine ile Cu(I) ve Ag(0)'a indirgenmektedir. Tutulmuř bulunan Cu(I) sulu HCl

ile reçineden kolayca uzaklaştırılabilmektedir [21]. Karboksilik grup ihtiva eden zayıf asidik bir katyon değiştirici ile metal iyonlarının tutulması üzerine yapılan bir çalışmada reçinenin sorpsiyon zellikleri Donnan modeli ile incelenmiştir. Bu alışma magnezyum, kalsiyum, bakır ve çinkonun sulu çözeltilerden tutulması üzerine yapılmıştır. Donnan modeli ile reçinenin iminodiasetat grubunun protonasyon sabiti ve reçinenin oluşum sabiti tespit edilmiştir [22]. İyon değiştirici ve poroz reçineler ile sulu çözeltideki piridin türevlerinin sorpsiyon dengeleri incelenmiştir. Piridin türevlerinin güçlü asidik katyon değiştirici reçinedeki sorpsiyon davranışları Langmuir izotermine, zayıf asidik iyon değiştirici ve poroz reçinelerin sorpsiyon davranışlarının ise Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir [23].

Zararlı maddelerin giderilmesinde, maddelerin ayrılması ve saflaştırılmasında bugüne kadar çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan adsorbanlardan biri de sporopollenin'dir. Çeşitli fonksiyonel grupların sporopollenine bağlanması ve Cu(II) ile meydana getirilen şelat reçine ile aminler [24], nükleosidler ve nükleik asit bazlarının [24, 25, 26], amino asitlerin [27] ayrılması ligand değiştirme mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrılması gerçekleştirilen maddeler ligand adsorpsiyonu özelliği gösteren fonksiyonel sporopollenin ile hareketli faz arasında farklı dengeler oluşturmaktadırlar. Ligand özelliği gösteren herhangi bir maddenin ayrılması gerçekleştirildikten sonra, kolon rejenerasyona gerek kalmadan yeni bir ayırma işlemi için kullanılabilir.

Fonksiyonel sporopollenin reçineleri ile, ağır metallerin sulu çözeltiden tutulması, bu metallerin reçine ile şelat kompleks oluşturması ile gerçekleştirilmektedir [28, 29]. Burada ligand değiştirme ya da iyon değiştirme olayı meydana gelmeyip, tutulması istenen metalin reçine ile kompleks oluşturarak adsorplanması söz konusudur. Adsorplanma işlemi tamamlandıktan sonra, yeni bir metalin adsorplanması isteniyorsa, daha önceden adsorplanan metalin reçineden uzaklaştırılması gerekmektedir. Metalin reçineden uzaklaştırılması ise kompleksin ortadan kalkması yani merkezi metal durumunda tutulan metalin uzaklaştırılması demektir. Bu

bakımdan bu metod ile ağır metallerin tutulması, iyon değiştirme ya da ligand değiştirme teknikleri kadar pratik ve kullanışlı değildir.

### 1.1. Sporopollenin

Sporopollenin tabii bir madde olup dış etkilere karşı büyük bir dirence sahiptir. Sporopollenin, spor kaynaklarının dış kısmında kalan zarar görmemiş hücre zarlarında olduğu gibi 500 milyon yıldan beri eskimiş tortular ve kayalar üzerinde yaşayan canlılardan meydana gelen fiziksel ve kimyasal kararlılığa, dayanıklılığa sahip maddelerdir. Bu canlıların selülozdan meydana gelen intine ismi verilen iç katmanları boşalmıştır [30].

Sporopollenin tabii olarak bitki duvarlarında bulunmaktadır. Spor duvarları hücrenin iç kısımlarını çevreleyen iç içe geçmiş iki ana duvardan oluşmuştur. Hücrenin iç duvarları intine denilen selülozdan oluşan proteopolisakkaritlerden meydana gelmiştir. Daha dıştaki duvarlar ise exine adı verilen sporopollenini oluşturan maddelerdir. Sporopolleninin belli bir özelliği spor büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmemesidir. *Lycopodium clavatum* sporları 20 mikronluk bir çapa sahip olup düzgün bir yapıdadır [30].

Exine üzerinde John ve Bracoconot çalışmalarda bulunmuşlar ve hücre duvarı bileşenlerinin kimyasal reaktiflere karşı dirençleri konularını incelemişlerdir. Zetzschhe bitki duvarlarını oluşturan *Lycopodium clavatum* sporları üzerinde çalışmış ve sporopolleninin pollen ve hücre duvarlarında mevcut olan kimyasal maddelerden meydana geldiğini açıklamıştır. Daha sonraları Brooks sporopolleninin çok yüksek bir dirence sahip kimyasal madde olduğunu ve spor duvarlarını teşkil eden exosproim içerisinde olduğunu ileri sürmüştür. Sporopollenin *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen karbon, hidrojen ve oksijen ihtiva eden  $C_{90}H_{144}O_{27}$  şeklinde stokiyometriye sahip kimyasal bir maddedir. Yapılan deneyler sporopolleninin karotenoidlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir [30].

Sporopollenin tabii olarak bitkilerde mevcut olduğundan kolayca elde

edilebilir. Bitkilerdeki intine organik çözücülerle, alkali ve kuvvetli asitlerle reaksiyona sokularak sporopollenin elde edilebilir. Bu reaksiyondan sonra elde edilen sporopolleninin orijinal sporunun yapısı aynı kalır. Sporopollenin büyük bir kimyasal kararlılığa sahip olup, çeşitli çözücülerle muamele edildiği halde bir çözünme görülmemiştir. Hidroklorik asit, sülfürik asit ve ortofosforik asit sporopolleninin yapısında hiçbir değişiklik meydana getirmemiştir. Sporopollenin fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip olan büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı tabii bir polimerdir. Sporopollenin 20 mikron çapında sabit çok ince tanecikli homojen bir yapıya sahiptir. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopolleninin için önemli bir özelliktir. Sporopolleninin diğer bir özelliği de çözücülerle muamele edildiği zaman şişmemesidir [30].

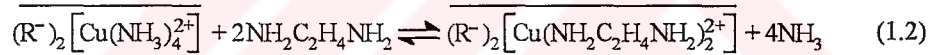
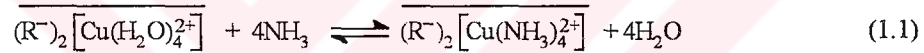
## 1.2. Sporopolleninin Elde Edilmesi

*Lycopodium clavatum* (250 g), 750 mL asetonla 4 saat kadar kaynatılır. Yağı çıkarılan sporlar filtrasyonla biriktirilir ve % 6'lık 500 mL sulu potasyum hidroksitle yıkanır. Sporlar sıcak su ve sıcak etanolla (2 X 750 mL) yıkandıktan sonra havada kurutulur. Daha sonra % 85'lik fosforik asitle sürekli karıştırılarak 7 gün süreyle geri soğutucu ile kaynatılır. Elde edilen süspansiyon su ile seyreltilir ve filtre edilerek toplanır. Bu işlemde sonra, su (5 X 750 mL) ve son olarak eter (750 mL) ile yıkanır. Elde edilen ürün trifluoroasetik asitin diklor metandaki % 55'lik çözeltisi ile 24 saat çalkalanarak sırasıyla diklormetan, etanol, su, tekrar etanol ve diklormetan ile yıkanır. Ürün içerisinde kalan amin gruplarını gidermek için sporopollenin ninhidrin çözeltisi ile % 80'lik sulu fenol çözeltisi ve etanol piridin çözeltisi içine alınan potasyum siyanür ile birlikte 16 saatten daha fazla karıştırılarak ısıtılır. Elde edilen sporopollenin sırasıyla fenol, etanol, asetik asit, etanol ve diklormetan ile yıkanır. Yıkama işlemine pH 7'ye kadar ve filtreden çıkan kısım renksiz oluncaya kadar devam edilir. Daha sonra bir buhar banyosunda fosforik asit ile muamele edilir. Elde edilen son ürün sarımsı kahverengi toz halinde olan sporopollenindir [31].

### 1.3. Ligand Değişirme

Ligand değişirme heterojen kimyasal bir reaksiyondur. Sıvı fazdaki ligandlar, katı fazdaki ligandlar ile yer değiştirir [32]. Amonyak, alifatik aminler, polihidrik alkoller, karboksilik anyonlar ve amino asitler potansiyel ligand olarak sayılabilirler. Çözültiden tutulan ligandlar, metal iyonu kabuğuna bağlı çözücü molekülleri ile veya daha önce komplekse bağlanmış diğer ligandlar ile yer değiştirir [33]. Ligand değişirme ile ligandlar, örneğin aminler, amino asitler, purin ve pirimidin bazları, metal iyonunun katı faza bağlanması ve kompleks oluşturması ile buldukları ortamdan kazanılabilir [34, 35].

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  gibi kompleksleşmiş katyonları ihtiva eden iyon değiştiriciler, ligand olarak davranabilen moleküller ve anyonlar için yüksek seçici sorbentler olarak kullanılabilirler. Ligand değişirme reaksiyonuna örnek olarak



reaksiyonları verilebilir. Burada R-, katyon değiştiricinin sabit iyonik gruplarını göstermektedir. (1.1) reaksiyonunda; amonyak,  $\text{Cu}^{2+}$  formundaki bir katyon değiştirici tarafından adsorplanmıştır. (1.2) reaksiyonu, benzer bir reçine üzerinde etilendiamin ile amonyağın ligand değişimidir.

Kompleksleşmiş metal iyonları ihtiva eden iyon değiştiriciler ve çözültüler arasındaki ligand değişirme, bir çok yönden iyon değiştirmeye benzer. Ligand değişirme, iyon değişirme gibi esas itibarıyla stokiyometrik bir prosestir. Ligand değiştirmenin önemli bir özelliği, çok yüksek seçiciliklerin kazandırılabilir olmasıdır. Ligand değiştiriciler, metal iyonu ile kompleks oluşturmaya eğilimi olan daha güçlü ligandları tercih ederler. Kompleks oluşumu, iyon değişirme veya normal fiziksel adsorpsiyon kadar veya çok daha yüksek spesifik etkileşimlerdir. Farklı ligandların bir



metal iyonu ile oluşturdıkları komplekslerin gücündeki farklılıklar, çoğunlukla büyüktür ve yüksek seçicilik gösterirler. Benzer durum, bir anyonik ligand ile farklı metal iyonlarının oluşturdıkları komplekslerde de ortaya çıkar.

Ligandların seçiciliği, metal iyonu ile kompleksleri güçlü olduğu zaman yüksektir. Ligandların reçinedeki metal iyonu tarafından yeteri kadar çekilmesi sebebiyle adsorpsiyon için güçlü bir yürütücü kuvvet vardır. Reçinede oluşan kompleks, koordinasyon bakımından doymuş olduğu zaman bile dış çözeltideki ligand konsantrasyonu çok düşüktür [33].

Güçlü asidik ve zayıf asidik katyon değiştiriciler, ligand değiştirme reaksiyonları verseler de, şelat reçinelerinin ligand değiştirme çalışmaları için daha uygun olduğu bilinmektedir. Şelat polimerler sitiren-divinilbenzen matrisine bağlanmış iminodiasetat fonksiyonlu grubuna sahiptirler. Böylece iki değerlikli metal iyonları, özellikle nikel veya bakır gibi güçlü kompleks yapıcılar, böyle değiştiricilere sıkıca bağlanırlar. Sonuç olarak, elüsyon çözeltilerindeki amonyum gibi katyonların oluşturduğu, şelat reçinelerden metal iyonu sızıntısı (iyon değiştirme reaksiyonları ile) minimuma indirilmiştir [36]. Ligand değiştirici reçinelerin seçiciliği ligand gruplarının dış sayısı ile ilgilidir. Seçici ligand değiştiricilerde aşağıdaki özellikler istenir [30];

- Çapraz bağın olmaması veya az olması,
- Metalin liganda ilgisinin fazla olması,
- Çok sayıda aktif fonksiyonel grupların olması,
- Aktif fonksiyonel gruplar üzerinde donör atomlarının sayısının çok olması.

Metal iyonlarının çözelti içindeki aktivitesi;

- İyonun elektronik konfigürasyonuna,
- Metal iyonunun iyonik çapına,
- Ligandların veya metal iyonlarının asitlik-bazlık durumuna

bağlıdır. Ligand değiştiricilerde fonksiyonlu gruplar, elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon bağı yapan kopolimerler, metallerle koordinasyon bağı yapabilen ve bünyesinde bir donör atomu taşıyan fonksiyonlu gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar [30].

#### 1.4. Sporopolleninin Ligand Değiştirici Olarak Uygunluğu

İdeal bir değiştiricinin bazı önemli özellikleri şunlardır:

- Düzenli bir yapıda olmaları,
- Kontrollü ve etkin bir ligand değiştirme kapasitesine sahip olmaları,
- Hızlı değiştirme,
- Kimyasal kararlılık,
- Fiziksel kararlılık,
- Isısal kararlılık,
- Tanecik büyüklüğünün uygun olması.

Sporopolleninin bazı önemli avantajları şunlardır:

**Elde edilebilirliği.** Sporopollenin tabii olarak bitkilerde mevcut olduğundan kolayca elde edilebilir. Bitkilerdeki intine organik çözücülerle, alkali ve kuvvetli asitlerle reaksiyona sokularak sporopollenin elde edilebilir. Bu reaksiyondan sonra elde edilen sporopollenin orijinal sporunun yapısı aynı kalır.

**Ligand değiştirme kapasitesi.** Sporopolleninin ligand değiştirme kapasitesi çeşitli organik maddeler ekleyerek arttırılabilir.

**Kimyasal kararlılığı.** Sporopollenin büyük bir kimyasal kararlılığa sahip olup, hidroklorik asit, sülfirik asit ve ortofosforik asit ile muamele edildiği halde bir çözüne görülmemiştir.

**Fiziksel ve Isı yönünden kararlılığı.** Sporopollenin fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip olan büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı tabii bir polimerdir.

**Tanecik büyüklüğü.** Sporopollenin 20 mikron çapında sabit çok ince tanecikli homojen bir yapıya sahiptir. Sporopolleninin diğer bir özelliği çözücülerle muamele edildiği zaman şişmemesidir [30].

### 1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tip adsorpsiyondan sözü edilebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan van der Waals kuvvetleri cinsindedir; az seçimseldir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup çoğu, gazlarda sıvılaştırma ısı mertebesinde. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonunkinin mertebesinde olup 20-100 kcal/mol mertebesinde. O halde kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca, birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı

kimyasal etkileşme olduğu zaman meydana gelir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesiftir ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

Zeolitler içinde, su moleküllerinin tutulması x ışınları ile incelendiği zaman bunların kimyasal bağlar ile bağlanmadığı anlaşılır. Dehidrasyonda, suyun ayrılması ile boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulur. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorplayıcıdır. Bu tip adsorpsiyonu diğerlerinden farklılaştırmak için J. W. Mc. Bain tarafından persorpsiyon terimi önerilmiştir. Bu maddeler gerçek katı çözeltilerden farklıdır. Bu fark katı için her tarafta tamamen düzgün olmamasıdır. Adsorpsiyon ısısı da diğer tiplerden farklıdır. Örneğin, suyu uçurulmuş zeolit tarafından CO<sub>2</sub> adsorplandığı zaman yaklaşık olarak 13 kcal'lik bir ısı açığa çıkar ki bu, kömür üzerinde ve silikajel üzerindeki adsorpsiyon değerleri olan 7-8 kcal ile karşılaştırılırsa fark açıkça görülür [37].

### 1.5.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [37].

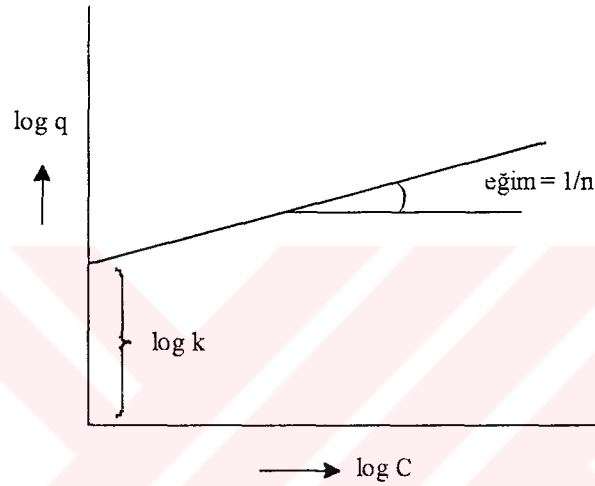
**Freundlich İzotermi.** Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = kC^{1/n} \quad (1.3)$$

Burada q, 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı; C, adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu, k ve n de empirik parametreleri göstermektedir. (1.3) bağıntısı

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (1.4)$$

şeklinde gösterilir ve  $\log q$  ile  $\log C$  arasında grafik çizilirse Şekil 1.1'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $\log k$  (dolaylı olarak  $k$ ) doğrunun eğiminden de  $n$  sabiti bulunabilir [38].



Şekil 1.1

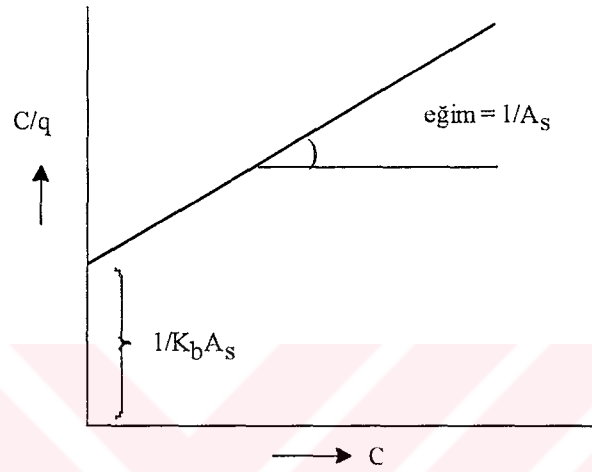
**Langmuir İzotermi.** Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek ve

- Adsorpsiyon tek moleküldür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı ise örtülmüş yüzey ile orantılıdır.

kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir [37].

$$C/q = 1/K_b A_s + C/A_s \quad (1.5)$$

Burada  $K_b$  ve  $A_s$  sırasıyla adsorpsiyon bağlanma sabiti  $(1/\text{mmol})$  ve doyumluk kapasitesidir  $(\text{mmol/g adsorban})$ .  $C/q$  ile  $C$  arasında grafik çizilirse Şekil 1.2'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $1/K_b A_s$ , doğrunun eğiminden de  $1/A_s$  değerleri bulunarak  $K_b$  ve  $A_s$  değerleri hesaplanabilir.



Şekil 1.2

### 1.5.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

İki faz arasındaki düzleme arayüz denir. Doymamış kuvvetler nedeniyle arayüzlerdeki atom, iyon ya da moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunması olan adsorpsiyon olgusu bu nedenle ortaya çıkmaktadır. Aynı nedenle, bazı katılar kimyasal reaksiyonların hızını değiştirmekte yani katalitik etki göstermektedir. İngiliz fizikçi ve hekim Thomas Young 1805 yılında yüzeylerin kendi kendini geren membranlar gibi davrandığını göstermiştir. Yüzeydeki moleküllerin içe doğru daha çok çekilmesiyle ortaya çıkan yüzey gerilim sabun köpüğü gibi kabarcıkların ve çok küçük sıvı damlacıklarının en küçük yüzeye sahip bir geometrik şekli olan küre haline geçmelerine neden olmaktadır [39].

Çözünen tanecikler içindeki çözücü moleküllerinin yüzeydeki çözücü moleküllerini içe doğru çekilmesini belli ölçüde engellediğinden çözeltilerin yüzey gerilimi saf çözücüye göre genellikle düşüktür. Çözücünün yüzey gerilimini değiştiren maddeler yüzey aktif, değiştirmeyenler ise yüzey inaktif olarak nitelenmektedir. Çözünen maddenin yüzeydeki konsantrasyon artışı yüzey geriliminin düşmesine, konsantrasyon azalması ise yüzey geriliminin yükselmesine neden olmaktadır. Birinci durumda sıvı yüzeyinde pozitif adsorpsiyon, ikinci durumda ise sıvı yüzeyinde negatif adsorpsiyon var demektir.

Çözeltilerde, genellikle çözünmüş maddenin yüzeydeki konsantrasyonu ile çözeltinin iç kısımdaki konsantrasyonu arasında fark vardır. Bazı hallerde yüzeydeki konsantrasyon çözeltinin iç kısmına kıyasla daha fazla, kimi hallerde de daha azdır. Buna bağlı olarak çözeltilerin yüzey gerilimlerinde farklar görülür. Bir madde sıvı içerisinde çözüldüğü zaman, dengeye varılıncaya kadar, çözeltinin yüzey geriliminde zamanla değişme olur. Denge halinde, çözünen madde, çözeltinin iç kısmı ile yüzeyi arasında belirli bir oranda dağılacaktır. Gibbs, termodinamik düşüncelere dayanarak seyreltik çözeltiler için aşağıdaki bağıntıyı vermiştir.

$$r = \frac{c}{RT} \frac{dy}{dc} \quad (1.6)$$

Burada,  $r$ , yüzeyin santimetre karesinde bulunan çözünmüş madde miktarının çözeltinin iç kısmına kıyasla fazlalığı ya da eksikliği;  $c$ , hazırlanan çözeltinin denge konsantrasyonunu göstermektedir. Yüzey gerilimin konsantrasyonla değişimi negatif ise,  $r$  pozitif olur. Bu durumda yüzeyde, çözünen maddenin fazlası toplanır. Öyle ise, konsantrasyonu arttıkça çözeltinin yüzey gerilimini azaltan maddeler çözündükleri sıvıların yüzeylerinde, çözeltinin iç kısmına kıyasla daha fazla toplanırlar. Yüzey gerilimin konsantrasyonla değişimi pozitif ise  $r$  negatiftir. Bu durumda yüzeyde çözünmüş olarak bulunan madde konsantrasyonu, iç çözeltiliye kıyasla daha azdır. Gibbs'in adsorpsiyon izotermi de denilen bu bağıntı J. W. Mc. Bain tarafından

deneysel olarak araştırılmış ve doğrulanmıştır. Bu amaçla, dondurulmuş çözeltilerin yüzeylerinden çok hassas mikrotonlar ile 0.05 mm kalınlığında numuneler alınarak analiz edilir ve bulunan konsantrasyonların çözeltinin iç kısmındaki konsantrasyonlardan farkı hesab edilerek r değerleri tayin edilir. Gösterdikleri r değerlerine göre çözeltiler iki kısma ayrılmaktadır.

1. Çözündüğü sıvıların yüzey gerilimlerinde azalma meydana getiren maddeler. Bu tür maddelere kapiler aktif maddeler denilir. Bu tür çözeltilerin yüzey gerilimleri çözücünün yüzey geriliminden daha düşüktür. Uçucu organik maddelerin sulu çözeltilerinin çoğu (örneğin yağ asitleri) kapiler aktiftirler. Yüzey gerilimin konsantrasyona göre değişmesi Szyskowski tarafından deneysel sonuçlara dayanılarak

$$\gamma_0 - \gamma = a \log (1 + bc) \quad (1.7)$$

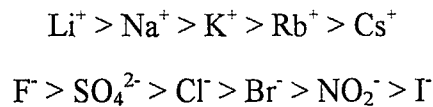
bağıntısı ile verilmiştir. Denklemden  $\gamma_0$  saf suyun,  $\gamma$  da konsantrasyonu c olan çözeltinin yüzey gerilimi, a ile b de birer sabittir; b sabitine spesifik kapiler aktivite de denilmektedir.

2. Yüzey gerilimini az oranda artıran kapiler inaktif maddeler.

Bu tür çözeltilerin yüzey gerilimindeki bağıl değişme,

$$\frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_0} = mc \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilmektedir. Hesab edilen m değerlerine göre bazı katyon ve anyonların sulu çözeltilerinin inaktiflik dereceleri için aşağıdaki sıralama yapılmıştır [38].





Bir çözeltilde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Burada yalnız çözünmüş maddenin adsorpsiyonunu ele alacağız. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir.

- 1) Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon;
- 2) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

#### 1.5.2.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. Aynı olay iki sıvının ve katıyla bir sıvının temas yüzeyinde de kendini gösterir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış bulunur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir:

1. Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

2. Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak desorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir. Örneğin kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaşır ve sadece çözeltinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.

3. Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha fazla adsorplanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltilde alkol çözeltisine oranla daha fazla adsorplanır. Buna göre, adsorplanmış pikrik asidi adsorbandan almak için bunu alkolle yıkamak gerektir. Bu şekilde adsorplanmış bir maddenin alınmasına elüsyon denir.

4. Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha güçlü adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir. Bu, elüsyon için bir başka yoldur. Örneğin B<sub>1</sub> vitaminini doğal kaynaklardan ayırmak için, vitamin asidik çözeltilen kil tarafından adsorplanmıştır. Sonra kil bir kinin sülfat çözeltisinde süspansiyon haline

getirilmiştir. Kinin sülfat şiddetle adsorplandığından vitaminin elüsyonuna sebep olmuştur [37].

### 1.5.2.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

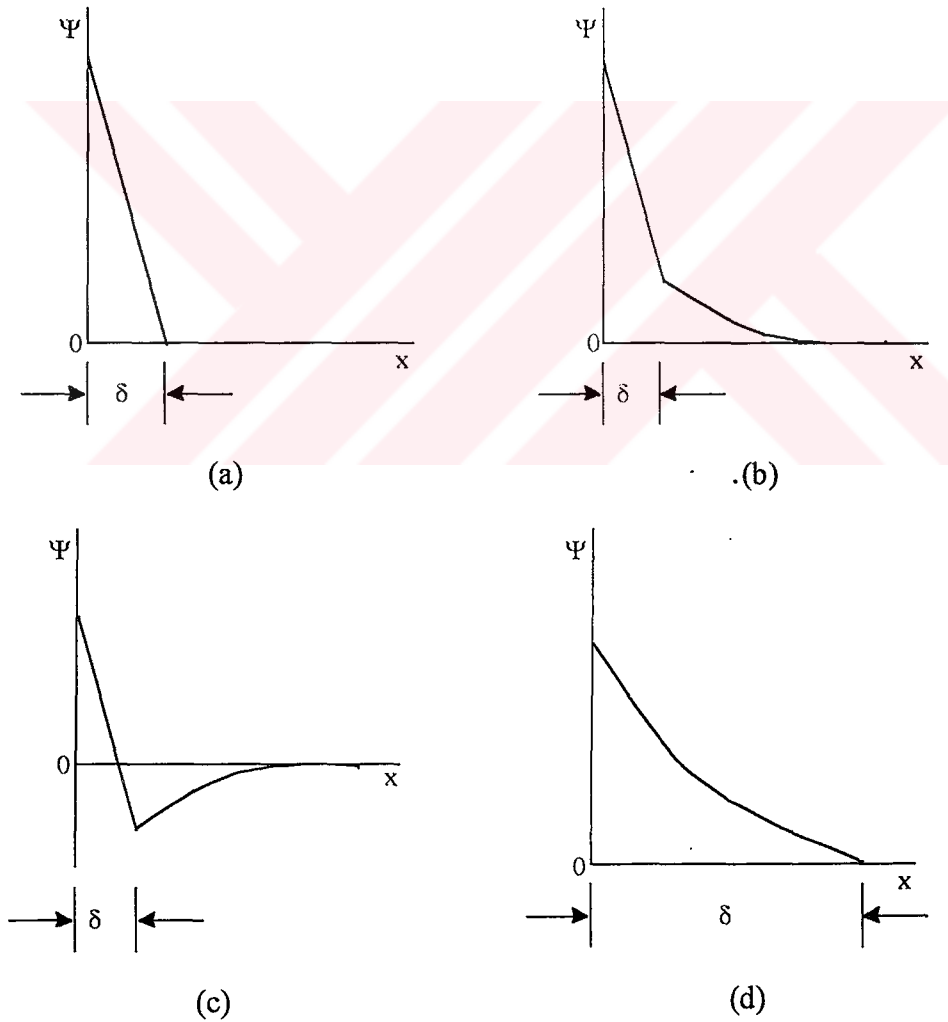
Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbirleri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, arayüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözelti ise bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarsak elektrolitik çözelti negatif yüke sahip olur. İlk ihtimal şudur: Negatif yük katı yüzeyden küçük bir  $\delta$  uzaklığında yer alır. Çözelti içindeki elektriksel potansiyel değişmesi  $\psi$ , Şekil 1.3 (a) da, katı yüzeyden olan uzaklığın ( $x$ ) fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Bu sabit çift tabaka “Helmholtz çift tabakası” ismini alır.

İkinci ihtimal,  $\delta$  uzaklığında negatif yüklü sabit tabakadır. Bu, katı yüzeydeki pozitif yük ile yeter derecede dengede değildir ve geriye kalan negatif yük difüzyonla ile dağılır. Bu şekilde çift tabakanın difüzyonlanan kısmına “Gouy tabakası” denir. Sonunda, sabit tabaka katı yüzeyindeki pozitif yükle denge değerini aşar ve daha negatif olur. Bu durumda Gouy tabakası pozitif yüklenir. Bu potansiyel dağılımı, Şekil 1.3 (c) ile gösterilir. Sabit ve difüzyonlanan tabakalar birlikte “Stern çift tabakası” ismini alır. Son olarak çözültide yükün dağılımı tamamıyla difüzyonlanarak bir saf Gouy tabakası oluşturur. Şekil 1.3 (d) ile bu potansiyel dağılımı gösterilmiştir [37].

Çözelti içinde iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar, pozitif katı üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamıyla difüzyonlanır Şekil 1.3 (d). Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon  $\delta$  uzaklığında (yaklaşık olarak bir molekül çapına eşit) yerleşecek ve Şekil 1.3 (b) oluşacaktır. Bu özel olarak adsorbe olan iyonlara zıt iyonlar veya karşı iyonlar denir. Eğer negatif iyonlar kuvvetle adsorbe olursa birçok negatif iyon  $\delta$  düzleminde yer alacak ve Şekil 1.3 (c) durumu meydana gelecektir. Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı elektrolitin

konsantrasyonuna bağılı olduğundan, bazı hallerde, yüzeyde pozitif iyonlarla dengeye gelmek için yeterli miktarda negatif iyonun adsorbe olması için konsantrasyonu ayarlama imkanı vardır. Bu durum Şekil 1.3 (a) ya karşılıktır.

Bu anlatılanların göre bir çok katı su ile temasa getirildiğinde bir elektrik yük kazanırlar. Örnek: su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Örneğin, kırmızı renkteki bir demir üç klorür çözeltisine bir miktar silis tozu ilave edilip karıştırılır ve süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür; demir(III) iyonları silis tarafından adsorplanmıştır [37].



Şekil 1.3

### 1.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi  $\Delta G$ , daima negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi  $\Delta S$  de daima negatiftir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.9)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin daima negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1.10)$$

bağıntısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi, dolaylı olarak da entropi değişimi hesaplanır ve adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir.

### 1.5.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında fena kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizlenmesinde v.b. yararlanır. Bir çok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu

bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltilisidir. Bazı maddelerin ilavesinde kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl edilen karbon dioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu maddeler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar [37].

#### 1.5.4.1. Kromatografik Analiz

Adsorpsiyonun en önemli uygulamalarından biri kromatografik analizdir. Bu yöntem, botanikçi Tswett tarafından 1903'te keşfedilmiştir, fakat ancak otuz yıl sonra önem kazanmış olup bugün en etkin ayırma yöntemlerinin başında gelir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı kuvvetlerle adsorplanmalarına dayanır. Uygun bir adsorban kolonundan, bir karışım geçirilmek suretiyle karışım bileşenlerine ayrılır. Önceleri yöntem renkli maddelere uygulanmış olduğundan kromatografi ismini almıştır. Bileşenlerine ayrılmak istenilen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve bir adsorbanı içeren bir kolondan geçirilir. Karışımdaki bileşenlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde bileşenlerin kısmi bir selektif adsorpsiyonu meydana gelir. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir madde az miktarda çözünür ve kolonun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır. Böylece, saf bileşenleri birbirinden tamamıyla ayırmak mümkün olur [37].

Eğer bileşenlerin renkleri farklı ise her birinin adsorplanma bölgeleri kolayca tayin edilebilir. Renksiz iseler başka yöntemler kullanılır. Bu, kolon kromatografisi yöntemidir. Kağıt kromatografisinde çözücü ile ıslatılmış bir süzgeç kağıdı kolon görevini görür. Kromatogram su ile karışmayan örneğin bütanol, v.b. gibi bir sıvı ile develope edilir. Bu yöntemle bir çok kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır [37].

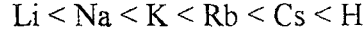
Son yıllarda bir çok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit bir tekniğe dayanan gaz kromatografisi yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemle analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda bulunan stasyonier faz

arasından hareket eden bir inert gaz akımı yardımı ile geçirilir. Stasyoner faz katı adsorban ise, gaz-katı kromatografisini; katı madde oturtulmuş bir sıvı adsorban ise gaz-sıvı kromatografisini oluşturur. Mobil faz olarak kullanılan inert gaz belli bir basınçta kolona devamlı olarak gönderilir. Analiz edilecek madde özel bir tertibatla kolonun bir ucundan içeriye gaz veya sıvı olarak gönderilir. Burada ayrılma olur. Bu, maddenin sabit fazla mobil faz arasında tekrarlanabilen bir dağılımı ile olur. Buharın kolonda kalma süresi “dağılma katsayısı” ile ilgilidir. Stasyoner fazın birim hacminde bulunan madde miktarının mobil fazın birim hacminde bulunan madde miktarına oranına dağılma katsayısı denir. Kolonda değişik zamanlarda kalarak buradan çıkan buhar dedektöre gelir. Burada yakılır. İyonlaşan buhar özel aletler yardımı ile çizilen diyagramlardan karakterize edilir. Bu yöntem, hem kalitatif, hem de kantitatif analiz yöntemidir [37].

#### 1.5.4.2. Elektrolitlerin Adsorpsiyonu

Elektrolitlerin adsorpsiyonunda tamamıyla farklı olaylar kendini gösterir. Bir elektrolit örtülmemiş açık bir yüzey tarafından normal bir şekilde adsorplanabilir. Fakat çoğu zaman yüzeyde bir elektrolit adsorplanmış halde bulunabilir. Bu durumdaki bir adsorban bir elektrolit çözeltiye batırılacak olursa, bu sonuncu tamamıyla adsorplanmaz, fakat adsorbanda bulunan iyonlarla çözelti arasında bir alış veriş olur. Bu alış veriş adsorpsiyonu normal adsorpsiyondan tamamıyla farklı bir karakterdedir ve çözeltinin konsantrasyonu ile olan bağıntıları yukarıda açıklanan adsorpsiyon izotermelerinden farklıdır. Örneğin  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den çıkılarak hazırlanmış pirolüzit ( $\text{MnO}_2$ ) bir KCl çözeltisi içine konulacak olursa potasyum iyonları adsorplanır ve eşdeğer miktarda hidrojen iyonları çözeltiye geçer. Bu hidrojen iyonları pirolüzitin hazırlanışı sırasında adsorplanmış olan sülfat asidinden ileri gelir. Fakat  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları başka anyonlarla yer değiştirmezler, bunlar  $\text{H}^+$  iyonlarına göre yüzeye daha sıkı bağlanmışlardır. Yüzeyde bir çift elektrik tabakası meydana gelir ve bu da bir potansiyel meydana getirir [37].

Kil ve bunun topraktaki su ile reaksiyonu bir alış veriş adsorpsiyonuna örnektir. Kil partikülleri silikatlardır; silikat asidi iyonları çift tabakanın içini oluştururlar ve bunların karşısında  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$  ve öteki iyonlar bulunur. Bunların oranı topraktaki sıvının bileşimine göre değişir. Kil halinde alkali metalleri için adsorpsiyon sırası şöyledir:



Bugün gerek katyon, gerekse anyonlar için yapay olarak hazırlanmış bir çok iyon değiştirici vardır [37].

#### 1.5.4.3. Kataliz

Bir çok reaksiyon, sadece reaksiyona giren maddelerin bir araya getirilmesiyle çok yavaş olarak meydana gelir. Ama karışıma başka maddeler katılırsa, reaksiyon daha hızlı olarak gelişir. Reaksiyon hızını arttıran (ya da yavaşlatan) ama reaksiyon sonunda harcanmadan kalan maddelere katalizör; bir katalizör kullanılarak reaksiyon hızının değiştirilmesi olayına kataliz; reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif, azaltanlara da negatif katalizör denir. Katalizör, ilave edildiği sistemle homojen bir faz oluşturursa, buna homojen katalizör; ayrı faz oluşturursa heterojen katalizör denir.

Katalizör, katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilir. Ama bütün katalitik işlemlerde şu ortak özellikler vardır.

- Katalizör kimyasal reaksiyonda değişmeden kalır. Bir katalizör reaksiyonun herhangi bir adımında yer alabilir, ancak reaksiyonun sonunda yine aynen bulunur.
- Az miktarda katalizör fazla miktarda maddenin değişmesine sebep olur.
- Katalizör iki yönlü bir reaksiyonun dengesini değiştirmez, ancak dengeye varmayı hızlandırır veya yavaşlatır.

Katalitik reaksiyonda, katalizörün kimyasal karakteri sabit kaldığından, katalizör sisteme termodinamik bakımdan hiç bir kimyasal enerji sağlamaz. Böylece katalizör ilavesi ile kimyasal reaksiyonun denge sabiti, serbest enerji değişimi ve entalpi değişimlerinde katalizörden dolayı herhangi bir değişme gözlenmez [37].

### **Homojen Kataliz**

Katalizör, katıldığı sistemle bir tek faz oluşturur. Bu tür kataliz gaz ve sıvı sistemlere özgüdür. Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisi duvarının yüksekliğine ve moleküllerin yönelim biçimine bağlıdır. O halde iyi bir katalizörün bu iki faktörden hiç olmazsa birini etkilemesi gereklidir; bazan her ikisini de etliler. Bir çok hallerde katalizör, aktivasyon enerjisi daha düşük olan yeni bir reaksiyon mekanizması sağlar ve böylece verilen bir sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı olarak meydana gelmesine yardım eder. Homojen sistemlerde pozitif katalizörlerin kimyasal rolü, daha düşük aktivasyon enerjili bir ara bileşik oluşturmasıdır. Bu ara bileşik reaksiyona devam eder ve katalizörle birlikte reaksiyon ürünlerini verir [37].

### **Heterojen Kataliz**

Katalizör katıldığı sistemde ayrı faz halindedir. Katalizörün spesifik yüzeyinin (birim kütle için yüzey) çok büyük olması ( $10-100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gereklidir. Bunlar, gözenekli maddeler; aktif kömür, alümina, silis jeli, doğal silikatlar ya da gözenekli yüzeyler üzerinde tanecikli olarak hazırlanmış metal oksitlerdir. Büyük bir yüzey alanına sahip olan bu maddelerin adsorban özellikleri vardır. Önceleri katalitik etkinin katı yüzeyinde reaksiyon verecek moleküllerin adsorplanmalarıyla bölgesel konsantrasyon artışının sebep olduğu ve reaksiyona daha yatkın bir duruma getirildikleri düşünülmüştür. Atmosfer basıncında bir kaptaki bulunan hidrojen ve oksijen birlikte etkisiz kalırlar, ama karışıma platin süngeri katıldığında reaksiyon meydana gelir. Bunun nedeni her iki gaz platin süngeri tarafından adsorplanırlar, böylece bölgesel



konsantrasyon artışı olur ve moleküller birbirine daha fazla yaklaşmak suretiyle aktivasyon enerjisi büyük ölçüde azaltılmış ve reaksiyon olasılığı artmış bulunur.

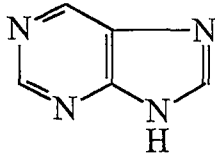
Heterojen katalizin mekanizması, katı yüzeyde reaktantların adsorplanmasından ileri gelen bazı etkilere dayanır. Bunları şöylece özetlemek mümkündür:

- Katı yüzeyinde reaktanların adsorplanmasıyla bölgesel bir konsantrasyon artışı olması ve bunun da reaksiyon hızını arttırması.
- Reaktantların katı yüzeyinde adsorplanmaları sırasında reaksiyonun oluşumuna elverişli biçimde yönelmelerinin sağlanması ve bunun da reaksiyonu kolaylaştırması.
- Adsorpsiyon sonucunda, reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması hatta kopması ve böylece başka moleküllerle reaksiyona girmesinin kolaylaşması.
- Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu bir ara ürün vererek reaksiyonu kolaylaştırması [37].

## 1.6. Adsorbe Edilen Maddeler ve Özellikleri

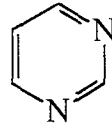
### 1.6.1. Nükleik Asit Bazları ve Nükleosidler

**Bazlar.** Nükleik asitlerin tam hidrolizi sonunda, genelde bazlar olarak adlandırılan, değişiklik heterosiklik halka sistemleri meydana gelir. Bu bileşikler sübstitüe pirimidinler ve purinlerdir.



purin

adenin ve guaninin  
temel halka sistemi

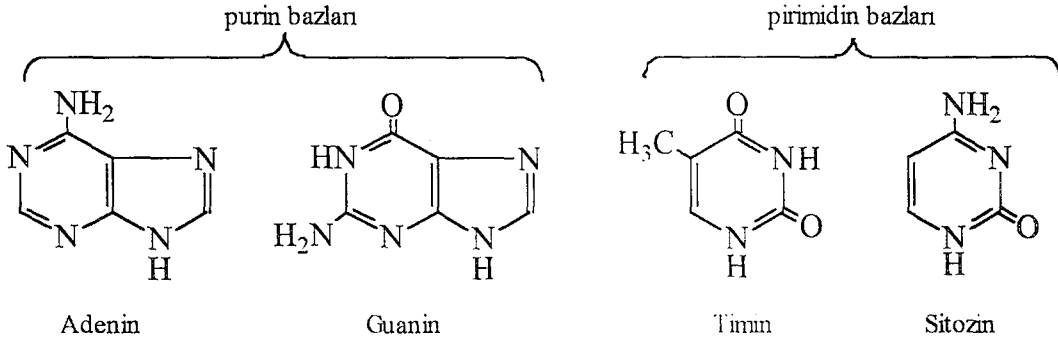


pirimidin

timin, urasil ve sitozinin  
temel halka sistemi

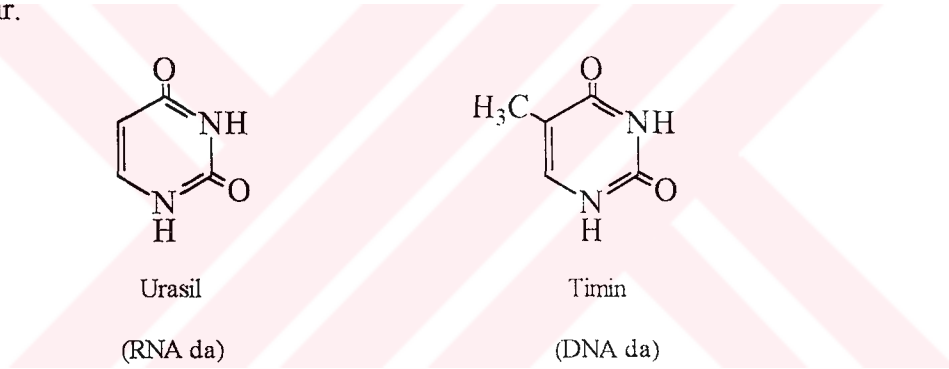
Şekil 1.4

DNA dan elde edilen dört temel baz adenin, guanin, sitozin ve timindir.



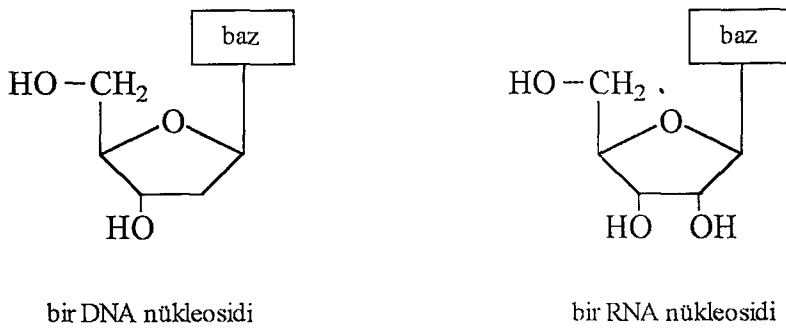
Şekil 1.5 DNA da bulunan dört temel baz.

RNA dan elde edilen dört temel baz, adenin, guanin, sitozin ve urasildir. Bu bazlardan üçü, DNA da bulunan bazların aynıdır; fakat DNA da bulunan timinin yerini, RNA da urasil almıştır.



Şekil 1.6

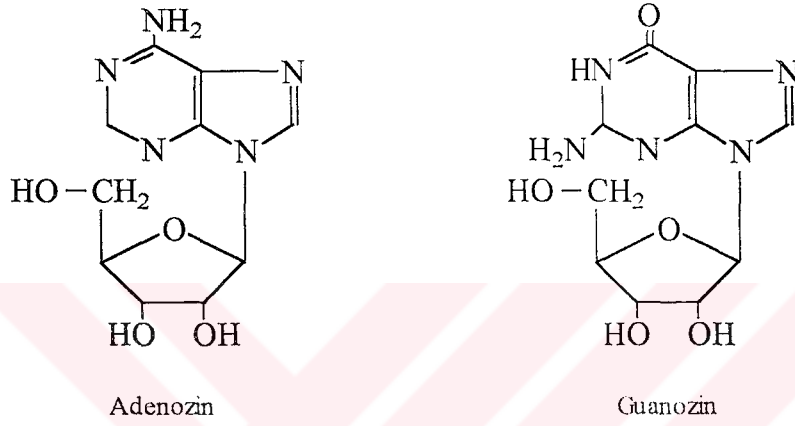
**Nükleosidler.** Bir nükleosid, şekere bir  $\beta$ -glikozidik bağla bağlanmış bir purin ya da pirimidin bazı içerir.



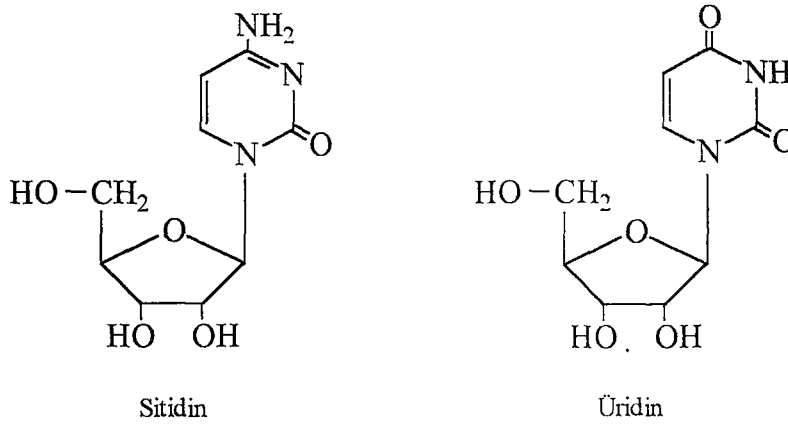
Şekil 1.7

DNA hidrolizi sonunda izole edilebilen ve en çok rastlanılan dört nükleosid deoksiadenozin, deoksiguanozin, deoksisitidin ve deoksitimidin'dir. RNA dan elde edilen başlıca nükleosidler, iki farklılık dışında, DNA dan elde edilenlerin aynıdır; şeker, deoksiriboz yerine ribozdur ve bazlardan timin, urasille yer değiştirmiştir [40].

Nükleosidlerin bazlardan türetilmiş ve pirimidin türevlerinde -idin, purin türevlerinde ise -ozin eki ile biten geleneksel adları vardır [41].



Purin bazlı nükleosidler



Pirimidin bazlı nükleosidler

Şekil 1.8 RNA dan elde edilen başlıca nükleosidler

### 1.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, sporopollenin, fonksiyonlu gruplar eklenerek ligand değiştirici olarak hazırlanmıştır. Ligand değiştirici olarak hazırlanan sporopolleninin ligand adsorpsiyonu, ligand adsorpsiyon kinetiği çalışılmış ve adsorpsiyonun sıcaklık ve pH ile değişimi incelenmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın amacı, ligand değiştirme prosesleri için özel bir şelat polimer üzerinde nükleik asit bazları ve nükleosidlerin ligand adsorpsiyonunun incelenmesidir. Ayrıca nükleik asit bazları ve nükleosidlerin ayrılma ve saflaştırılmasında biyokimyasal uygulamalar için yeni bir "ligand-değiştirici adsorban" geliştirmektir.



## 2. MATERYAL ve METOD

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligand değiştirici olarak *Lycopodium clavatum* sporları (Fluka)

Nükleik asit bazları (adenin, urasil), Nükleosidler (adenozin, üridin),

Amonyak, Bromoasetik asit, Diaminoetan, Kobalt klorür (Merck)

### 2.2. Kullanılan Aletler

UV-Visible Spektrofotometre (160-A Shimadzu)

Peristaltik Pompa (P1 Pharmacia Fine)

pH metre (Orion SA-720)

Termostatlı su banyosu

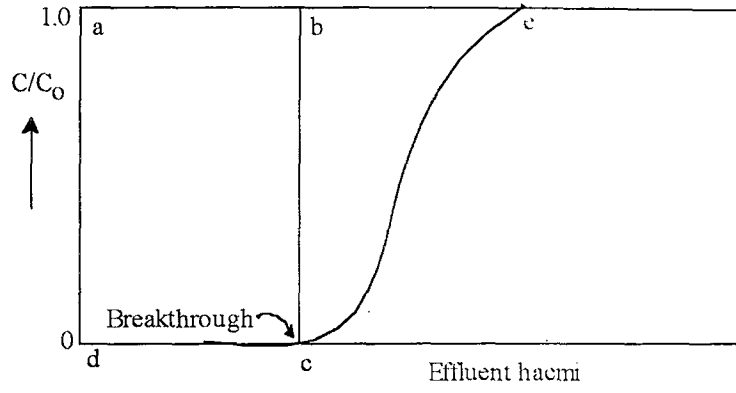
Kolonlar

(S.Ü. Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü - KONYA )

### 2.3. Metod

Reçine ile bir çözeltinin temasa getirilmesinin iki yolu vardır; batch metodu ve kolon metodu. Batch metodunda ligand değiştirici ve çözelti teması, süspansiyon halinde karıştırılarak veya titreşim yaptırılarak sağlanır. Dengeye gelindikten sonra değiştirici, çözelti fazından filtrasyon, çöktürme veya santrifüj yoluyla ayrılır ve her iki faz analiz edilir. Kolon metodu, reçine ihtiva eden bir kolon içinden çözeltinin basınçla veya serbestçe akması işlemlerinden oluşur. Burada reçine kolonundan çıkan çözelti fraksiyonlar halinde toplanır ve bunlar sıra ile analiz edilir. Bu çalışmada kolon metodu kullanılmış olup, ölçümler sürekli metod ile yapılmıştır. Sürekli ölçümler sonucunda elde edilen grafiklerden (breakthrough) ligand değiştiricinin adsorbe ettiği ligand miktarı hesaplanarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Adsorbe olan ligand miktarının tespit edilmesinde kullanılan breakthrough eğrisi şematik olarak Şekil 1.9'da verilmiştir.



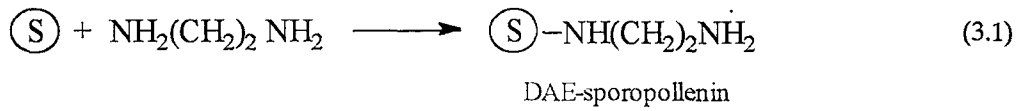
Şekil 1.9

Şekilde  $abcd$  ile belirlenmiş alan Breakthrough kapasitesi ile,  $aecd$  ile belirlenmiş alan ise toplam kapasite ile orantılıdır [33].

### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. Sporopollenine Fonksiyonlu Grupların Bağlanması

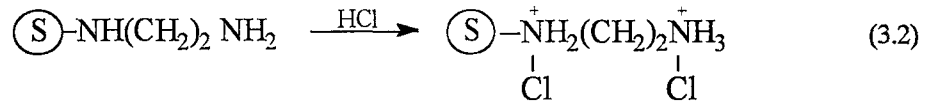
*Lycopodium clavatum* bitki sporlarından hazırlanan yaklaşık 50 g sporopollenin 450 mL'lik susuz toluen ile karıştırılır. Daha sonra oluşan bu süspansiyona 150 mL 1,2-diaminoetan eklenerek 20 saat kadar bir geri soğutucu ile kaynatılır. Bu şekilde 1,2-diaminoetan, sporopollenine bağlanmış olur. Reaksiyon;



şeklindedir [30].

Daha sonra süspansiyon soğutulur, süzülür ve toluenle yıkanır. Böylece diaminoetil-sporopollenin (DAE-sporopollenin) elde edilir.

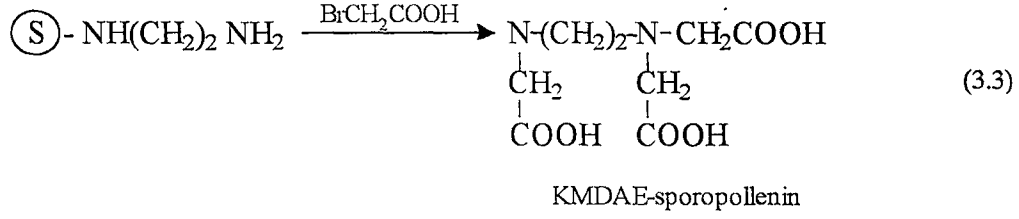
Depolanması gereken DAE-sporopollenine HCl ilave edilmesi gerekir. Aksi halde DAE-sporopollenin havada bulunan CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek bünyesindeki aminleri karbonatlarına çevirir. Sporopolleninin HCl ile reaksiyonu için 2 M'lık HCl kullanılır ve daha sonra su ile yıkanır. Son olarak etanol ve eter ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılır. Diaminoetil-sporopolleninin hidroklorik asit ile reaksiyonu,



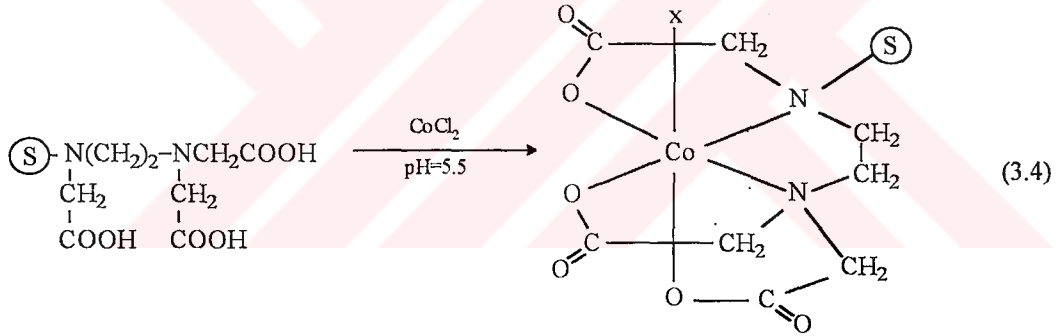
şeklindedir [30]. Asit formundaki diaminoetil-sporopollenin kullanılmak istendiği zaman alkollü sodyum hidroksit ile muamele edilir, sırasıyla su, etanol ve diklorometan ile yıkanır.

Bir reaksiyon kabına yaklaşık 50 g DAE-sporopollenin alınır. 32 mL 2M NaOH ve 32 mL 1 M NaHCO<sub>3</sub> ile nötrleştirilen bromoasetik asit reaksiyon kabına

eklenir. Oda sıcaklığında bu süspansiyon 12 saat boyunca karıştırılır. Karboksimetil diaminoetil-sporopollenin elde edilir. Daha sonra sırayla su, sulu asetik asit çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır ve kurutulur. Reaksiyon,



şeklinde [30]. Karboksimetil diaminoetil-sporopollenin, 1M CoCl<sub>2</sub> çözeltisi ile (pH=5.5) uzun süre (12 saat veya daha fazla) manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak Co(II) ile yüklenir. Daha sonra süspansiyon süzülerek saf su ile yıkanır. Reaksiyon aşağıdaki şekildedir [30, 42].



### 3.2. Ligand Değiştirici Sporopollenin

Reçine ismi:	Karboksimetil diaminoetil-sporopollenin
Reçinenin tabiatı:	Polimer ( <i>Lycopodium clavatum</i> )
Fonksiyonlu grup:	$\begin{array}{c} \text{-N(CH}_2)_2\text{-NCH}_2\text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$
Donor atom:	O (-COOH)
Merkezi metal iyonu:	Co(II)



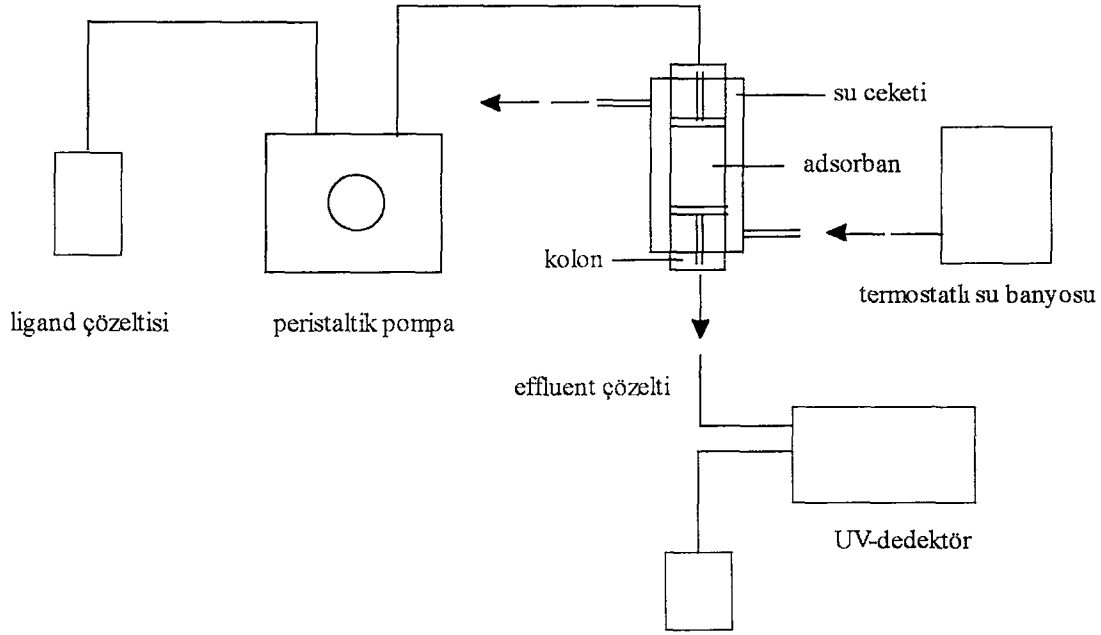
Fonksiyonlu gruplar bağlanmadan önce ligand tutma özelliği göstermeyen tabii bir polimer olan sporopollenin, fonksiyonlu grupların bağlanması ile ve metal ile yüklenmesi sonucunda yapısında şelatlaşmış kompleks bulunduran bir ligand değiştirici olarak hazırlanmıştır. Böylece katı fazda, ligandların adsorpsiyonu için gerekli olan “doymamış kuvvetler” meydana getirilmiştir.

### 3.3. Ligand Değiştirici Kolonunun Hazırlanması

Ligand değiştirici olarak hazırlanan reçine damıtılmış su ile süspansiyon haline getirilir. Ligand değiştirici, peristaltik pompa yardımıyla geniş çaplı hortumlara alınarak, çıkışına filtre kağıdı ve cam pamuğu yerleştirilmiş kolona pompalanır. Daha sonra peristaltik pompa ile damıtılmış su kolona pompalanır. Süspansiyon halindeki sporopolleninin kolona iyice yerleşmesi için kolondan saf su sürekli geçirilir. Kolonda hava kabarcığının olmadığından emin oluncaya kadar bu işlem sürdürülür. Kolonda kalabilecek bir hava kabarcığının veya bir boşluğun olması “çok yol etkisine” yol açar ve deney sonuçlarında hataya sebep olur.

### 3.4. Ligand Değiştirme ve Elüsyon İşlemleri

Deneyler, sürekli kolon metodu ile yapılmıştır (Şekil 3.1). Ligand değiştirici, hava kabarcıkları kalmayacak şekilde kolona doldurur ve peristaltik pompa ile 1 M  $\text{NH}_3$  verilerek kolonda daha önceden tutulmuş olan maddeler uzaklaştırılır. Kolon daha sonra su (ligandın çözücüsü) ile dengeye getirilir. Kolon dengeye geldikten sonra ligand çözeltisi yine peristaltik pompa ile kolona verilir ve kolon tarafından adsorplanmadan çıkan madde miktarı UV dedektör tarafından sürekli olarak tespit edilir. Ligand konsantrasyonları  $0.25-2 \times 10^{-4}$  mol/L olarak seçilmiştir. Dedektör 260 nm dalga boyuna ayarlanır, peristaltik pompa ve dedektör aynı anda çalıştırılarak gerekli miktarda ligand miktarı kolondan geçirilerek deney tamamlanır.



Şekil 3.1 Kolon metodu ile ligand adsorpsiyonu

En uygun kolon boyunun tespit edilmesi amacıyla çeşitli uzunluktaki kolonlara ligand değiştirici reçine yüklenmiş ve deneyler yapılmıştır. 0.9X20 cm boyutundaki kolona  $5.10^{-4}$  M Adenin peristaltik pompa ile verildi, ancak kolondan adeninin çıkışı gözlenemedi. 0.4X10 cm boyutundaki kolon ile yapılan denemede ise, kolona 180 mL adenin çözeltisi verildikten sonra ancak kolondan adeninin çıkışı gözlenebilmiştir.

Verilen ligand konsantrasyonlarına göre reçine miktarının fazla olması nedeni ile reçine uzun sürede kapasitesine erişmektedir. Sürenin kısaltılması amacıyla kolon uzunluğu 0.4X1 cm olarak değiştirilmiştir.

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Nükleik asit bazları ve nükleosidlerin, ligand değiştirici olarak hazırlanan Co(II)-KMDAE-sporopollenin şelat reçinesinde ligand değiştirme reaksiyonları ile tutulmaları sağlanmıştır. Ligand değiştiricinin koordinasyonunu tamamladığı ligand ile adsorbe edilmek istenen ligandın yer değiştirmesi



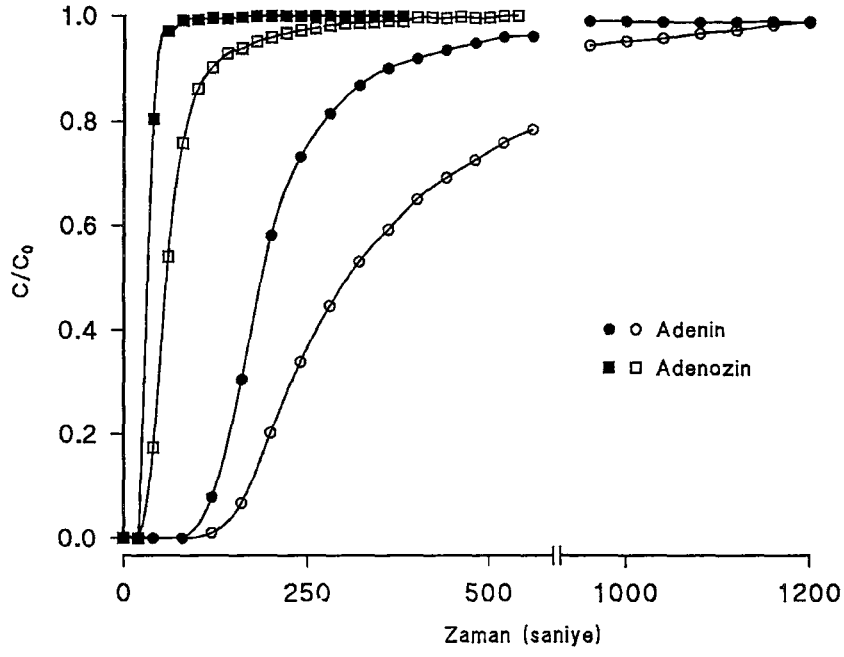
dengesi ile gösterilebilir. Buna göre ligand değiştiricinin,



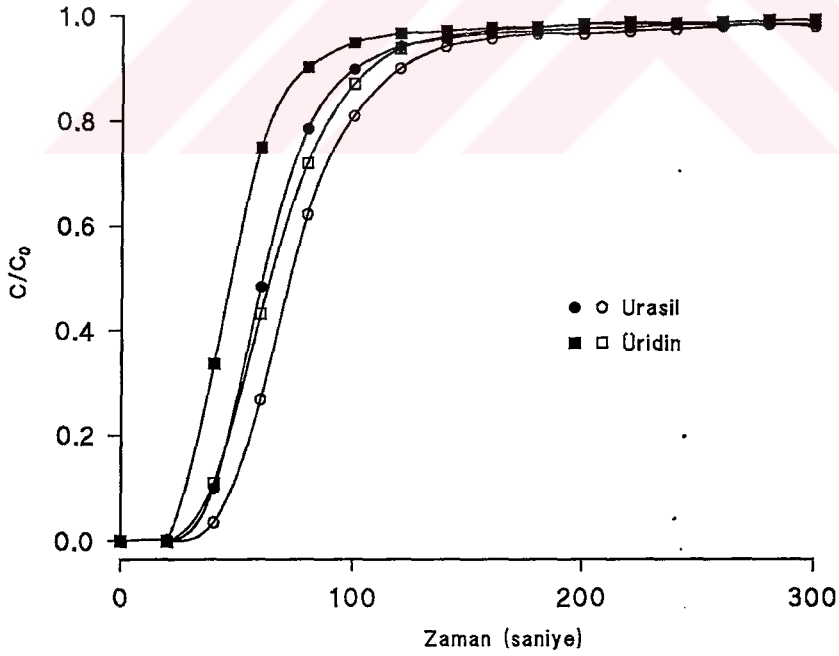
şeklindeki bir denge reaksiyonu ile rejenere edilmesi mümkün olur. Her ligandın farklı kuvvetlerle ligand değiştiriciye bağlanmaları, ligand değiştiricinin ligandlar üzerinde bir seğiciliğinin olmasını sağlamıştır. Ligandların sulu çözeltiden adsorpsiyonu, sabit sıcaklıkta yapılmış olup, ayrıca pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ligandların nasıl davrandığı incelenmiştir. Değişik pH ve sıcaklıklarda ligandların farklı davranışlar gösterdiği ve ligand adsorpsiyonunun önemli lde değiştiği tespit edilmiştir.

##### 4.1. Co(II)-KMDAE-sporopollenin'in Ligand Adsorpsiyonu

Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde nükleik asit bazlarının adsorpsiyonunun, nkleosidlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Nükleik asit bazları ve onların nkleosidleri aynı sayıda donör azot atomuna sahip olmalarına rağmen; ligand değiştirici, nkleosidlerdeki OH grupları ile hareketli faz arasındaki hidrofilik etkileşme sebebiyle nükleik asit bazlarını nkleosidlerden daha fazla adsorplamıştır.



Şekil 4.1 Co(II) -KMDAE-sporopollenin üzerine adenin ve adenozinin adsorpsiyonu. Sıcaklık 25 °C. Akış hızı: 0.80 mL/dk. Başlangıç konsantrasyonu: (●) 0.05 mmol/L, (○) 0.2 mmol/L.



Şekil 4.2 Co(II) -KMDAE-sporopollenin üzerine urasil ve üridinin adsorpsiyonu. Sıcaklık 25 °C. Akış hızı: 0.80 mL/dk. Başlangıç konsantrasyonu: (●) 0.05 mmol/L, (○) 0.2 mmol/L.

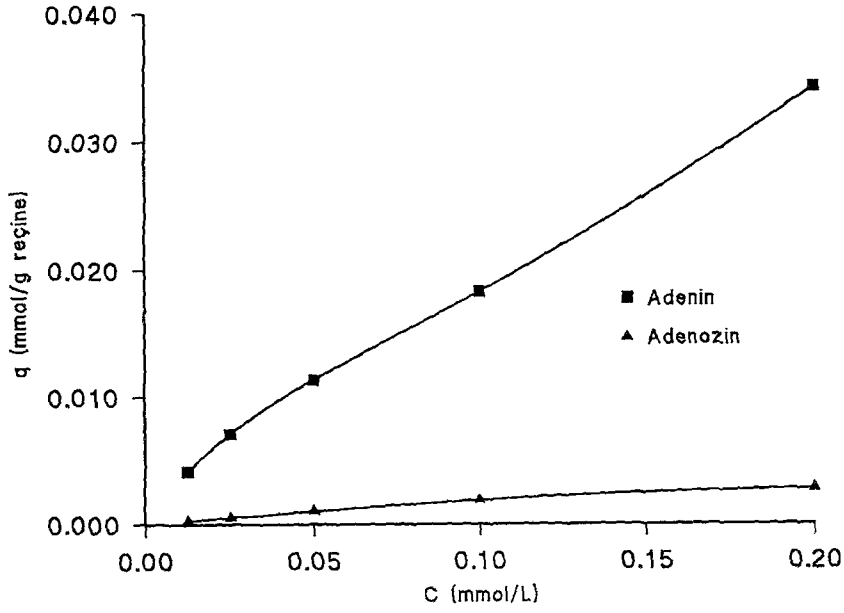
Purin ve pirimidin halkalarına bağlı olan riboz halkaları sıvı fazdaki çözünlüğü artırdığından ve molekül çapının büyümesine neden olduğundan, sıvı faza geçme eğilimleri artmıştır. Nükleik asit bazları Şekil 4.1 ve 4.2’de görüldüğü gibi yüksek breakthrough kapasiteleri ile tutunurlar.

En yüksek başlangıç konsantrasyonu (0.2 mmol/L) ile yapılan deneyler sonunda elde edilen breakthrough kapasiteleri; adenin, adenzin, urasil ve üridin için sırasıyla 0.01175, 0.00155, 0.00220, ve 0.00142 mmol/g reçine olarak ölçülmüştür. Breakthrough eğrilerinden görüldüğü gibi adenin, diğer ligandlara göre çok daha fazla miktarda adsorplanmıştır.

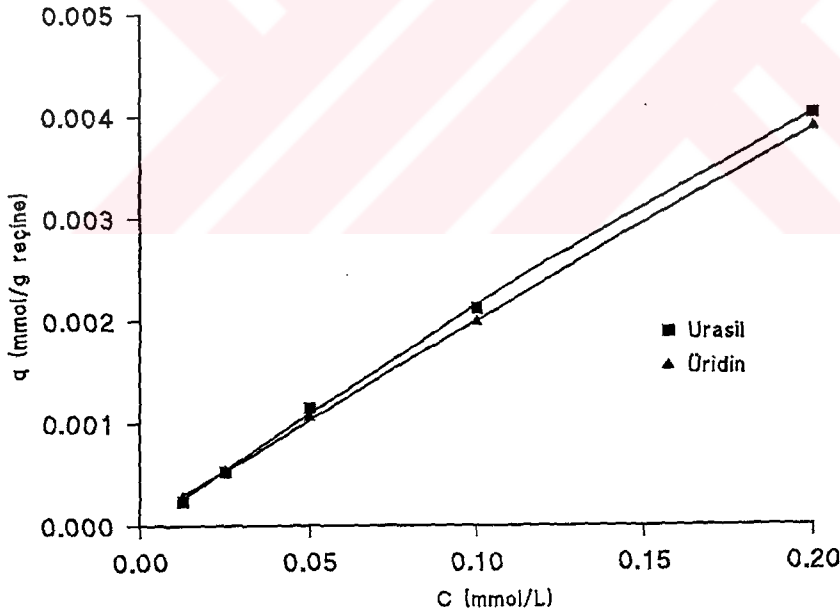
Co(II)-KMDAE-sporopollenin ile ligandların adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermi Şekil 4.3 ve 4.4’de görülmektedir. Reçinenin adsorpladığı ligand miktarı, breakthrough eğrilerinden aşığıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 V \left( \frac{A_U}{A_U + A_D} \right)}{W} \quad (4.3)$$

Burada  $C_0$ , sıvı fazdaki ligandın başlangıç konsantrasyonunu;  $V$ , sıvı fazın hacmini;  $W$ , reçinenin gram miktarını;  $A_U$  ve  $A_D$  ise, sırasıyla adsorplanmış ve adsorplanmamış ligand yüzdesini gösterir. Buna göre, formüldeki oran tutulan ligand miktarının, kolona verilen toplam ligand miktarına oranı olarak verilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, 0.0125 mmol/L ile 0.200 mmol/L arasında 5 değişik başlangıç konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4).



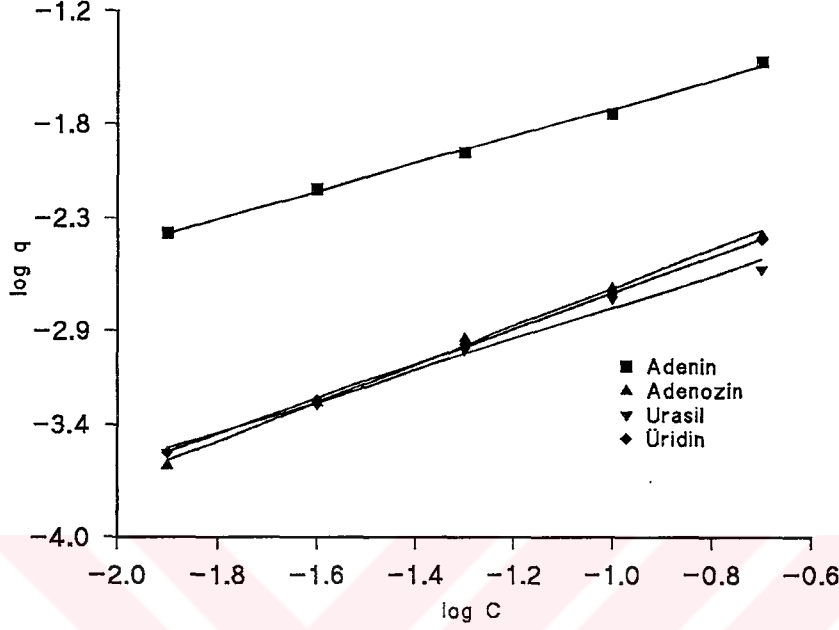
Şekil 4.3 Adenin ve adenozinin Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde adsorpsiyon izotermi. Sıcaklık 25 °C



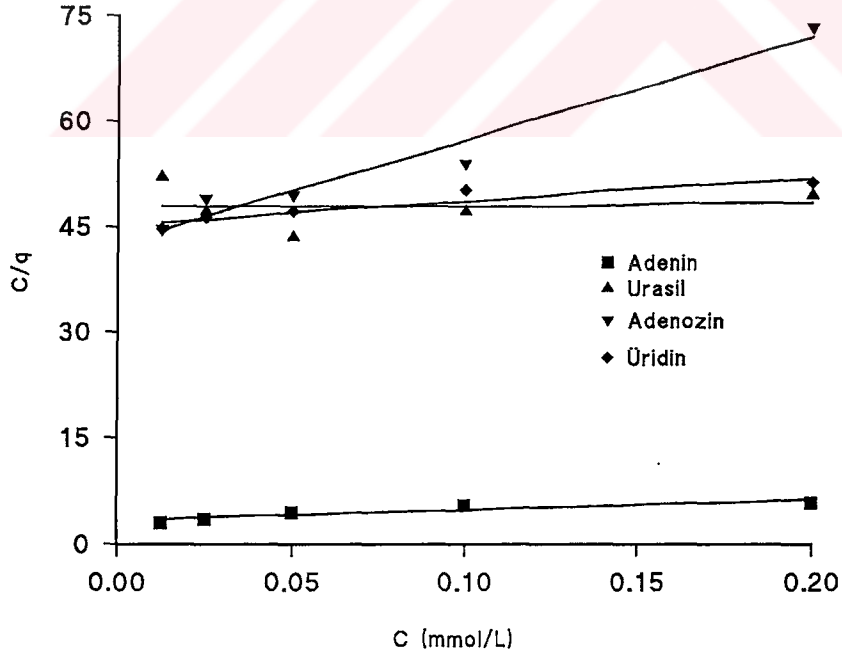
Şekil 4.4 Urasil ve üridinin Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde adsorpsiyon izotermi. Sıcaklık 25 °C

Ligandların Co(II)-KMDAE-sporopollenin şelat reçinesi üzerinde adsorplanmalarına ilişkin Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da

verilmiştir. Ligandların adsorpsiyon davranışlarının Langmuir ve Freundlich izoterm yaklaşımlarına uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5 Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde ligandların Freundlich izotermi. Sıcaklık 25 °C



Şekil 4.6 Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde ligandların Langmuir izotermi. Sıcaklık 25 °C

Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri Şekil 4.5 ve 4.6'dan en küçük kareler metodu ile hesaplanmış olup, Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 1. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Parametreleri

Ligand	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	$A_s$ (mmol/g reçine)	$K_b$ ( $l \text{ mmol}^{-1}$ )	Korelasyon katsayısı	k (mmol/g reçine)	n	Korelasyon katsayısı
Adenin	0.07	4.28	0.904	0.11	1.33	0.998
Urasil	0.28	0.07	0.086	0.02	0.98	0.998
Adenozin	0.01	2.33	0.979	0.01	1.19	0.996
Üridin	0.03	0.74	0.933	0.02	1.05	0.999

Ligandların adsorpsiyon verileri, Freundlich izoterm yaklaşımına son derece uyum göstermiştir ve korelasyon katsayıları, 0.996-0.999 arasında gerçekleşmiştir. Urasil dışındaki diğer ligandların adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm yaklaşımına da uyum göstermiş olup korelasyon katsayıları 0.904-0.979 arasında gerçekleşmiştir. Ancak urasil Langmuir izoterm yaklaşımına uygun sonuçlar vermemiş olup, korelasyon katsayısı 0.086 olarak gerçekleşmiştir.

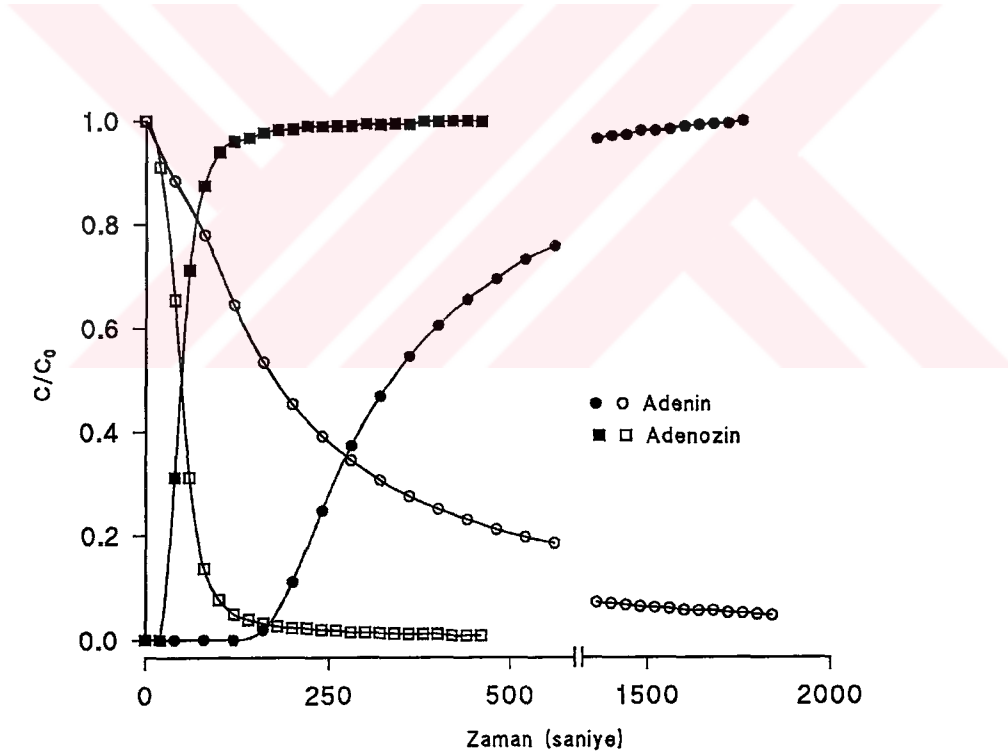
Adsorpsiyon izoterminden görüldüğü gibi, ligand adsorpsiyonu konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gerçekleşmiştir. Ligand adsorpsiyonu, Langmuir'in kimyasal adsorpsiyon üzerine teorik düşüncelerle kurmuş olduğu Langmuir izoterm yaklaşımından daha çok, deneysel verilere dayanarak ortaya atılan ve adsorbe olacak madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişen Freundlich izoterm yaklaşımına uymaktadır.

Ligandların adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.7 ve 4.8'da verilmiştir. Adsorbe olmuş ligandların desorpsiyonları, adsorpsiyon sırasında kullanılan ligand hacmine bağlı kalınarak, ligandların çözücüsü olan su ile yapılmıştır. Şekil 4.7 ve 4.8'de görüldüğü gibi, nükleosidlerin desorpsiyonu, nükleik asit bazlarından daha hızlı gerçekleşmiştir. Bütün deneylerde, adenin desorpsiyonu daha uzun sürelerde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, nükleik asit bazları ve nükleosidlerin saflaştırılması ve ayrılmasında şelat reçinenin önemli bir özelliğini ortaya koymaktadır.

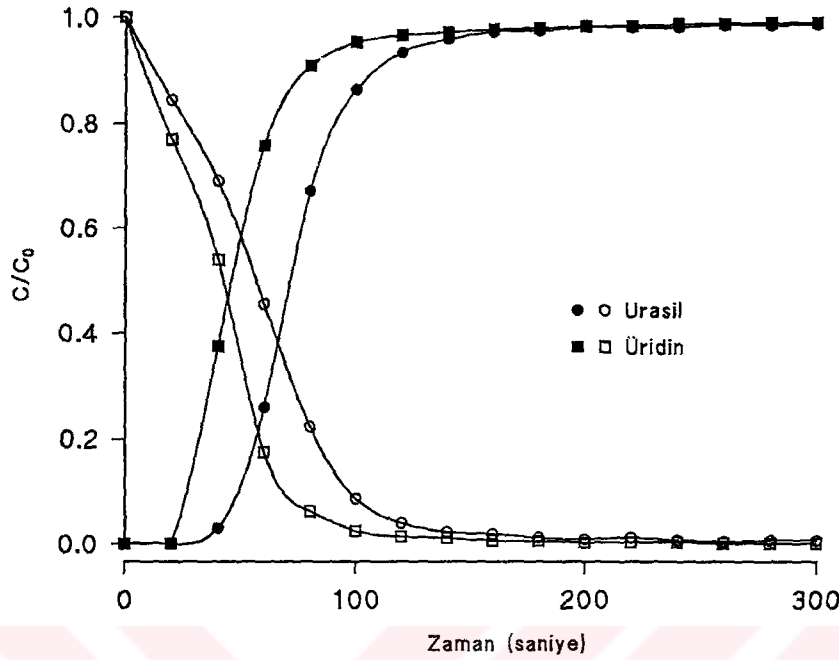


Nükleik asit bazları ve nükleosidlerin adsorpsiyonları karşılaştırıldıkları zaman, nükleik asit bazlarının daha uzun alıkonma zamanı ile kolonda tutuldukları görülür. Bu çalışmadan ligand adsorpsiyonu hakkında şu şekilde bir genelleme çıkarılabilir; Şekil 4.7 ve 4.8'de görüldüğü gibi, güçlü bazlar, zayıf bazlara göre reçinede daha fazla tutunurlar. Nükleik asit bazları ve nükleosid molekülleri karşılaştırılacak olursa, küçük moleküller, büyük moleküllere göre daha yavaş desorbe edilir.

Adsorpsiyon işleminden sonra reçine, adsorpsiyon işleminde kullanılan aynı miktar ligand çözücüsü ile rejenere edilmiştir ve adenin, urasil, adenozin ve üridin sırasıyla % 61, 76, 98 ve 87 oranlarında geri kazanılabilmıştır (Şekil 4.7 ve 4.8).



Şekil 4.7 Adenin ve adenozinin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L

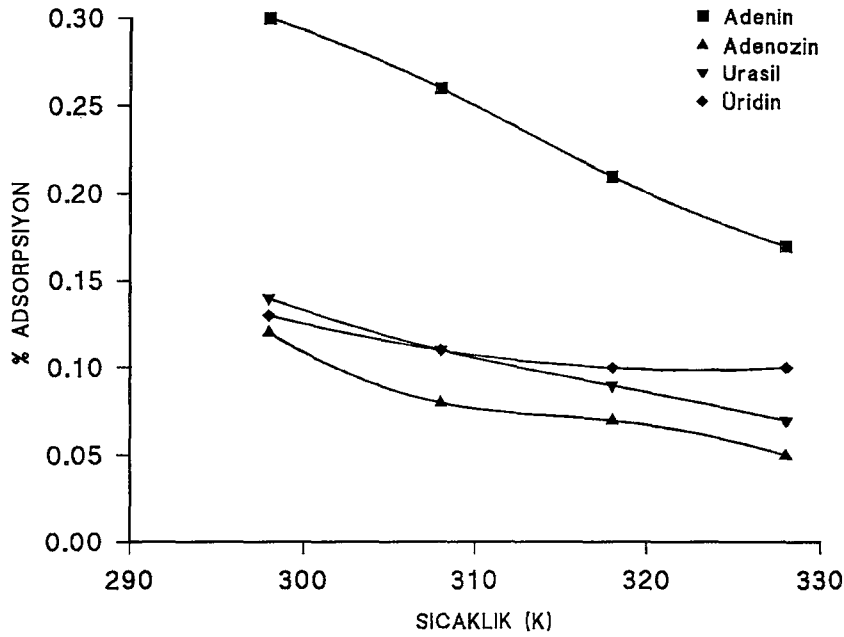


Şekil 4.8 Urasil ve üridinin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L

#### 4.2. Ligand Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Nükleik asit bazları ve nükleosidlerin, ligand değiştirici Co(II)-KMDAE-sporopollenin şelat reçinesinde tutulmaları sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiş ve sıcaklığın, ligandların davranışlarını etkilediği, adsorpsiyon parametrelerini değiştirdiği tespit edilmiştir.

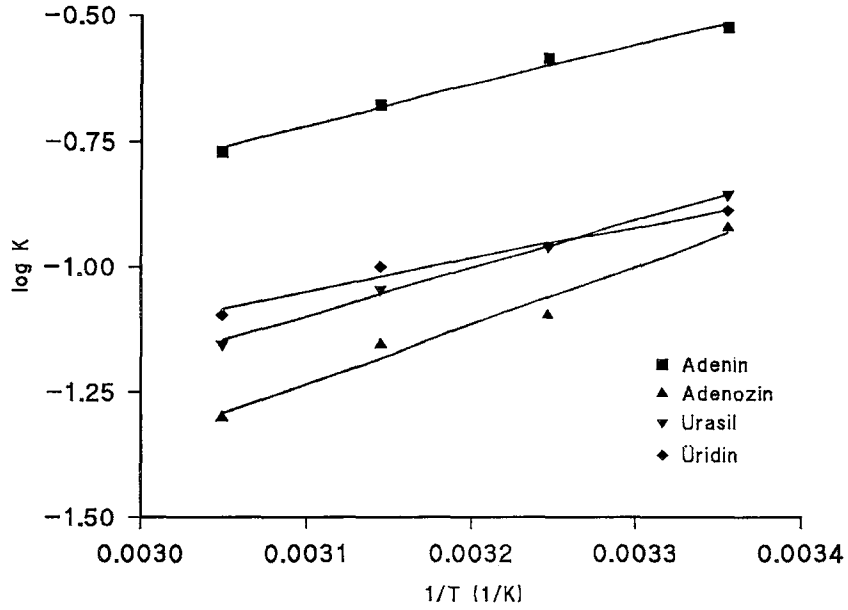
Değişik sıcaklıklarda, reçinenin doyumluk anına kadar sürdürülen adsorpsiyon işleminden sonra tutulan ligand miktarları hesaplanmıştır. Değişik sıcaklıklar için elde edilen bu ligand miktarları dikkate alınarak % adsorpsiyon-sıcaklık grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Ligandların değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyon yüzdeleri  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L

Grafikten de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile adsorbe edilen ligand miktarları önemli ölçüde azalmıştır. Bu azalma, ligandlar ile adsorban arasındaki etkileşimlerin azalmasından olduğu kadar, sıcaklığın artması ile hareketli faz ile ligandların etkileşimlerinin artmasından da kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile adeninin ligand değiştiricideki adsorpsiyonu hızla azalmıştır. Bu, sıcaklığın artması ile adeninin sulu fazda diğer ligandlara göre çözünürlüğünün artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın az miktarda değiştirilmesi bile adsorbe olan madde miktarı üzerinde etkili olabilmektedir.

Değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarda ortaya çıkan adsorpsiyon ısılarındaki farklılıklar, adsorban üzerinde fiziksel veya kimyasal çekim kuvvetleriyle meydana gelen adsorpsiyonun olup olmamasına bağlıdır [43]. Adsorpsiyon ısılarını elde etmek üzere, adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklık ile  $\log K-1/T$  şeklindeki fonksiyonu [44] göz önüne alınarak Şekil 4.10'daki grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.10

Şekil 4.10'da verilen grafikten hesaplanan adsorpsiyon ısıları Tablo 4.2'de verilmiştir. Adsorpsiyon ısılarının negatif olarak bulunması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2 Ligandların Adsorpsiyon Isıları

Ligand	Adsorpsiyon Isısı (cal/mol)
Adenin	- 3714.0
Adenozin	- 5367.1
Ürasil	- 4425.3
Üridin	- 3005.9

Bulunan adsorpsiyon ısıları fiziksel adsorpsiyon ısıları mertebesindedir. Adsorpsiyon ısıları yönünden düşünülürse bu bir fiziksel adsorpsiyon gibi görülürse de, adsorpsiyon sırasında gerçekleşen etkileşimler açısından bu adsorpsiyon bir ligand

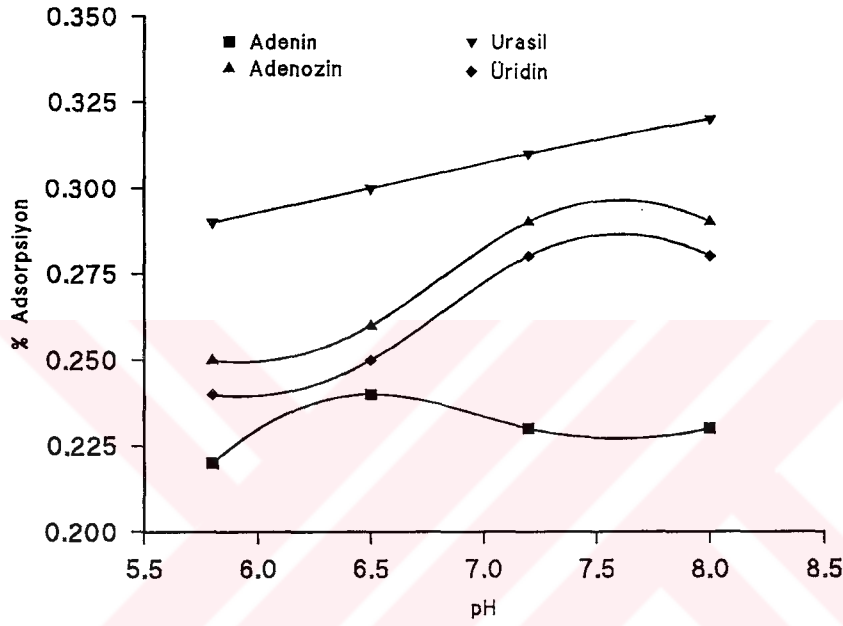
adsorpsiyonudur. Çünkü fiziksel adsorpsiyonda gerçekleşen etkileşimler basit van der Waals kuvvetleridir ve yapıya özel kuvvetler değildir. Fiziksel adsorpsiyonda en etkili olan parametre sıcaklıktır. Ligand adsorpsiyonunda ise sıcaklığın yanında adsorbe edilen maddenin ligand etkinliği çok önemli bir rol oynar. Ligand değiştiricinin, çok farklı kuvvetlerle ligand ile etkileşmesi, ligandlar için önemli derecede bir seçicilik ortaya koyar. Ligand adsorpsiyonu Le Chatelier ilkesine uyarak bir denge içinde tersinir bir reaksiyon ile gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan madde arasında karşılıklı kimyasal etkileşimin ortaya çıktığı zaman meydana gelebilir ve kuvvetli kimyasal bağlarla oluşur. Oluşan bu kuvvetli kimyasal bağlar nedeniyle, kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı da diğer adsorpsiyonlara göre daha fazla olur. Kimyasal adsorpsiyonda bağların kuvvetli olması reaksiyon dengesini, adsorpsiyon lehine kaydırır ve reaksiyon tersinir olmaktan oldukça uzaklaşır.

#### 4.3. Ligand Adsorpsiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Ligandların ligand değiştirici üzerinde adsorplanan miktarları ligandın konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Konsantrasyon artışı ile adsorbe olan ligand miktarı da artar. Sıcaklık artışı ise adsorpsiyonu azaltır. Bu iki parametreden başka pH değişiminin adsorbe olan ligand miktarı üzerine etkisini incelemek üzere yapılan deneyler göstermiştir ki, sıcaklığın tersine pH'nın artışı adsorbe olan ligand yüzdesini genellikle artırmıştır. Adsorpsiyondaki bu artış, nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin ligand etkinliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

pH'nın artması, urasilin ligand gücünün artmasına paralel olarak adsorpsiyonunu artırmıştır. Nükleosidlerin adsorpsiyonunun pH ile birlikte hızlı bir şekilde artması, yapılarında bulunan riboz gruplarının, sulu fazdaki hidrofilik etkileşimlerinin hızla azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple pH'nın artması, nükleosidlerin ligand etkinliğini hızla artırmıştır. Adenin maksimum adsorpsiyon yaptığı pH, 6,5 olarak gözlenmiştir.

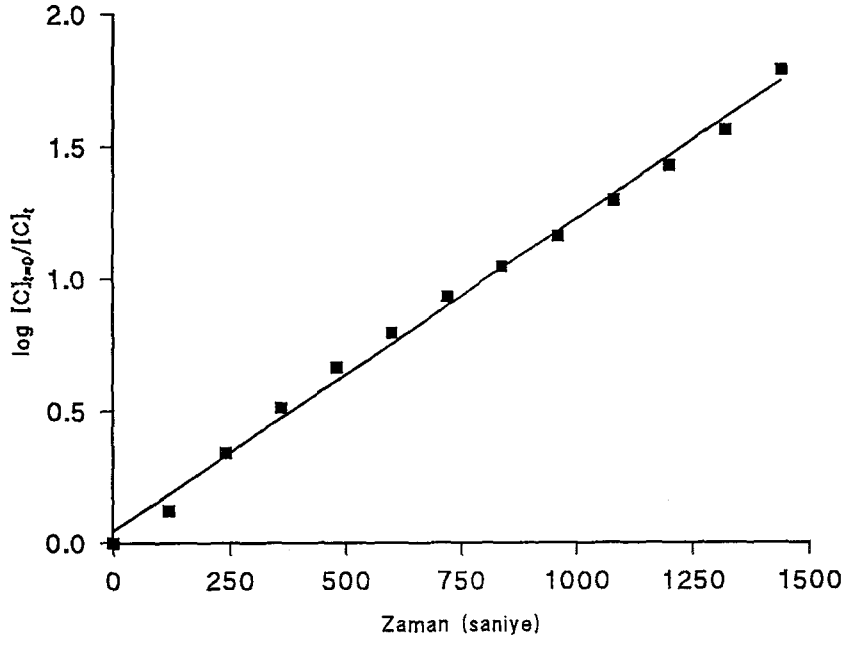
Sulu ortamda yapılan deneylerde, adeninin diğer ligandlardan daha fazla adsorbe olmasının bir nedeni de, sulu fazda çözünürlüğünün az olmasıdır. Asidik ve bazik bölgede, adeninin çözünürlüğü artmaktadır. Bu ise, asidik ve bazik bölgelerde adeninin adsorbe olmasını azaltmaktadır. Ligand adsorpsiyonu ile pH arasındaki ilişki Şekil 4.11’ deki grafik ile verilmiştir.



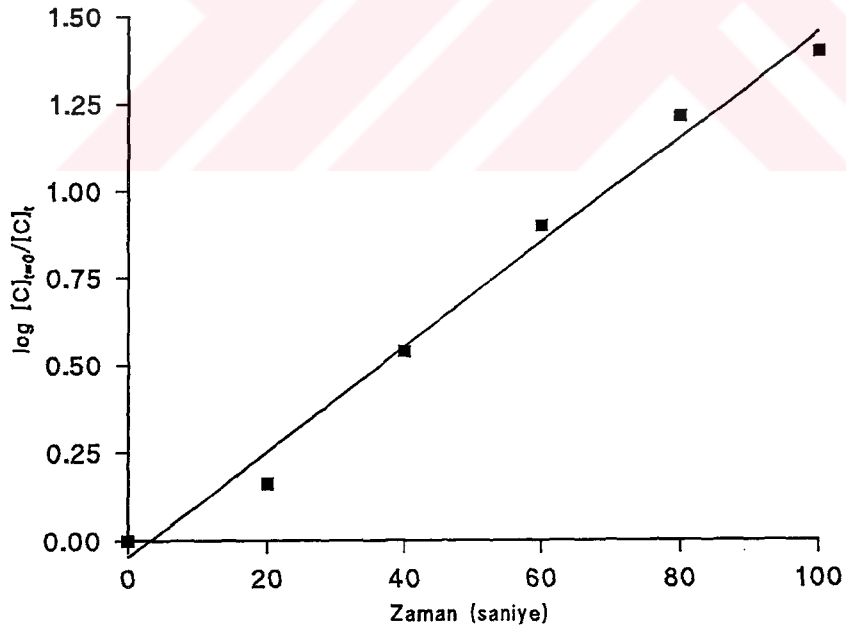
Şekil 4.11 Ligandların değişik pH'lardaki adsorpsiyon yüzdeleri  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L

#### 4.4. Ligand Adsorpsiyon Kinetiği

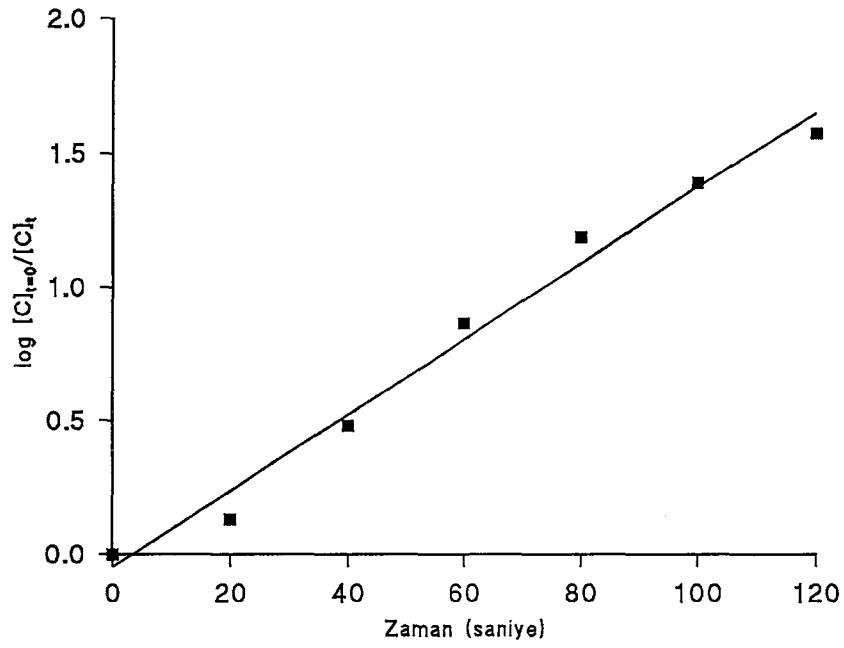
Ligandların Co(II)-KMDAE-sporopollenin üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirilirken sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon hızları, özellikle ilk hızları üzerinde çok etkili oldukları gözlenmiştir. Ligandların 25 °C’de adsorplanma hızlarına ilişkin verilen Şekil 4.12-15’deki grafikler incelenirse; adenin dışında diğer ligandların hızlarının birbirine oldukça yakın oldukları gözlenebilir. Ligand konsantrasyonları sabit tutularak yapılan deneylerde elde edilen veriler, ligand adsorpsiyon kinetiğinin birinci mertebeden olduğunu göstermektedir.



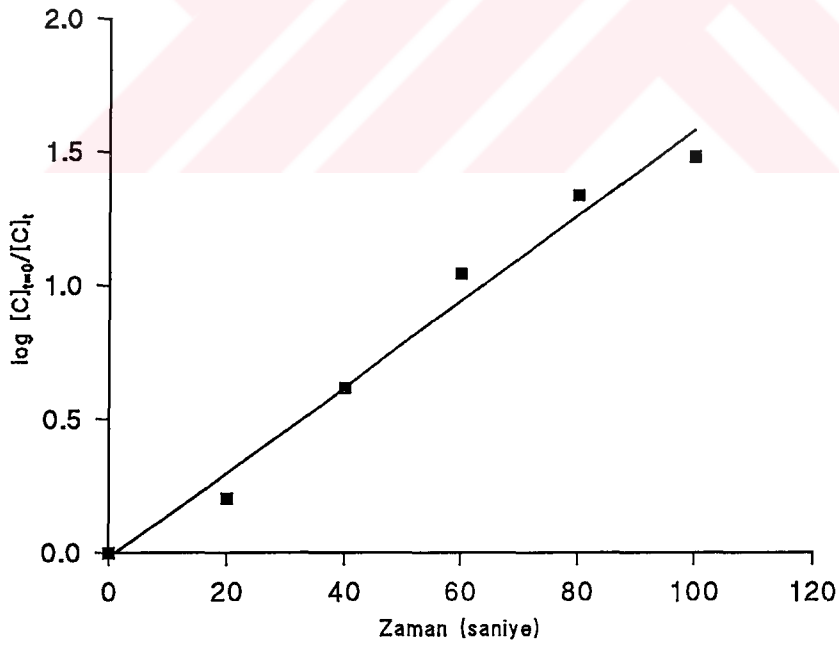
Şekil 4.12 Ligand: Adenin. Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.13 Ligand: Adenozin. Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.14 Ligand: Urasil. Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.15 Ligand: Üridin. Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Ligand değiştiricinin, ligand adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Adenin, ligand değiştirici tarafından diğer ligandlara göre daha fazla, ancak düşük bir hızla adsorplanmaktadır.

Tablo 4.3 Ligandların 25 °C deki Adsorpsiyonlarına İlişkin Hız Sabitleri

Ligand	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )
Adenin	2.74X10 <sup>-3</sup>
Adenozin	3.46X10 <sup>-2</sup>
Urasil	3.29X10 <sup>-2</sup>
Üridin	3.70X10 <sup>-2</sup>

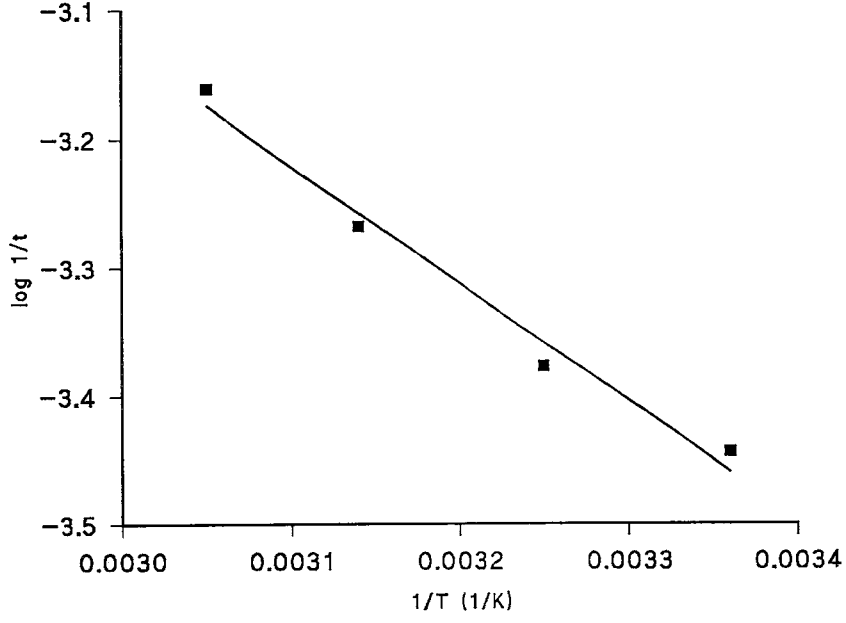
Sıcaklıklar ile reaksiyon hız sabiti arasındaki ilişki,

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.4)$$

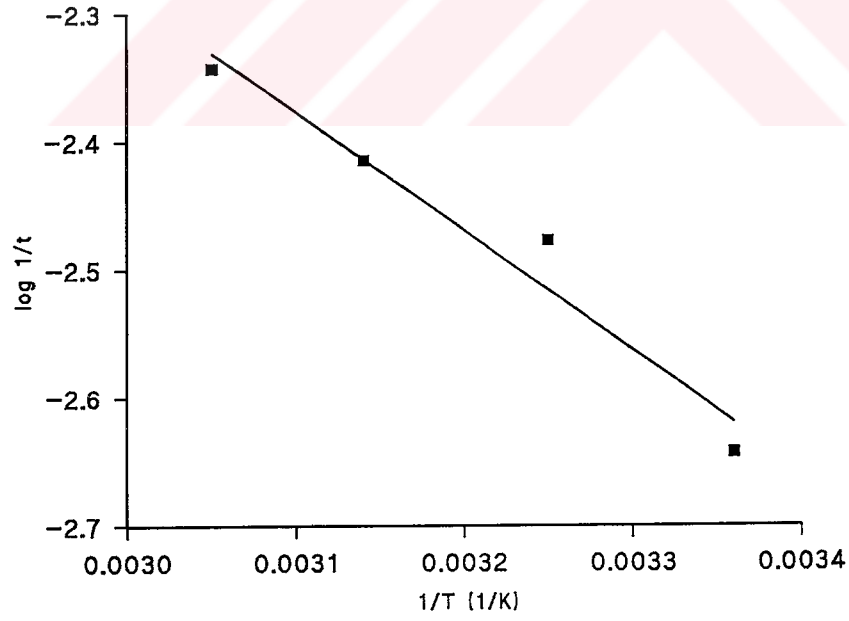
Arrhenius denklemi ile verilir. Bu denklemin logaritması alınarak,

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303} \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

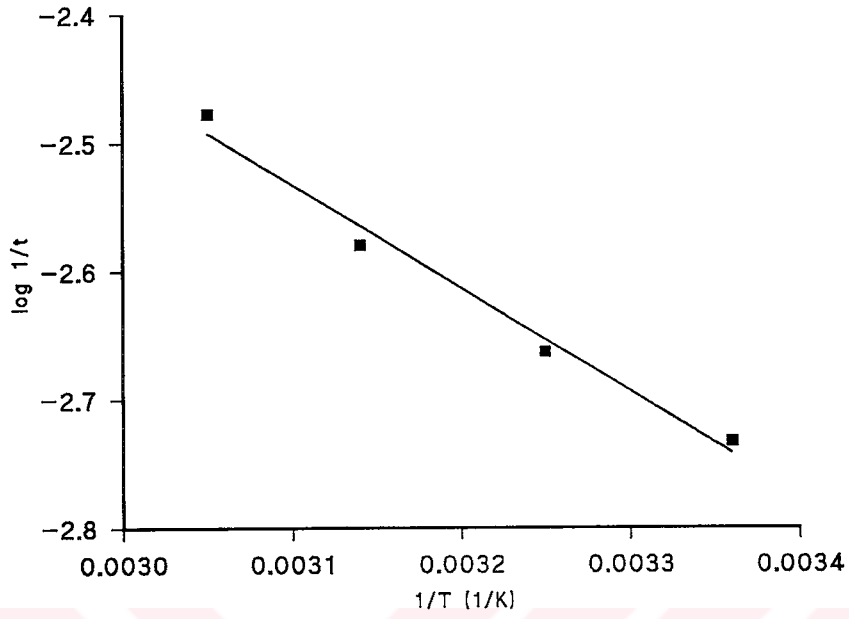
bağıntısı bulunur. Değişik sıcaklıklarda (25-55 °C) elde edilen ligand değiştirme reaksiyonlarının tamamlanma süreleri ve sıcaklık değerleri kullanılarak ve  $\log(1/t) - (1/T)$  olduğu gözönüne alınarak çizilen  $\log(1/t) - (1/T)$  grafikleri Şekil 4.16-19'da verilmiştir.



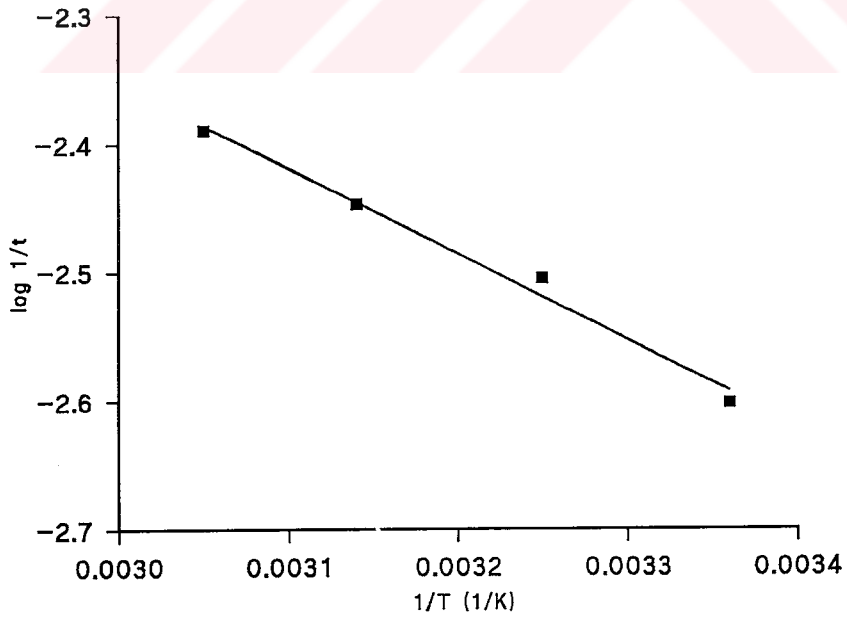
Şekil 4.16 Adenin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.17 Adenozin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.18 Urasilın adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L



Şekil 4.19 Üridinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği  
Başlangıç konsantrasyonu: 0.1 mmol/L

Grafikten de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda ligand değişimi daha kısa sürede gerçekleşmekte, ancak adsorbe edilen miktarlar düşük sıcaklıklardaki adsorbe edilen ligand miktarlarından daha az olmaktadır. Bu sonuç, adsorpsiyonun sıcaklık ile azaldığı şeklinde yapılan genelleme ile uyum içindedir. Şekil 4.16-19 ile verilen grafiklerden elde edilen ligandlara ait aktivasyon enerjileri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4 Ligandların Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjileri

Ligand	Aktivasyon Enerjisi (cal/mol)
Adenin	4187.7
Adenozin	4267.6
Urasil	3712.0
Üridin	3071.8

Tabii bir polimer olan sporopollenin, fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek ligand değiştirici olarak hazırlanmıştır; nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin sulu çözeltilerden kazanılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Co(II) yüklü KMDAE-sporopollenin şelat reçinesinin bu ligandları önemli ölçüde adsorbe ettiği ve daha da önemlisi adsorbe ettiği bu ligandları bir denge reaksiyonu ile geri bıraktığı tespit edilmiştir.

Sporopolleninin metal-ligand kompleksi, *Lycopodium clavatum*, etilendiamin, bromoasetik asitten hazırlanmıştır. Etilendiamin kompleksi, çok dayanıklı bir yapıya sahiptir, çözülme eğilimi çok düşüktür ve ligand değiştirici matriks için dayanıklı bir fonksiyonlu grup olarak davranır. Nükleik asit bazları ve nükleosidler, ligand değiştirici reçinenin fonksiyonlu grubundaki donör oksijen atomları ile koordinasyon oluşturarak tutunurlar. Böylece reçine fazında çok sağlam koordinasyon bileşiği oluşur. Co(II)-KMDAE-sporopollenin, sulu çözeltilerden nükleik asit bazları ve nükleosidlerin kazanılmasında alternatif bir adsorban olarak kullanılabilir.

Sporopolleninin tabii olarak bulunması, kolay elde edilebilmesi ve kimyasal maddelere karşı kararlı olması adsorban olarak kullanılmasındaki önemini artırmaktadır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri sırasında, fonksiyonel grupta bulunan metal iyonunun çözücü ile sızmadığı tespit edilmiştir. Ligand değiştirici sporopollenin ile yapılan bir adsorpsiyondan sonra kolon kolayca rejenere edilebilmektedir. Rejenerasyon sırasında kolona gönderilen çözücünün sıcaklığı artırılarak kolonun hızlı bir şekilde rejenere edilmesi sağlanabilir.

Ligand çözeltisinin pH'sının artması ile genellikle ligand etkinliğinin arttığı ve buna bağlı olarak da ligand adsorpsiyon yüzdesinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun yanında bazı pH aralıklarında ligandların çözelti ile etkileşimlerinin arttığı da tespit edilmiştir.

Sıcaklığın, adsorpsiyonu gerçekleştirilen liganların adsorpsiyonu üzerinde aynı etkiyi gösterdiği ve sıcaklığın artması ile adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. Sıcaklık adsorpsiyon üzerinde iki şekilde etkili olmaktadır. Bu etkilerden birisi katı faz, diğeri de sıvı faz üzerindeki etkisidir. Katı faz üzerinde gerçekleşen, ligand ile adsorban arasındaki etkileşim sıcaklığın artması ile azalır ve adsorpsiyon yüzdesinin de azalmasına neden olmaktadır. Sıvı fazda ise, sıcaklığın artması ile ligand daha fazla çözünmekte ve adsorbe olma eğilimi azalmaktadır. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon yüzdesinin azalmasının en önemli nedenlerinden biri de, adsorpsiyon sonunda ligandların daha düzenli bir hale geçmelerini, dolayısıyla entropi değişimini etkilemesidir. Sıcaklığın artması, entropinin pozitif yönde değişimine sebep olur ki; bu, dolaylı olarak adsorpsiyonun azalmasının bir nedeni; belki de fizikokimyasal olarak en önemli nedeni olarak görülebilir.

Bu çalışmada, bütün deneyler, kolon metodu kullanılarak yapılmıştır. Toplam ve breakthrough kapasiteleri, breakthrough tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin ligand değiştirici üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermlerine dayanarak çalışılmış ve aşağıdaki önemli sonuçlar elde edilmiştir.

- Ligand değiştirici reçine üzerinde ligandların adsorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun davranışlar göstermiştir; ancak urasilin adsorpsiyon davranışı, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymamıştır.
- Ligandların adsorpsiyon bağlanma sabitlerinin büyüklükleri aşağdaki şekilde sıralanmaktadır.

urasil < üridin < adenzin < adenin

- Reçinenin ligand değiştirme ve breakthrough kapasitesi, breakthrough tekniği ile kolayca belirlenmiştir.
- Adsorblanmış ligandlar, H<sub>2</sub>O ile kolayca desorbe edilerek, kolon rejenere edilebilmiştir.
- Adsorbe edilen ligand miktarının breakthrough eğrilerinden hesaplanması ile deneysel hatalar en aza indirilmiştir. Bu, verilerin güven aralığının oldukça yüksek olması ile de desteklenmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

1. H. İ. ÖZDEMİR, 1981, "Genel Anorganik ve Teknik Kimya", Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul.
2. M. CHANDA, K. F. O'DRISCOLL and G. L. REMPEL, 1984, "Ligand Sorption of Aromatic Amines on Resin-Bound Ferrous Ion", *Reactive Polymers*, 2, 279.
3. V. AMICARELLI, G. BALDASSARRE and L. LIBERTTI, 1979, "Thermoanalytical Study of Activated Carbon Regeneration: I. Desorption of Phenol and Aniline", *Thermochim. Acta*, 30, 247.
4. S. P. BYKOVA, V. A., LIVKE, V. V: REZNICHEMKO, M. N. RPTMISTROV and V. M. UDOV, 1979, "Bacterial Decomposition of the Main Components of Undiluted Waste Water from the Manufacture of Aniline Dyes". *Khim. Tekhnol. Vody*, 1, 70.
5. D. ÖZER, Z. AKSU, T. KUTSAL, A. ÇAĞLAR. 1992, "Atık Sularda Bulunan Nikel(II) İyonlarının *Cladophora crispata*'ya Adsorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisi", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 265.
6. Y. SAĞ, M. NOURBAKHS, D. ÖZER, Z. AKSU, T. KUTSAL, A. ÇAĞLAR, 1992, "Atık Sulardaki Kurşun(II) Kirliliğinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesinde Çeşitli Biyosorbentlerin Karşılaştırılması", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 271.
7. N. KOMŞU, Z. AKSU, T. KUTSAL, 1992, "Adsorpsiyon İzotermelerinin Atık Sulardaki Kadmiyum(II) İyonlarının Yeşil Alglerden *C. vulgaris*'e Adsorpsiyonuna Uygulanması", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 277.
8. M. NOURBAKHS ve T. KUTSAL, 1992, "Serbest ve Tutuklanmış *S. Cerevisiae* ile Bakır, Krom ve Kurşun Adsorpsiyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 283.
9. Y. SAĞ, D. ÖZER, ve T. KUTSAL, 1992, "Kesikli Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Reaktörlerde, *Z. Ramigera*'ya Kurşun(II) ve *R. Arrhizus*'a Krom(IV) Adsorpsiyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 289.
10. H. İ. EKİZ, D. ÖZER, A. ÖZER, T. KUTSAL, VE A. ÇAĞLAR, 1992, "Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus Arrhizus*'a Adsorpsiyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 295.
11. Y. SAĞ, E. YILMAZ, M. NOURBAKHS, Z. AKSU, ve T. KUTSAL, 1992, "Dolgu Kolonda Saf Aljinat ile Bakır Adsorpsiyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 301.
12. M. KOBYA, M. BAYRAMOĞLU, ve N. DEMİRCİOĞLU, 1992, "Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fosfor Giderilmesi", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 327.
13. A. GÜMÜŞ, G. BAKŞI, M. S. TANER, Ş. ÖLMEZ, 1992, "Uranyumun Seyreltik Sulu Çözeltilerinden Doğal Zeolite Adsorpsiyonunun İncelenmesi", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. III, 79.

14. M. AKÇAY ve M. ÖZCAN, 1992, "Freundlich ve Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Kuramlarının Anilin ve Alkil Anilinlerin Sulu Çözeltiden Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonuna Uygulanması", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. I, 13
15. T. CZAJKOWSKA, B. KRYSIAK and J. STATKIEWICZ, 1977, "Comparative Evaluation of Acute and Subacute Toxic Action of Aniline and o-iso-propoxyaniline", *Med. Pr.*, 28, 157.
16. M. V. MOSEVICH, N. M. ARSHANITSA, L. V. GLUKHOVA, L. A. LEVI, A. V. MAKRUISHIN, A. G. PUSTOVOIT, V. A. SERGEEVA and R. F. CHINNOVA, 1976, "Substitution of the Maximum Permissible Concentration of Aniline for Fishery Water Bodies", *Izv. Gos. Nauchno-Issled. Inst. Ozern. Rechn. Rybn. Khoz.*, 109, 22.
17. G. BRINGMAN and R. KUEHN, 1977, "Results of Damaging Effect of Water Pollutants on *Daphnia Magna*", *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 10, 161.
18. A. İ. ÇATALTAŞ, 1983, "Kimyasal Proses Endüstrileri I" (Çeviri), Birinci Baskı. İnkilap -Aka Basımevi, İstanbul
19. F. HELFFERICH, 1961, "Ligand-Exchange: A Novel Separation Technique", *Nature*, 189, 1001.
20. H. F. WALTON and H. STOKES, 1954, "Metal Amine Complexes in Ion-Exchange", *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3327.
21. Z. S. LIU and G. L. REMPEL, 1991, "Sorption of Copper and Silver from Dilute Aqueous Solutions onto Mercaptoacetimide of Aminophenol Resin Duolite A-7", *Reactive Polymer*, 14, 229.
22. M. PESAVENTO, R. BIESUZ, J. L. CORTINA, 1994, "Sorption of Metal Ions on a Weak Acid Cation-exchange Resin Containing Carboxylic Groups", *Analytica Chimica Acta*, 298, 225.
23. S. AKITA, H. TAKEUCHI, 1993, "Sorption Equilibria of Pyridine Derivatives in Aqueous Solution on Porous Resins and Ion Exchange Resins". *J. Chem. Eng. of Japan*, 26(3), 237.
24. M. ERSÖZ, E. PEHLİVAN and S. YILDIZ, 1989, "Ligand-exchange Chromatography of Nucleosides, Nucleic Acid Bases and Amines on Copper(II) Glyoximated-lycopodium Clavatum with Refractive Index Detection", *Anal. Lett.* 22, 1829.
25. M. ERSÖZ, S. YILDIZ and E. PEHLİVAN, 1993, "Separation of Nucleosides and Nucleic-Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using  $\text{Cu}^{2+}$ - and  $\text{Ni}^{2+}$ -Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives", *J. Chrom. Sci.* 31, 61.
26. S. YILDIZ, E. PEHLİVAN, M. ERSÖZ and M. PEHLİVAN, 1993, "Ligand-exchange Chromatography of Nucleosides and Nucleic-Acid Bases on a Novel Co(II)-Loaded Lycopodium Clavatum and Kinetics in the Resin", *J. Chrom. Sci.* 31, 150.
27. A. AYAR, S. YILDIZ and E. PEHLİVAN, 1995, "Ligand-Exchange Chromatography of Some Amino Acids on Co(II)-Loaded CMDAE-Sporopollenin Resin", *Sep. Sci. and Technol.*, 30 (15), 3081.
28. E. PEHLİVAN, M. ERSÖZ., S. YILDIZ, H. J. DUNCAN, 1994, "Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from Lycopodium clavatum", *Sep. Sci. and Technol.*, 29 (13), 1757.
29. M. ERSÖZ, E. PEHLİVAN, H. J. DUNCAN, S. YILDIZ, M. PEHLİVAN, 1995, "Ion Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on New Chelating Resins of Sporopollenin", *Reactive Polymers*, 24, 195.



30. E. PEHLİVAN, 1991, "Lycopodium clavatum'dan Elde Edilen Ligand Değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik asit Bazları, Aminlerin ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
31. E. PEHLİVAN, 1987, "Yeni Bir İyon Değiştirici Olan Sporopolleninin Kromatografide Anyon, Katyon ve Ligand Değiştirici olarak Kullanılması". Yüksek Lisans Tezi, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
32. O. BRICIO, J. COCA, H. SASTRE, 1992, "A Comparative Study of Kinetic Models for Ion-Exchange Using Macroporous Resins and Concentrated Solutions", *Solvent Ext. Ion Exc.*, 10(2), 381.
33. F. HELFFERICH, 1962, "Ion Exchange". McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
34. B. HEMMASI and E. BAYER, 1975, "Ligand-exchange Chromatography of Amino Acids on Copper-, Cobalt-, and Zinc- Chelex 100". *J. Chromatogr.*, 109, 43.
35. J. PORATH and B. OLIN, 1983, "Immobilized metal ion affinity adsorption and immobilized metal ion affinity chromatography of biomaterials. Serum protein affinities for gel-immobilized iron and nickel ions *Biochemistry*". 22, 1621.
36. J. X. KHYM, 1974, "Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
37. A. R. BERKEM, S. BAYKUT, 1984, "Fizikokimya". İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 3217, Mühendislik Fakültesi No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
38. B. PEKİN, 1986, "Fizikokimya II", Cilt: 2, İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
39. Y. SARIKAYA, 1993, "Fizikokimya", Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
40. T. UYAR, 1992, "Organik Kimya" (Çeviri), Güneş Kitabevi, Ankara.
41. A. TELEFONCU, 1988, "Biyokimya", Arkadaş Tıp Kitapları, Sermet Matbaası, Kırklareli.
42. A. AYAR, 1991, "Co(II)Yüklü Sporopollenin Kullanarak Aminoasitlerin Ligand Değiştirme Kromatografisi ile Ayrılması ve Bazı Parametrelerin Tayini", Yüksek Lisans Tezi, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
43. H. YAMAGUCHI, R. HIGASIDA, M. HIGUCHI and I. SAKATA, 1992, "Adsorption Mechanism of Heavy-Metal Ion by Microspherical Tannin Resin", *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 1463.
44. O. ALPAUT, 1980, "Kimyasal Termodinamik", Fizikokimya Cilt II, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A 30, Yazıt Matbaası, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Konya'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Konya'da tamamladım. 1989 yılında S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 1990 yılında S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak atandım. 1991 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimimi tamamladım. 1992 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programına başladım. Evli ve üç çocuk babasıyım.