

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

**Co (II) KOMPLEKSLERİNİN LİGAND ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE
ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

72 8965

Mustafa UÇAN

Doktora Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR

128568

128568
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart, 2002

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet Nuri YAYINTAŞ (Tez İzleme Komitesi Üyesi)

Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR (Danışman-Tez İzleme Komitesi Üyesi)

Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

(Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARA

Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi



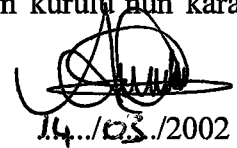
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR (Tez İzleme Komitesi Üyesi)

Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi



SONAY :

Bu Tez 07/02/2002 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve enstitü yönetim kurulu'nun kararıyla kabul edilmiştir.



14.../02.../2002

Doç. Dr. Aydın TOPÇU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Co (II) KOMPLEKSLERİNİN LİGAND ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

UÇAN, Mustafa

Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR

Mart, 2002, 86 sayfa

Ligand değiştirici reçine üzerinde, sulu çözeltideki kloranilinlerin adsorpsiyon dengesi çalışılmıştır. Kloranilinlerden 2-kloroanilin, 3-kloroanilin, 4-kloroanilin ve 2,5-dikloroanilin kullanılmış ve çalışma mini-kolon tekniğiyle, $25 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Co(II) yüklenmiş KDAE-Sporopollenin üzerinde bu kloranilinlerin adsorpsiyon davranışları Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleriyle açıklanmıştır. Adsorpsiyon karakteristiği Scatchard analizi kullanılarak incelenmiştir. Scatchard eğrileri ($q/C - q$ grafiği) doğrusallıktan önemli derecede bir sapma gösterdiği zaman, seçilmiş ligand konsantrasyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermelerine yaklaştığı kabul edilebilir. Scatchard analiz sistemine göre çizilen, ligandların bağlanma denge verilerinin grafikleri, lineer bir doğru vermiştir. Bu da bize Langmuir modelinin uygulanabilirliğini göstermiştir. Ligandların adsorpsiyon sabitleri, ayrışma sabitleri (K_d) ve korelasyon katsayıları Langmuir ve Freundlich izotermelerinden hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Breakthrough, Freundlich, Langmuir, ligand değiştirme, sorpsiyon, adsorpsiyon, sporopollenin, aromatik aminler.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF Co(II) COMPLEXES LIGAND ADSORPTION AND DETERMINATION OF ADSORPTION PARAMETERS

UÇAN, Mustafa

Niğde Üniversitesi Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR

March 2001, 86 pages

Studies have been made of the sorption equilibria of chlorinated anilines in aqueous solution on ligand exchange resin. The chlorinated anilines used included 2-chloroaniline, 3-chloroaniline, 4-chloroaniline and 2,5-dichloroaniline. A mini-column apparatus was used to study sorption of chlorinated anilines onto ligand exchange resin. The experiments were conducted in a constant temperature at 25 ± 0.1 °C. The sorption behaviour of these chlorinated anilines on Co(II)-loaded carboxylated diaminoethyl sporopollenin (CDAE-sporopollenin) can be expressed by the Langmuir and Freundlich isotherms. The characteristics of the sorption process were also investigated using Scatchard plot analysis (q/C versus q). When the Scatchard plot showed a deviation from linearity, greater emphasis was placed on the analysis of the adsorption data in terms of the Freundlich model, in order to construct the adsorption isotherms of the ligand(s) at particular concentration(s) in solutions. Equilibrium binding data for ligands gave rise to a linear plot, indicating that the Langmuir model could be applied. Ligand adsorption constants, dissociation constant (K_d) and correlation coefficients for the ligands were calculated from Langmuir and Freundlich isotherms.

Key words: Breakthrough, Freundlich, Langmuir, ligand exchange, sorption, adsorption, sporopollenin, aromatic amines.

ÖNSÖZ

Bu çalışma değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR'ın Niğde Üniversitesi Araştırma Fonundan (NÜAF) sağladığı proje desteği ile Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvar olanaklarından yararlanılarak yürütülmüştür.

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Adsorpsiyon üzerine birçok çalışma yapılmış olup, son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalara büyük bir hızla devam edilmektedir. Yapılan çalışmaların amacı, istenilmeyen bazı maddelerin giderilmesi için tabii maddelerin adsorban olarak kullanılması ya da bir adsorbanın hangi tür maddeleri adsorpladığının araştırılması yönündedir.

Adsorpsiyonun önemli uygulama alanlarından birisi kromatografik analizdir. Kromatografik analizde başarı sağlanabilmesi için kromatografi kolonunda kullanılan sabit fazın iyi seçilmesi gerekmektedir. Çalışmadaki amaç belirli bir maddenin saflaştırılması ya da ayrılması ise, bu maddeyi iyi adsorbe edebilecek bir adsorbanın seçilmesi gerekir. Eğer amacımız belli bir maddeyi adsorban olarak kullanmak ise bu defa yapılacak en önemli araştırma bu adsorbanın hangi şartlarda en uygun adsorpsiyonu yaptığının tespit edilmesidir. Bu yönde bir çalışma yapılacaksa, adsorban uygun şekilde modifiye edilmeli ve en uygun parametreler belirlenmelidir.

Çalışmamızda kolon metodu ve breakthrough tekniği kullanılarak 1,4-fenilendiamin-bis-salisaldehit, 1,1'-difenilmetan-4,4' diamino-bis-salisaldehit, 1,1'bifenil-4,4'diamino-bis-salisaldehit, 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamino-bis-salisaldehit, benzal-amino-isonitrosoasetofenon'un Co kompleksleri ile ön çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda çok yüksek breakthrough kapasitesi gösteren bazı kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerin hiçbirisinde kullanılabilir seviyede bir akış hızı sağlanamamıştır.

Literatür araştırmalarımız sonucunda, önceki yapılan bazı çalışmalarda şelat reçinelerden diaminoetil-sporopolleninin diğer fonksiyonel sporopollenin reçinelere göre Co(II) ile kompleks oluşturma eğilimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir

(Pehlivan, 1994). Bu ön çalışmalarımız sonucunda elde edilen breakthrough verileri ve akış hızı sonuçları uygun olduğu için diaminoetil-sporopollenin ile ligand adsorpsiyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışmada tabii bir polimer olan *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen sporopollenin, ligand değiştirici olarak modifiye edilmiş olup aromatik aminlerin sulu çözeltilerden adsorplanmasında adsorban olarak kullanılmıştır.

Etilendiamin ve bromoasetik asit fonksiyonlu gruplarına sahip olan sporopollenin (KDAE-sporopollenin) yüksek adsorplama özelliğine sahip olup, geçiş elementleriyle kuvvetli şelatlaşma yeteneği gösterir. Sporopollenin sabit tanecik büyüklüğünde ve kimyasal maddelere karşı kararlı bir yapıda tabii bir polimerdir.

Bu çalışma, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Deneyle, Co(II)-KDAE-Sporopollenin reçinesinin kloranilinleri tutma kapasitesini bulmak için sabit reçine miktarları ve farklı konsantrasyonlu kloroanilin çözeltileri kullanmak sureti ile devam ettirilmiştir. Kloranilinler, Co(II)-KDAE-sporopollenin reçinesi üzerinde ligand değişimi ile seçici bir şekilde adsorplanmışlardır. Çalışmamızın, özellikle ayrılması çok zor olan anilin türevlerinin ayrılma ve saflaştırma işlemlerinde, atık sulardaki anilin türevlerinin giderilmesi proseslerine ışık tutacağı inancındayım.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma esnasında; konu seçiminde, çalışmaların yönlendirilmesinde, bölümümüz imkanlarının kısıtlı olması sebebiyle NÜAF'dan proje alınmasında, araştırma laboratuvarı imkanlarının sağlanmasında değerli katkılarını esirgemeyen, hepsinden önemlisi bana verdiği manevi destek ve ilgisinden dolayı sayın hocam Yrd. Doç.Dr. Ahmet AYAR beye şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında yeni evlenmemize rağmen eşimin gösterdiği anlayıştan dolayı, eşim Selma Y. UÇAN' a teşekkür ediyorum.

Bölüm imkanlarını kullanmam için bana verdiği özel destekten dolayı sayın hocam, Bölüm Başkanım, Prof.Dr. Hüseyin YÜRÜK beye teşekkür ediyorum.

Sonuçlarımı her aşamasında takip eden 14 yıldan beridir her türlü işimde büyük yardım ve alakalarını gördüğüm, sayın hocalarım Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK beye ve Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR beye teşekkür ediyorum.

Yıllardır akla gelmeyecek kadar çok yardım ve iyiliğini gördüğüm annem derecesinde kıymetli, sayın hocam Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ hanımefendiye teşekkür ediyorum.

Sonuçlarımın değerlendirme aşamasında bana vermiş olduğu donanım ve yazılım desteklerinden dolayı, bilgi işlem sorumlusu arkadaşım İzzettin YILMAZER'e teşekkür ediyorum.

Hep yanımda olduklarını bildiğim bütün mesai arkadaşlarıma teker teker teşekkür ediyorum.

Arş. Gör. Mustafa UÇAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
ÖNSÖZ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
KISALTMA ve SİMGELER	xiii

BÖLÜM-I

Giriş ve Önceki Çalışmalar	1
----------------------------------	---

BÖLÜM-II GENEL BİLGİLER

2.1. İyon-Değiştirme	9
2.1.1. İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve yapısı	11
2.2. Ligand-Değiştirme	14
2.2.1. Ligand değiştiriciler	17
2.2.2. Ligand değiştiricilerde şelatlaşma	19
2.2.3. Kompleks iyonların oluşumu	21

2.3. Sporopollenin.....	22
2.3.1. Sporopolleninin ligand-değiştirici olarak uygunluğu.....	23
2.4. Adsorpsiyon	24
2.4.1. Adsorpsiyon izotermi.....	28
2.4.2. Adsorpsiyon dereceleri.....	31
2.4.3. Çözünmüş maddelerin katılar tarafından adsorpsiyonu	32
2.4.4. Adsorpsiyon uygulamaları	36
2.5. Aminler	40
2.5.1. Anilin.....	41
2.5.2. Anilin türevi kimyasalların bazı kullanım yerleri	41
2.5.3. Anilin ve anilin türevlerinin zararları.....	42
2.6. Adsorbe edilen maddeler ve özellikleri	44
2.7. Çalışmanın Amacı.....	45

BÖLÜM-III

MATERYAL-METOT

3.1. Materyal	46
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	46
3.1.2. Kullanılan aletler	46
3.2. Metot.....	46

BÖLÜM-IV

DENEYSEL KISIM

4.1. Sporopolleninin Ligand Değiştirici Olarak Hazırlanması	49
4.2. Ligand Değiştirici Kolonun Hazırlanması	51
4.3. Ligand Değiştirme ve Elüsyon İşlemleri	51

BÖLÜM-V
SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

5.1. Tartışma ve Sonuç.....	53
5.3. Öneriler	64
KAYNAKLAR	65
EKLER	70
• Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan verilerin toplu sonuçları	70
• Maksimum dalga boyunun seçilmesi.....	70
• Langmuir adsorpsiyon izoterm denkleminde kullanılan sonuçlar	71
• Freundlich adsorpsiyon izoterm denkleminde kullanılan sonuçlar.....	71
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ligand değiştirme mekanizması.....	16
Şekil 2.2. Bazı fonksiyonel gruplar	18
Şekil 2.3. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilmiş yapısı	23
Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi	29
Şekil 2.5. Langmuir adsorpsiyon izotermi	30
Şekil 2.6. Halojenlerin benzen halkasına etkisi	45
Şekil 3.1. Breakthrough eğrisi	48
Şekil 4.1. Diaminoetanın sporopollenine bağlanması	49
Şekil 4.2. DAE-Sporopolleninin HCl ile reaksiyonu	49
Şekil 4.3. KDAE-sporopollenin	50
Şekil 4.4. KDAE-sporopolleninin Co(II) kompleksi.....	50
Şekil 4.5. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan mini kolonun yapısı	51
Şekil 4.6. Deney düzeneği	52
Şekil 4.7. Sürekli lm dedektör hücreleri	52
Şekil 5.1. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesini üzerine 2 kloranilin değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.....	55
Şekil 5.2. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesini üzerine 3 kloranilin değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.....	55
Şekil 5.3. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesini üzerine 4 kloranilin değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.....	56
Şekil 5.4. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesini üzerine 2,5 dikloranilin değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.....	56
Şekil 5.5. Ligand adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 5.6. Adsorpsiyon izotermi için deneysel verilerin Scatchard eğrisi.....	57
Şekil 5.7. Ligandların Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 5.8. Ligandların Freundlich adsorpsiyon izotermi	62

TABLÖLAR DİZİNİ

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan kloranilinler ve bazı kimyasal, fiziksel, toksikolojik özellikleri	44
Çizelge 5.1. Breakthrough eğrilerinin sonuçları.....	54
Çizelge 5.2. Ligandların Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	63



KISALTMA ve SİMGELER

DAE	: Diaminoetil
KDAE	: Karboksilli diamino etil
Co(II)-KDAE-S	: Co(II) yüklü karboksilli diamino etil sporopollenin
BT	: Breakthrough eğrisi
HF	: Hareketli faz
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
M	: Molar
C	: Konsantrasyon
q_m	: Maksimum kapasite
K_d	:Ayrışma Sabiti
q	: Kapasite
k ve n	: Freundlich sabitleri

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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.

Endüstriyel atık sular insan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan bir çok kimyasal maddeleri ihtiva ederler. Bu kimyasal maddelerden bazıları da aromatik aminlerdir. Aromatik aminler zehirli su kirleticileri olarak bilinirler ve çok düşük konsantrasyonlarda olsa bile atık sularda bulunmalarının insan sağlığına zararlı oldukları tespit edilmiştir. Azotlu organik bileşiklerin atık sulara taşınmasındaki ana kaynaklar boya endüstrileri, kömür gazlaştırma işlemleri, kauçuk endüstrileridir. Anilin ve onun dallanmış türevleri gibi aromatik aminler de kozmetik, ilaç, boyar maddeler ve pestisitlerin üretiminde endüstriyel uygulamalarda geniş bir yer tutmaktadır (Reisch, 1988; Sabbioni,1990). Bu aminler aynı zamanda poliüretan polimerler ve epoksilerde bağlayıcı olarak ve yükseltgenmeyi önleyici olarak kauçuk endüstrisinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Clayton, 1981). Aromatik aminler önemli meslek hastalıkları ve çevre kirleticileri olarak ciddi sosyal ve hijyenik problemlerin kaynağı olarak da görülmüştür. p-kloranilin ve 3,4-dikloranilin gibi klorlanmış anilinler Değişik pestisitlerin üretim aşamasında kullanılmaktadır (Laha, 1990; Dalene, 1985; Kataoka, 1996).

Gelişmekte olan ülkelerde teknolojinin kontrolsüz kullanımı sonucu ortaya çıkan, endüstriyel atık suların oluşturduğu kirlilikle mücadele için birçok çalışmalar yapılmıştır. Anilin alkil anilinlerinin sulu çözeltiden aktif karbon üzerine adsorpsiyonları incelenmiş ve halkadaki fonksiyonel grupların adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda anilinin alkil türevlerine oranla daha az adsorplandığı çözünürlüğün fazla olması ve su ile hidrojen bağı oluşturmasının daha az adsorplamada etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Akçay ve ark. 1992).

Atık sulardaki zehirli aminlerin giderilmesi için literatürde birkaç metot tanıtılmıştır. Bunlar, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon; aktif çamur ile biyoindirgeme; ozonlama; dializ; makroredikular polimerik sorbentler üzerinde adsorpsiyon; karaturp, peroksidad ve hidrojen peroksit ile enzimatik giderme; formaldehit ile muamele veya radyasyon ile radyolojik bozundurma gibi metodlardır (Chanda ve ark.,1984). Aktif karbon prosesi, aminlerin giderilmesinde etkili ise de sıcaklığa bağlı olarak 150 °C'nin üzerinde rejenerasyon zorlukları gösterir ve kısmen adsorban salınır (Amicarelli ve ark.,1979). Aktif çamur ile bakteriyel indirgeme prosesi, büyük çaplı atık su çalışmaları için en ucuz metot 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 (Bykova ve ark., 1979). Sıradan aktif çamur yöntemi, pahalı kimyasalların yeniden kullanılması gerektiğinden atık sulardan gelen aromatik aminlerin kazanılmasında ve uzaklaştırılmasında dezavantajları olan bir prosestir. Bu maddelerin önemine bakıldığında çevresel yönden teşhisinin hızlı ve hassas olması gerekliliği görülmektedir.

İstenilmeyen maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan metotlardan birisi adsorpsiyondur. 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 yararlanır. Adsorpsiyonun en önemli uygulama alanlarından biri kromatografik analiz diğeri de katalizdir (Özdemir, 1981).

Çeşitli alanlarda önemli uygulamaları olan adsorpsiyon tekniği incelenecek olursa, bazı durumlarda bir adsorbanın çeşitli maddeleri adsorplama özelliklerinin araştırılması, bazılarında ise seçilen bir maddeyi adsorplayacak adsorbanların aktive edilmesi amaçlanmaktadır. Bir maddenin bir çözeltiden kazanılmasına yönelik çalışmalar yapıldığı gibi bazı durumlarda da zararlı etkileri nedeniyle bazı maddelerin çözeltiden giderilmesi yönünde de çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda birçok yeni adsorban elde edilmiş ve adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir.

Katı yüzeylerde meydana gelen heterojen kataliz, sisteminde en önemli kademelerden biri adsorpsiyondur. Buna göre adsorpsiyonun önemli bir uygulama alanı da katalizörlerdir. Katı kolloidal maddelerin katalizör olarak katılmasıyla bir çok kimyasal reaksiyonun hızı artar. Adsorpsiyon olayı en çok kolloidal tanecikler üzerinde meydana

gelen bir olaydır. Kolloidal tanecikler geniş yüzeyleri dolayısıyla bol miktarda iyon adsorbe edip kararlı bir yapı oluşturabilirler.

Bir adsorban madde için, ne tür madde adsorbe edebileceği önceden bilinirse, bunun bir çok faydalı uygulamaları olabilir. Örneğin, gaz reaksiyonlarının katalizinde istenilmeyen renk ve kokuların giderilmesinde, bazı karışımların ayrılmasında, çeşitli saflaştırma işlemlerinde, sulu çözeltilerdeki bazı metal iyonlarının kazanılmasında v.b alanlarda adsorpsiyon tekniğinden büyük ölçüde yararlanılır.

Adsorpsiyon, adsorplanan iyonun çözeltideki konsantrasyonuna ve adsorplayanın yüzeyine veya tanecik büyüklüğüne bağlı olarak belirli bir orana kadar devam eder ve daha sonra tamamlanır. Çünkü, önce adsorbe olmuş iyonlar sonradan gelen iyonları iterler. Sonuçta adsorbe olan iyonun çözeltideki konsantrasyonuyla yüzeydeki konsantrasyonu arasında bir denge kurulur. Bu denge, maddenin yüzeyine bağlı olduğundan, madde ne kadar küçük taneli veya ne kadar büyük yüzeyli ise o oranda adsorpsiyon lehine kurulur. Böylece aynı miktar bir madde, kolloidal halde kaba kristal haline nazaran binlerce defa daha fazla iyon tutabilir.

Adsorpsiyon, hem adsorbe edenin, hem edilenin, hem de ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı bir olaydır. Bu olayda hem fiziksel, hem de kimyasal kuvvetler rol oynar. Bu kuvvetler, basit van der Waals kuvvetleri olabileceği gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen kimyasal bağ kuvvetleri de olabilir. Son yıllarda ligand değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiği adsorbanlar üzerinde yapılan çalışmalar giderek çok fazla önem kazanmıştır. Bir adsorpsiyon işleminde adsorbanın kolayca rejenere edilebilmesi istenen bir özelliktir. Yüksek seçiciliğe sahip olmaları ve kolay rejenere edilebilmelerinden dolayı ligand değiştiricilerin kullanım alanları oldukça geniştir. Tabiatta bulunan bazı maddeler ya doğrudan doğruya ya da aktive edilerek adsorban olarak kullanılmaktadır

1852'de Way, belirli bazı topraklardan sulu amonyak çözeltisinin geçirilmesi halinde amonyağın uzaklaştırılabileceğini ve toprakta bulunan özel bir silikatın kalsiyum iyonları ile amonyağın, yer değiştirdiğini bulmuştur. İyon değiştirici organik reçinelerle ilgili esas çalışmalar, Adams ve Holmes'in saf sentetik organik reçineler konusundaki yayınları ve anyon değiştiren reçineler konusunu açıklamaları ile başlamıştır.

İyon-değiştirme, birçok alanda teknolojik gelişmeye yenilikler getirmiştir. Bugün zel amaçlar için laboratuarlarda, rafineelerde katalizlerden organik sentezlere kadar biyomedikal uygulamalarda, düşük elektrik iletkenliği olan, minerallerden kurtarılmış (deminealize) suyun üretiminde, kimyasal analizlerde ve buna benzer birçok önemli sahada kullanılabilen, geliştirilmiş özel organik ve inorganik iyon değiştirici reçineler yapılmış ve hala yapılmasına devam edilmektedir. İyon değişimi, katı maddede bulunan hidratize iyonların, zeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde kimyasal bir reaksiyondur. Katı madde çok küçük kütleli ve sıvıların içerisinden geçebileceği açık balık ağına benzer bir yapıya sahiptir ve üzerinde sabit yüklü gruplar bulunan znmeyen maddelerdir. Bunlara iyon değiştiriciler adı verilir. Değiştirme iki tür iyon arasında meydana gelir. Katyon değiştiriciler katyonları, anyon değiştiriciler anyonları değiştirirler (Odabaşı, 1998).

İyon-değiştirme olayı prensip olarak yeni keşfedilmiş bir olay değildir. Doğaya baktığımız zaman bu kolayca görülebilir. Topraktaki tuzlar ve bitkilerdeki madde değişmesi birer iyon-değiştirme olayıdır. Endüstride ilk kullanılan iyon değiştirici, yeşil kum (green sand) gibi, doğal olarak bulunan zeolitler olmuştur. Bunların iyon-değiştirme kapasiteleri çok azdır. Bu konuda bir başka önemli gelişme, organik iyon değiştiricilerin bulunuşu olmuştur. Yüksek kapasiteli iyon değiştirici reçinelerin çoğunluğu, polistiren-divinil benzen esaslıdır. Bugünkü iyon değiştiriciler büyük bir adsorpsiyon özelliğine sahiptirler ve iyonları değiştirdikleri gibi boyar maddeler, sabun, deterjan gibi iyon olmayan maddeleri de bağ yapma yoluyla adsorbe ederler.

Ligand değiştirme, heterojen kimyasal bir reaksiyondur. Sıvı fazdaki ligandlar, katı fazdaki ligandlar ile yer değiştirir. Ligand değiştirme işlemi ilk olarak 1961 yılında F. G. Helfferich tarafından, Walton ve Stokes'un 1954 yılındaki araştırmalarından faydalanılarak ortaya atılmıştır. Ligand değiştirme işleminde sulu ortamda bulunan aminler, aminoasitler ve bunlara benzer ligandlar katı gövdeye tutturulan geçiş metalleri ile kompleks oluşturularak ayırmalar yapılmıştır (Helfferich 1961).

Çeşitli maddelerin izolasyonu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden faydalanarak ligand değiştiriciler kullanmak suretiyle gerçekleştirilebilir. Ayırma metotları, mekanik ayırma, hız farkıyla ayırma ve denge ile ayırma şeklinindedir. Denge ile ayırma işlemlerinden biri de ligand değiştirme metodudur. Burada tutucu faz genelde katı

reçinedir Maddelerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden faydalanarak birbirinden ayrılması, iyon değiştiriciler kullanmak suretiyle gerçekleştirilebilir (Pehlivan,1991).

Geçiş elementleri ile kararlı koordinasyon kompleksleri meydana getiren bileşikler ligand değiştirme metoduyla birbirinden ayrılabilir. Geçiş elementlerinden olan Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) gibi metaller aminlerin yüksek seimliliğinde sıvı kolon kromatografisinde çok kullanılmaktadır. Ligand değiştirme işlemi her tür amine uygulanabilir. Serbest elektron çiftine sahip olan aminler elektron verme özelliğine sahip olan ligandlardır.

Ligand değiştiriciler ligandlar için yüksek seimlilikle birlikte, büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması yönüyle de avantajlıdır. Ligandlar için seçimlilik, metal iyonları ile yaptıkları komplekslerin kararlılığına bağlıdır.

Son zamanlarda ligand değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiği adsorbanların sentezi üzerinde de 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. Seçimli ayırmaları gerçekleştirmek için kullanılan adsorbanların bulunmasında aromatik aminlerin adsorpsiyon dengelerinin sistematik çalışmaları hala önemini korumaktadır (Brinkman, 1990).

Bugüne kadar, maddelerin ayrılması ve saflaştırılmasında, zararlı bazı maddelerin giderilmesinde birçok adsorban kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan adsorbanlardan biri de tabii olarak meydana gelen ligand değiştirme işleminde kullanılabilen sporopollenindir. Çeşitli fonksiyonel grupların sporopollenine bağlanması ve Cu(II) ile meydana getirilen şelat reçine ile aminler, nkleositler ve nükleik asit bazlarının, amino asitlerin ayrılması ligand değiştirme mekanizması ile gerçekleştirilmiştir (Ersöz ve ark. 1989), nkleosidler ve nükleik asit bazlarının (Ersöz, Yıldız, Pehlivan, 1993; Yıldız ve ark., 1993), amino asitlerin (Ayar ve ark., 1995) 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. Her ne kadar ligand değiştirme, organik bileşiklerin ayrılmasında ve saflaştırılmasında kromatografide yaygın bir şekilde kullanılmaktaysa da atık suların ıslahında bu uygulamaya daha fazla önem verilmesi gerekmektedir. Biz yaptığımız bu çalışmada atık sulardan aromatik aminlerin giderilmesi proseslerinde kullanılacak bir adsorban geliştirmeyi amaçladık.

Fonksiyonel sporopollenin reçineleri ile, ağır metallerin sulu çözeltiden tutulması, bu metallerin reçine ile şelat kompleks oluşturması ile gerçekleştirilmektedir (Pehlivan, Ersöz, Yıldız, Duncan, 1994; Ersöz, Pehlivan, Duncan, Yıldız, Pehlivan, 1994). 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 atom durumunda tutulan metalin uzaklaştırılması demektir. Bu bakımdan bu metot ile ağır metallerin tutulması, iyon-değiştirme ya da ligand değiştirme teknikleri kadar pratik ve kullanışlı değildir.

Sporopollenin üzerinde John (1814) ve Braconot (1829) yıllarında çalışmalarda bulunmuşlar ve hücre duvarı bileşenlerinin kimyasal reaktiflere karşı dirençleri konularını incelemişlerdir. 1928 yıllarında Zetzsche bitki duvarlarını oluşturan *Lycopodium clavatum* sporları üzerinde çalışmış ve sporopolleninin, pollen ve hücre duvarlarında mevcut olan kimyasal maddelerden meydana geldiğini açıklamıştır. Daha sonraları Brooks (1971) yılında sporopolleninin çok yüksek bir dirence sahip kimyasal madde olduğunu ve spor duvarlarını teşkil eden exosproim içerisinde olduğunu ileri sürmüştür (Brook, 1971).

Pehlivan ve arkadaşları, karboksilli ve gliksimli metal-ligand kompleksi ile oluşturulan fonksiyonel *Lycopodium clavatum* ile meydana getirilen yeni bir değiştirici sistemin pH'ının fonksiyonu olarak sulu çözeltiden ağır metallerin sorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada 1,2-Diaminoetan ihtiva eden susuz toluende *Lycopodium clavatum* dan sporopolleninin bir süspansiyonu hazırlanarak, oluşan reaksiyon sonunda diamino etan sporopollenin elde edilmiş, daha sonra dikloro-antigliksim ile reaksiyona sokularak yeni bir fonksiyonel adsorban elde edilmiştir. Bu yeni adsorban ile Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} nin pH'a bağlı olarak adsorpsiyonu incelenmiştir (Pehlivan, Ersöz and Yıldız, Duncan, 1994).

Ersöz ve arkadaşları, yeni bir adsorban ile Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Al(III) iyonlarının pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak, adsorpsiyonlarının elde edilmesi üzerine (Ersöz, Pehlivan, Duncan, Yıldız, Pehlivan, 1994); başka bir çalışmalarında da glioksim metal-ligand kompleksi ile modifiye edilmiş *Lycopodium clavatum* ile nükleositlerin ve nükleik asit-bazlarının ligand değiştirme tekniği ile ayrılması üzerine çalışmışlardır (Ersöz, Yıldız and Pehlivan, 1993).

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.

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 protein polisakkaritlerden 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 (Pehlivan, 1991).

Sporopollenin *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen karbon, hidrojen ve oksijen ihtiva eden $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde bir stokiyometriye sahiptir. Yapılan deneyler sporopolleninin karotenoidlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir (Şekil 2.3.) (Pehlivan, 1991).

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 yönden kararlılığa sahip olan büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı tabii bir polimerdir. Sporopollenin sabit çok ince tanecikli homojen bir yapıya sahiptir. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopollenin için önemli bir

özelliğidir. Sporopolleninin diğer bir özelliği de çözücülerle muamele edildiği zaman şişmemesidir (Pehlivan, 1991).

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 (Akçay ve ark., 1992).

İyon değiştirici ve poroz reçineler ile sulu çözeltideki piridin türevlerinin adsorpsiyon dengeleri incelenmiştir. Piridin türevlerinin güçlü asidik kation değiştirici reçinedeki adsorpsiyon davranışları Langmuir izotermine, zayıf asidik iyon değiştirici ve poroz reçinelerin adsorpsiyon davranışlarının ise Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir (Akita ve ark., 1993).

E. Pehlivan ve arkadaşları hazırladıkları reçinede Zn(II), Cd(II) ve Al(III) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH ve sıcaklığın etkisini ve adsorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir (Pehlivan, Ersöz, Pehlivan, Yıldız and Duncan, 1994).

Hironori Maeda, sulu çözeltideki ağır metal iyonlarının adsorplanması üzerine bir araştırma (Hironori, 1984), diğer bir çalışmasında da tuz çözeltisindeki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının kazanılması üzerine seçici adsorpsiyon reçineleri üzerine bir araştırma yapmıştır (Hironori, 1990). Çalışmalarında batch ve kolon tekniğinin her ikisini de kullanmıştır.

Bizim çalışmamızda ise; sporopollenin, fonksiyonlu gruplar eklenerek ligand değiştirici şelat reçine olarak hazırlanmış (Co(II)-KDAE-sporopollenin), bu reçine üzerinde aromatik aminlerden 2-kloranilin, 3-kloranilin, 4-kloranilin ve 2,5-dikloranilin'in ligand adsorpsiyonları incelenmiştir.

Co(II)-KDAE-sporopolleninin ligand değiştirici sabit fazın kullanılabilirliği, deneysel veriler ışığında elde edilen adsorpsiyon izotermlerinden yararlanarak, Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanması, hangi adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Deneylerin tamamı 25 °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1. İyon-Değiştirme

İyon-değiştirme ile ilgili çalışmaların başlangıç tarihi tam olarak bilinmemektedir. Bilim adamları iyon-değiştirme başlangıcının Hz. Musa'ya dayandığını söylemektedirler. Hz. Musa, çölde bulunan Hara şehrinin acı sularını yumuşatarak içilebilir tatlı su haline getirmiştir (Helfferich, 1980). Eski kaynaklara göre iyon değiştiriciler ile ilgili diğer bir deneme, Aristotle'nin çalışmalarında bazı kumlardan, tuzlu suların bir kaç defa geçirilmesi ile su içerisinde bulunan tuz miktarının azaldığını tespit etmesidir (Aristotler, 1927). Bu çalışma halkası 1850-1852 yıllarına, Thompson ve Way'e kadar devam etmiştir (Thompson, 1850). Endüstrileşme ile birlikte iyon-değiştirme teknolojisi, tabii ve sentetik inorganik reçineler üzerine ilgi artmıştır. Diğer önemli buluşlar, 1940 yılında I. G. Farben Industrie tarafından Almanya'da Wofatit adlı reçinenin elde edilmesiyle gerçekleşmiştir. II. Dünya savaşı sırasında Manhattan projesi ile iyon-değiştirme teknolojisi nadir toprak elementlerinin ve fizyon ürünlerinin ayrılmasına kaymıştır (Tompkins, 1947). Savaş sonrası yapılan ilk önemli sentetik reçineler stiren-divinil benzen polimeri (D'Alerio, 1944) temeline dayanılarak yapılan kuvvetli baz anyon değiştiricilerinden olan kuaterner amonyum gruplu reçinelerdir (Wheaton, 1951). Diğer iki önemli yenilik ise zeolitler halindeki inorganik iyon değiştiriciler ve büyük gözenekli sentetik reçinelerin yapılmasıdır (Farbenfabrigen, 1957). İyon-değiştirme olayı topraklarda ve bir çok biyolojik proseslerde tabii haliyle mevcuttur.

İyon-değiştirme tekniğinin gelişmesine neden olan temel kaynaklardan birisi de su dur. Susuz hayat düşünülemez. Suyun temizlemesi çok önemli olup, saf su bir ihtiyaçtır. İyon-değiştirme teknolojisine giriş, Arap yarımadasındaki suların temizlenmesi ihtiyacıyla doğmuştur. Endüstrileşme ile birlikte buhar istasyonları için kullanılan kazan besleme sularının temiz olması, nükleer teknolojiye suların arıtılması işlemi, uzay teknolojisi ile birlikte minyatür elektrik güç istasyonları için, suyun temizlenmesi çok önemli hale gelmiş olup iyon-değiştirme olayının önemi artmıştır. Günümüzde yeni kıymetli kaynakların keşfine ve çevreyi korumaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Birçok alanda, iyon-değiştirme teknolojik gelişmeye direkt etki edip, kimya, mühendislik ve biyoloji içerisine yeni görüşler getirmiştir. Biyokimya, biyofizik bilim dallarında canlı membran içerisine nakil, Teorell (Teorell, 1935), K.H. Mayer (Mayer, 1935), ve Schlogl (Schlogl, 1964) gibi bilim adamlarının öncülüğünde gelişmesini, iyon-değiştirme olayına borçludur. Günümüzde böbrek makinesi olarak çalışan diyalizler iyon-değiştirme teknolojisine dayanır. Bugün petrolün yer altından çıkarılması olayı, bir iyon-değiştirme teknolojisi olup, rezervuar akışkan ile kil arasındaki iyon-değiştirme olayıdır (Pehlivan, 1991). İyon değiştirme prensip olarak kimyasal ayırmalar için iyi bir metottur, önceleri nadir toprak elementlerinin ayrılması imkansız gibi görülürken şimdi iyon-değiştiriciler vasıtasıyla optik ayırmalar bile mümkün hale gelmiştir (Davankov, 1982).

İyon değiştiricilerin en önemli uygulamalarından birisi de katalizleme olayıdır. Birçok organik kimya reaksiyonu, çözeltideki iyonlar tarafından katalizlenir. Sakkarozun hidrojen iyonları ile katalizlenerek -inversiyona uğrayarak- çok fazla miktarda glikoz ve früktoz vermesi buna örnek olarak gösterilebilir. Bugün, iyon-değiştirme ile katalizleme özel bir önem kazanmıştır. Otomobil benzinlerinde katkı maddesi olarak kullanılan tetraetil kurşun etkili bir şekilde vuruntuyu önlemektedir. Diğer bir örnek ise alümina-silikatlar (zeolitler) üzerinden gaz fazında, hidrokarbon ürünlerinin katalitik olarak parçalanmasıdır. İyon değiştiricilerin, iyon-katalizleme reaksiyonlarında kullanılması ilgi çekicidir. Heterojen kataliz içerisine çözelti içerisindeki homojen katalizin bir iyon değiştirici ile taşınması, seçimli ve etkili katalizlemenin gelişmesini sağlamıştır. Örneğin, katı katalizleme öyle yapılabilir ki sadece küçük molekülleri kabul edip, büyük molekülleri kabul etmez veya belli şekildeki molekülleri kabul edip diğerlerini kabul etmeyerek bünyesine alacağı molekülleri seçimli bir şekilde katalizler.

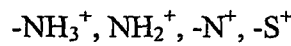
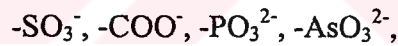
İyon değiştiricilerin diğer yeni bir uygulaması da dezenfektanlardır. Reçineler, bakterileri kuvvetlice tutma yeteneğine sahip olup anti bakteri grubu olan kuaterner amonyum iyonları veya diğer fonksiyonel gruplar ihtiva ederler (Kril, 1984). İyon değiştiricilerin diğer bir kullanılışı ise organik sentezler içinde kalıp görevi yapmasıdır. Burada uygun fonksiyonel gruplarla donatılan bir katı, istenilen bir reaksiyon için, bir reaktantın, bir başka ajanı doğru konfigürasyon ve yer içerisinde tutması için kullanılır. Katı faz peptit sentezi olarak isimlendirilen bu olayın homojen çözeltilerdeki sentezleme alanında büyük avantajları vardır. Böylece proteinlerin sentezinde çok yüksek verim elde edilebilir (Merrifield, 1964).

İyon değiştirici reçineler, son yıllarda kimyanın hemen her alanında başarıyla kullanılmıştır. Bugün, özel amaçlar için laboratuarlarda, rafinerilerde, katalizlerden organik sentezlere kadar, biyomedikal uygulamalarda, kimyasal analizlerde ve buna benzer birçok önemli sahada kullanılabilen, geliştirilmiş özel organik ve inorganik reçineler yapılmış ve hala yapılmasına devam edilmektedir. Reçineler konusunda; kolon elüsyon hızının, kolona verilen numune miktarının, iyon-değiştirici iskeletinin, elüant içerisindeki kompleksleşmenin tabiatındaki değişiklikler üzerinde çalışmalara devam edilmektedir.

2.1.1. İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve yapısı

İyon-değiştirme; katı ve sıvı faz arasındaki iyonların tersinir bir şekilde yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Bir iyon değiştirici reçinenin çalışma prensibi; hareketli faz olan ve zıt iyonlar taşıyan faz ile, sabit yüklü gruplar ihtiva eden çözünmeyen maddeler arasındaki elektrik yüklerinin dengelenmesi şeklinde-dir.

Birçok farklı tabii ve sentetik reçine iyon-değiştirme özelliği gösterir. Mineral iyon-değiştiriciler, iyon değiştirici kömürler, sentetik inorganik iyon değiştiriciler örnek olarak gösterilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılanları organik iyon değiştirici reçinelerdir. Bu tip reçinelerin iskeleti üç boyutlu hidrokarbon zincirlerinden oluşan matrikslerdir. Bu matriksler aşağıdaki iyonik grupları taşırlar:



İyon değiştirici reçineler katyon değiştirici reçineler ve anyon değiştirici reçineler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Bunlar da kendi aralarında; katyon değiştirici reçineler, kuvvetli asidik katyonlar ve zayıf asidik katyonlar, anyon değiştirici reçineler ise, kuvvetli bazik anyonlar ve zayıf bazik anyonlar olmak üzere gruplandırılırlar.

Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler sitiren-divinil benzenin sülfolanmış kopolimerleridir. Sülfürik asit, sülfürtrioksit ve klorosülfonik asit, sülfolama reaksiyonu için kullanılabilir. Zayıf asidik katyon değiştirici reçineler akrilik veya metakrilik asitlerin, divinil-benzen gibi iki fonksiyonlu guruplarla bağlanmasıyla ve fenolik,

fosfonik gruplardan yapılabilirler.

Kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler sitiren-divinilbenzen kopolimerinin, klorometil-metil eter ile kloro metilasyon reaksiyonundan sonra trimetil aminin reaksiyona girmesiyle elde edilir. Zayıf baz anyon değiştirici reçineler, aminlerin, sitiren-divinil kopolimerine bağlanmasıyla elde edilirler.

İyonik bileşikler, zeolitler veya sentetik reçineler üzerinde iyonik durumlarına göre değişik kuvvetlerde tutunurlar ve birbirlerinden ayrılırken genellikle geręek iyon değişmesi olmadığından zamanla iyon değiştirici reçineyi rejenere etmek gerekmez. Hareketli faza adsorban görevi yapan iyon değiştiricinin üzerindeki iyonun tersi yükte bir iyon ilave edilir ve bu adsorban üzerindeki iyonla bir iyon çifti oluşturarak dengeye ulaşır. Ayrılacak iyonik bileşik adsorbanın üzerindeki iyon çiftinden ilave edilen iyonun yerine geçerek tutulur. O halde reçinenin ucu anyon ise katyonları, katyon ise anyonları tutar.

Reçinenin iyonları tutma gücü, bir çok değişken parametrenin fonksiyonudur. Bunlar pH, iyon yükü, iyon yarıçapı, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır. Organik iyonlar hem iyonik kuvvetle hem de adsorbanın ana gövdesinin organik molekülle etkileşmesi sonucu tutulurlar. Organik bileşiklerin asidik veya bazik fonksiyonlu gruplarının iyonlaşma dengeleri ortamın pH'ının fonksiyonu olarak değişir. Bu nedenle bunların iyon halinde adsorban üzerinde tutulmaları hareketli fazın pH'sını kontrol ederek ayarlanabilir.

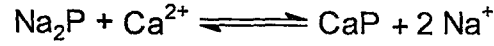
İyon değiştirici adsorbanlar, kapasitelerine göre de sınıflandırılırlar. Burada kapasite reçine üzerinde iyon değiştirmesi yapabilecek fonksiyonlu grupların sayısıdır ve 1 g kuru reçinenin H^+ (katyon) veya Cl^- (anyon) cinsinden tutabileceği maddenin mili-eşdeğerliği olarak ifade edilir. Zayıf asidik veya bazik reçinelerin kapasiteleri ortamın pH'ına göre değişir ve reçineye bağlı fonksiyonlu grubun pKa'sına göre dar bir pH aralığında kapasiteleri maksimum olur. Kuvvetli asidik ve bazik reçinelerde bu aralık çok daha geniştir.

Sentetik iyon değiştirici adsorbanların yapıları poröz veya peliklerdir. Porz destek katılarının yüzeyleri geniş olduğundan üzerlerindeki sıvıyı tutma kapasiteleri fazladır. Pelikler destek katılarının ayırma hızları yüksektir, çünkü kütle transferi bu tiplerde

sadece belirli bir yüzeyde olduğundan hızlı olur. Fakat üzerindeki sıvıyı tutma kapasiteleri, her tarafı poröz olanlara göre 100 defa daha azdır.

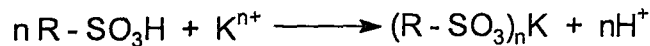
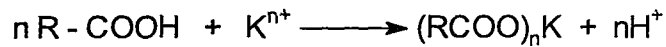
İyon değiştirme, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değişmesi temeline dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük moleküllü doğal veya yapay maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik diye ikiye ayrılırlar (Skoog and West, 1999).

İnorganik İyon Değiştiriciler: İnorganik iyon değiştiricilerden en çok bilinenler zeolitlerdir. Genel olarak $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2$, formülünde gösterilirler. Zeolitler yapılarında bulunan sodyum iyonlarını Fe^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Bir zeolit kısaca Na_2P şeklinde gösterilir ve sulu ortamda;



dengelerini meydana getirir. Bu dengelere ortamın pH'sının oldukça büyük etkisi vardır. Zeolit kullanarak endüstride yumuşak su elde edilir. Bu reaksiyonlar tersinir olduğundan kullanılan zeoliti tekrar aktifleştirerek kullanmak mümkündür (rejenerasyon).

Organik İyon Değiştiriciler: Organik iyon değiştiriciler (reçineler) suda ve bir çok organik çözücülerde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon ve kation taşıyan büyük moleküllü polimer maddelerdir. Bunlar hem anyon, hem de kation değiştirmede ve hatta selektif iyon değiştirmede kullanılırlar. Daha önce de söylendiği gibi böyle maddelerin formül birimlerinde sayısız denecek kadar değiştirilebilen kation taşıyan gruplar vardır. Bu gruplar genel olarak R-COOH ve $\text{R-SO}_3\text{H}$ dır. R tek bir iyon değiştirici molekülün veya reçinenin değiştirilebilen kation taşıyan sayısız kısımlarından bir tanesidir. Bu gruptaki kationlar arasında;



şeklinde dengeler meydana gelir. Sözü edilen iyon değiştiricideki protonlar aşağıda gösterildiği gibi sodyum iyonlarıyla değiştirilerek de kullanılabilirler.

Anyon değiştiriciler birim moleküllerinde pek çok sayıda kuaterner amonyum hidrosit grubu taşıyan maddeler veya reçinelerdir. Bu gruptan bir tanesi R-N(R₁)₃OH şeklinde gösterilirse, (R₁ hidrojen de olabilir) temasta bulunduğu anyonlarla reçine arasında;



dengesi meydana gelir. Böyle reçinelerin yerine çoğu kez klorürleri de (nR-N(R₁)₃Cl) kullanılabilir.

2.2. Ligand Değiştirme

“Ligand değiştirme” terminolojisi ilk olarak 1961 yılında F. G. Helfferich (Helfferich, 1961) tarafından, Walton ve Stokes’un (Walton and Stokes, 1954) 1954 yılındaki araştırmalarından faydalanarak ortaya atılmıştır. Helfferich bakır(II) yüklü karboksilik katyon-değiştirici reçine kolonları kullanarak sulu çözeltilerde diaminin tutulmasını sağlamış ve kolonu amonyak çözeltisi ile rejenere etmiştir (Helfferich, 1962). Ligand değiştirici reçinelerin diğer uygulamalarına alifatik aminlerin, diaminlerin ve hidrazinlerin ayrılmasıyla devam edilmiştir (Hill, 1965; Walton, 1954).

Ligand değiştirme kromatografisinde sulu ortamda bulunan aminler, amino asitler ve bunlara benzer ligandlar katı gövdeye tutturulan geçiş metalleri ile kompleksleşme yaptırılarak çok iyi ayrımlar yapılmıştır (Helfferich, 1961).

Organik çözeltilerindeki bileşenlerin ayrılması ve saflaştırılması için ligand değiştirme kromatografisi son yılların popüler konusu olmuş ve bu konudaki çalışmalar artmaya başlamıştır. Yaklaşık 20 yıldan beri ligand değiştirme kromatografisi, saflaştırma konusunda ortaya çıkan birçok problemin çözümünü kolaylaştırmıştır. Ligand-değiştirme kromatografisi karışımların araştırılması için güçlü ve güvenilir bir metot olmuştur.

Nadir toprak elementlerini ayırmada ortaya çıkan en büyük zorluk; dış elektron kabuklarındaki benzer yapıdan dolayı, kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki benzeyişlerdir. Bir elementten diğer bir elemente değişen ayırıcı özellikler atomik çap

ve bunu izleyen bu elementlerin şelat yapıcılarla olabilecek kompleksleridir. Bu özellik iyon değiştiricilerde şelat yapıcılar kullanma fikrini geliştirmiştir. Şelatlaşma yanında kullanılacak elüsyon çözeltilerin önemi artmış ve şelat reçinelerinde hangi çeşit elüant kullanılması gerektiği üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Elüant, kolondan ayırmak istenen maddeleri bir piston hareketi şeklinde çıkarmaktadır. Elüant seçimindeki gelişmeler ayırma piklerinde istenilen piklerin elde edilmesini sağlamıştır, ayırma işleminde aynı reçinede kullanılan aynı elüanttaki pH değişimlerinin bile ayırma üzerine etkisi büyük olmuştur.

Ligand değiştiricilerin ilk kullanım dönemlerinde bir kompleks yapıcı ile çözelti içerisindeki iyonların kompleksleri yapılyordu. Sonraları, kompleks yapıcıların iyon değiştirici üzerine yerleştirilmesinin daha etkili olması nedeniyle şelatların çözelti içerisine değil reçine üzerine oturtulması tercih edilmiştir. Bu düşünceyle yeni reçine geliştirme çabaları başlamıştır. Dowex-Al gibi özel amaçlı karboksilat gruplu sentetik reçinelerin üretilmesine geçilmiştir. Karboksilat grupları hidrojen iyonlarıyla metal kationlarını kuvvetli bir şekilde tutarlar.

Ligand değiştiriciler, değişik fonksiyonel gruplarla kompleks teşkil eden metal iyonlarını taşıyan maddelerdir. Bugün, ligand değiştirme, standart bir kromatografik teknik haline gelmiş olup, aminlerin, amino asitlerin, v.b ayrılmasında kullanılmaktadır. Ligand-değiştirme, kromatografi tekniğinde kullanılmaya başlanmasından sonra biyokimyacılar kendi amaçları için tekrar yeni denemeler yaparak “Metal Şelat Affinite Kromatografisi” adı altında yeni çalışmalara başlamışlardır (Porath, 1975). Şelat reçineler ve ligand değiştirme olayı iyon değiştirmenin kimyasal reaksiyonlarla kompleks oluşturmasını amaçlayan genel bir düşünceinin sonucudur.

Ligand-değiştirme kromatografisi, bir katı destek içine oturtulan kompleksin parçası olan bir molekülün, farklı bir molekülün veya iyonun bu komplekse girmesi ve daha kararlı bir kompleks oluşturmasıyla bu molekülün serbest hale geçmesi olayıdır. Diğer bir ifadeyle ortamın değişmesiyle kompleksin dağılarak bir molekül veya iyonun kurtulup yerine bir başkasının geçmesidir. Kompleks oluşturan metal iyonu koordinasyon küresi vasıtasıyla sabit halde tutturulur. Burada ligand-değiştirme, merkezi metal iyonuna bağlı bulunan ligandların yer değiştirmesidir.

Ligand değiştirme sistemlerindeki metal iyonunun sabit faza yerleştirilmesine veya

metal iyonunun değişken faz tarafından hareket ettirilmesine bağlı olarak ikiye ayrılır. Birinci durumda metal iyonu sabit bir kompleks, elektrostatik, koordinasyon veya başka bağlar vasıtasıyla sabit faz tarafından tutulur. Eğer bu metal iyonun koordinasyon küresi doyurulmazsa (genelde serbest koordinasyon uçları geçici olarak zayıf solvent yada elüant molekülleri tarafından doludur) hareketli fazda bulunan farklı ligandları tersinir bir şekilde adsorplar. Ligandlar koordinasyon iyon kürelerine girme yeteneklerine göre çözünürler. (Davankov, 1977).

Ligand-değiştirme heterojen kimyasal bir reaksiyondur. Sıvı fazdaki ligandlar, katı fazdaki ligandlar ile yer değiştirir (Bricio ve ark., 1992). Amonyak, alifatik aminler, polihidrik alkoller, karboksilik anyonlar ve amino asitler potansiyel ligand olarak sayılabilirler. Çözeltiden tutulan ligandlar, metal iyonu kabuğuna bağlı çözücü molekülleri ile veya daha önce komplekse bağlanmış diğer ligandlar ile yer değiştirir. Ligand değiştirme ile ligandlar, örneğin aminler, amino asitler, pürin ve pirimidin bazları, metal iyonunun katı faza bağlanması ve kompleks oluşturması ile buldukları ortamdan kazanılabilirler (Hemmasi ve ark.,1975; Porath ve ark., 1983).

Ligand-değiştirme, ligand gibi hareket edebilen, çözünen ve kompleks oluşturan katyonlar arasındaki kararsız komplekslerin oluşumu ile ilgilidir (Ayar, 1997). Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ gibi kompleksleşmiş katyonlar içeren iyon değiştiriciler, ligand olarak davranabilen moleküller ve anyonlar için yüksek seçici sorbentler olarak kullanılabilirler. Ligand değiştirme reaksiyonuna örnek olarak şekil 2.1 verilebilir.



şekil 2.1. Ligand değiştirme mekanizması

Burada R-, katyon değiştiricinin sabit iyonik gruplarını göstermektedir. Reaksiyonlarda amonyağın bakır tarafından tutulması ve daha sonra etilen diamin ile yer değiştirmesi (ligand-değiştirme) görülmektedir.

Kompleksleşmiş metal iyonları içeren iyon değiştirciler ve çözeltiler arasındaki ligand-değiştirme, birçok yönden iyon değiştirmeye benzer. Ligand değiştirme, iyon-değiştirme gibi esas itibariyle stokiyometrik bir prosestir. Ligand değiştirmenin önemli bir özelliği, çok yüksek seçiciliklerin kazandırılabilir olmasıdır. Ligand değiştirciler, metal iyonu ile kompleks oluşturmaya eğilimi olan güçlü ligandları tercih ederler. Kompleks oluşumu, iyon-değiştirme veya normal fiziksel adsorpsiyon kadar veya çok daha yüksek spesifik etkileşimlerdir. Farklı ligandların bir metal iyonu ile oluşturdukları komplekslerin gücündeki farklılıklar, çoğunlukla büyüktür ve yüksek seçicilik gösterirler. Benzer durum, bir anyonik ligand ile farklı metal iyonlarının oluşturdukları komplekslerde de ortaya çıkar.

Ligandların seçiciliği, metal iyonu ile kompleksleri güçlü olduğu zaman yüksektir. Ligandların reçinedeki metal iyonu tarafından yeteri kadar çekilmesi nedeniyle adsorpsiyon için yeteri kadar büyük bir yürütücü kuvvet vardır. Reçinede oluşan kompleks, koordinasyon bakımından doymuş olduğu zaman bile dış çözeltideki ligand konsantrasyonu çok düşüktür (Helfferich, 1962).

Güçlü ve zayıf asidik katyon değiştirciler, ligand değiştirme reaksiyonları verseler de, şelat reçinelerin ligand değiştirme çalışmaları için daha uygun olduğu bilinmektedir (Khym, 1974).

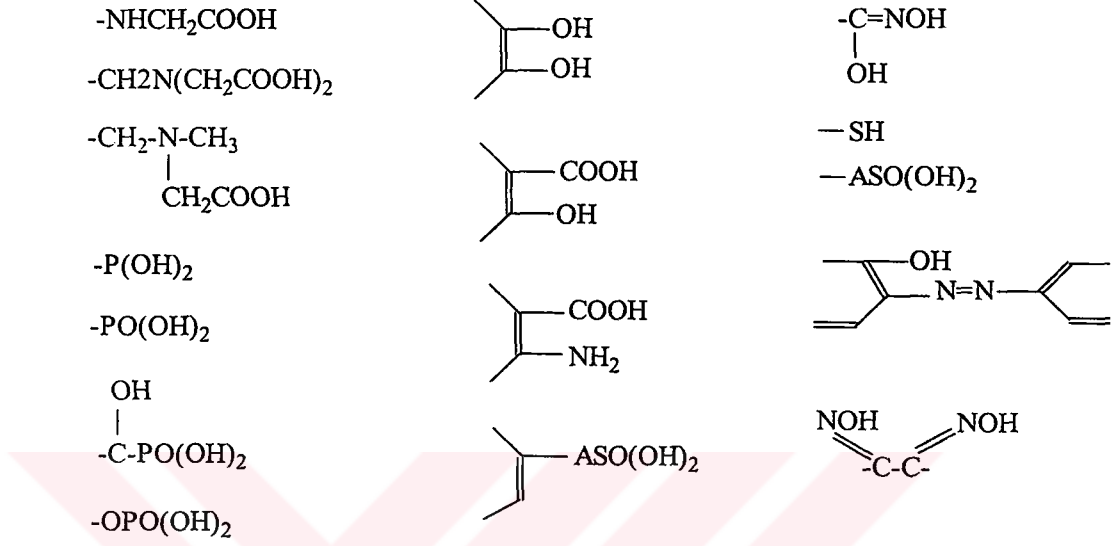
2.2.1. Ligand değiştirciler

Ligand değiştircilere kompleks yapan şelat iyon değiştirciler adı verilir. Fonksiyonel grup taşıyan bu reçineler iyon taneciklerine karşı özel bir davranış göstermektedir. Şelatlaşmış gruplar kararlı kompleksler teşkil ettiği için bu reçinelerin önemi büyüktür. Kompleks yapan bu reçinelerin fonksiyonel grupları iyonlarla veya fonksiyonel gruba sahip bileşiklerle şelat yaparlar. Bu reçineler kompleks yapan maddelerdir. Şelat yapan maddelerde, şelat maddesi uygun bir kararlılığa sahip olmalıdır, şelat maddesi, şelat halkası oluşturabilme özelliğine sahip olmalı ve ligandların özel dizilimi değiştirici içerisinde korunabilmelidir.

Ligand değiştircilerde fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan kopolimerler, metallerle koordinasyon bağı yapabilen ve içerisinde donör atomu taşıyan fonksiyonel gruplarla kovalent bağlar

yaparak polimere bağlanmışlardır (Boef, 1983). Kopolimerler özel ve seçici ligand değiştiriciler olarak kullanılırlar. Ligand değiştiricilerin en önemli problemi işlemin yavaş gerçekleşmesidir.

Fonksiyonel gruplar içerisinde elektron verici görev yapan elementler, oksijen, azot, kükürt, fosfor, arseniktir. Bazı fonksiyonel gruplar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı fonksiyonel gruplar.

Şelat reçinelerini diğer reçinelerden ayıran özellikler şunlardır.

- Metal iyonlarının şelat iyonlarına karşı ilgisi şelat grubun tabiatına bağlıdır. İyon büyüklüğü, yükü ve diğer fiziksel özellikleri ikinci derecede önemlidir.
- Alışılan iyon değiştiricilerde bağlanma kuvveti 8-12 kJ/mol olmasına rağmen şelat reçinelerde 60-100 kJ/mol gibi yüksek bir değere sahiptir.
- Şelat reçinelerde değiştirme işleri alışılan iyon değiştiricilerden daha yavaştır (Benli, 1997).

Ligand değiştirici reçinelerin seçiciliği ligand gruplarının dış sayısı ile ilgilidir. Seçici ligand değiştiricilerde aşağıdaki özellikler istenir (Pehlivan,1991);

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

- Metalin liganda ilgisinin fazla olması.

Metal iyonlarının çözelti içindeki aktivitesi ise;

- İyonun elektronik konfigürasyonuna,
- Metal iyonunun iyonik çapına,
- Ligandların veya metal iyonlarının asit-baz durumuna bağlıdır.

s ve p orbitalindeki elektronlara sahip iyonlar (alkali ve toprak alkali metaller) kimyasal reaksiyonlarda sınırlı bir değişirme gösterirken, d ve f orbitallerinde elektron bulunduran metaller kompleks davranışlar gösterirler (Warshavsky, 1976).

Bugün, ligand değişirme, standart bir kromatografik teknik haline gelmiştir. Oluşan komplekslerin yüksek kararlılığı sebebiyle tutucular (sorbentler) çözelti içinde tuzlar ve elektrolit olmayan maddeler olmasına rağmen hareketli fazdaki ligandları seçici bir şekilde tutabilirler. Bu yolla, ligand tutma donör grupları bulunmayan her tür maddeden kompleks oluşturabilen bileşenlerin ayrılması için ve sulu ligand çözeltilerinin konsantre edilebilmesi için kullanılabilir.

Ligand değişirme kromatografisi, kompleks oluşturan katyonla ligand özelliği gösteren tutulacak maddeler arasında değişebilen kompleks oluşumu ile ilgilidir. Bu gerçekten yararlanarak; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} gibi geçiş elementlerini içeren iyonlaşan veya şelatlaşan katyon değişiriciler yapılmıştır. Burada kompleks oluşturan iyon katı kararlı sabit faz içerisinde iyonik, kovalent veya koordinasyon bağlarıyla bağlanıp sabitleştirilmiştir. Bazı koordinasyon uçları serbest olacaktır (genelde serbest koordinasyon uçları geçici olarak zayıf bağlı solvent veya elüant molekülleri tarafından doldurulur) ve ligandlar koordine kovalent bağ ile metale bağlanacaktır. Eğer farklı ligandlar bu metaller için farklı ilgiye sahip ise bu ligandların kolondan ilerleme hızları da farklı olacaktır, dolayısıyla farklı hızlarda hareket eden ligandlar birbirinden ayrılacaktır (Caude, 1982).

2.2.2. Ligand değişiricilerde şelatlaşma

Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır. Merkez atomu büyük çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denir. Merkezin çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr

moleküller veya atomlardır. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denir. Bazı ligandlar d orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez atomları ile bağ yapmaya yatkındır. Bazı ligandlarsa d orbitalinde elektron bulundurmayan yüksek elektrik yüklü küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadırlar. d orbitallerinin girginliği ve çekirdeğe yaklaşma kabiliyetleri küçüktür, bu orbitallerdeki elektronlar göç etmeye daha yatkındır. Bu nedenle d orbitalleri dolu veya doluya yakın iyonlar yumuşak asit özelliğine sahiptirler. Yarıçapları büyük, yükleri küçük olan ağır metal iyonlarının yumuşak asit olarak davranmaları beklenir Bu iyonlar bağ oluştururken kovalent ağırlıklı etkileşim gösterirler.

Ligandların çoğu bir katyon ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bunlardan bir koordinasyon bağı oluşturan ligandlara tek dişli ligandlar denir ve tek bir dişle kendilerini merkez atoma bağlanırlar. Bazı durumlarda ise her bir ligand molekülü merkez metal katyonuna birden fazla dişle bağlanırlar, bu tip ligandlara çok dişli ligandlar denir. Okzalit, 1,2-diaminoetan, salisilat çok dişli ligandlara örnek olarak verilebilir.

Bazı ligandlar ise (etilendiamin tetra asetat gibi) merkezi iyonla altı dişle yani çok dişle bağlanabilir. Çok dişli ligandlar ve katyonlar arasında oluşan bu kompleks iyonlara şelat kompleksleri denir. Bu tür komplekslerde ligandlar, metal iyonu üzerine kısıkaç gibi tutunurlar.

Genelde çok dişli ligandlar tek dişli ligandlardan daha güçlüdür. Çok dişli ligandlar metal iyonuna akrep kısıkaçı gibi tutunurlar. Metal iyonlarını tutan katı desteğin ve şelatların seçimi çok önemlidir. İki dişli ligandlar metal iyonlarını bağlama yönünden zayıftırlar. Üç dişli ligandlar ise metalleri bağlama açısından uygundur. İki dişli ligandların tutmuş oldukları metaller elüantla söküldükleri halde üç dişli ligandlar için böyle bir durum söz konusu değildir. Metaller kolondan elüantla birlikte sürüklenmezler. Bu olay göz önüne alınarak fonksiyonel gruplar seçilirken üç dişli ligandlar veya çok dişli ligandlar tercih edilir.

Reçineleri tutan ligandların (şelatların) kuvvetli metal koordinasyon kompleksi oluşturması yanında, görünür ışığı tamamen geçiren özelliğe de sahip olması gerekir. Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} gibi metal iyonları adsorpsiyonu ve desorpsiyonu göz yardımıyla kolayca takip edilebilir. Böylece kolondan sızmalar görülebilir (Davankov, 1977).

Şelat reçineler, su ve atık su sistemlerinde ağır metallerin tekrar kazanılması ve ön konsantrasyon edilmesi işlemlerinde ve ayrıca endüstride kirlilik kontrolünde yaygınca kullanılan reçinelerdir. İmmodyasetik asit, aminofosforik asit, ditiyokarbonik asit fonksiyonel gruplarına sahip değişik sentetik şelat değiştirici reçineler sentezlenmiştir. İyon-değiştirme dengesine ve sıvı-reçine fazları arasında metal iyonlarının dağılımı üzerindeki kompleks oluşumu yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Fakat bu şelat değiştirici reçinelerin çoğu özel metal iyonlarının ayrılmasında yüksek seçicilik göstermemiş olup, belli bir hacim çözelti için çok miktarda reçine kullanılmak zorunda kalmıştır. Oksim fonksiyonel grubuna sahip şelat değiştirici reçineler kuvvetli şelatlaşma özelliğine sahiptir. Hidroksimlerden türetilen şelat değiştirici reçineler hidrometalurjide yaygın bir kullanım alanı bulmuştur.

2.2.3. Kompleks iyonların oluşumu

Kompleks reaksiyonları, metal katyonları ile farklı ligandlar arasındaki ilgidir. Fazla miktarda amonyak çözeltisi, sulu bakır(II) sülfat çözeltisine eklenirse, amonyak çözeltisi su ile yer değiştirir yani hidratlanmış bakır(II) iyonlarındaki su molekülünün yerine geçerek $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ kompleksleri meydana gelir.

Bu durumda amonyak sudan daha güçlü bir ligand gibi davranır. Genelleme yaparsak kuvvetli ligandlar daha az kuvvetli ligandlarla yer değiştirir.

Sulu çözeltiler içerisinde kompleks oluşturmayan metal iyonları alkali metal iyonlarıdır; çünkü hidratlanmışlardır. Diğer metal katyonları sert ve yumuşak asit metalleri olarak sınıflandırılırlar. Burada sert anlamı elektron kabul etme demektir. Sert asit katyonları asal gaz elektronik yapısına ulaşabilir. Bu tip katyonlar F^- , ON^- , O^{2-} içeren ligandlarla birleşebilirler. Yumuşak asit katyonları geçiş metalleridir ve bunlar asal gaz yapısına ulaşamazlar. Bu tür katyonlar asit veya kükürt gibi elektron verici gruplarla birleşebilirler.

Kompleks reaksiyonlar, metal katyonları ile farklı ligandlar arasındaki ilgidir. Kompleks iyonlar, metal iyonlarının anyonlar veya serbest elektron çifti bulduran maddelerle çevrelenmesinden oluşan ligandlardır. Geçiş metal komplekslerinde, üzerinde bağ yapmamış elektron çifti bulduran ligandlar, merkez katyonuyla koordinasyon bağları oluşturur. Bu ortaklanmamış elektron çiftleri geçiş metallerinin boş orbitallerine girer.

Merkezi iyonla ligandların oluşturduğu koordinasyon bağ sayısına koordinasyon sayısı denir. Cu(II) iyonları $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$, $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, $(\text{CuCl}_4)^{2-}$, $(\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)^{2+}$ komplekslerinde dört koordinasyon sayısına sahiptir. Co(II) altı koordinasyon sayısına sahiptir. Altı koordinasyon sayısına sahip kompleksler oktahedral yapısındadır. Sadece bakırın çok az kompleksleri kare düzlem yapısındadır. Koordinasyon sayısı iki olan kompleksler ise lineer düzlemdir.

Her ligand en azından bir çift elektronlu atomdan ibarettir. Bu elektronları koordinasyon bağı oluşturacak merkez katyonuna verirler. Ligandlar merkez iyonuna koordine edilmişlerdir. Etilendiamin kompleksleri kararlı yapıya sahip olup, çok az ayrışma eğilimindedir ve bu kompleksler ligand değiştirici reçine iskeleti için oldukça uygun fonksiyonel gruplardır.

2.3. 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 (Pehlivan, 1991).

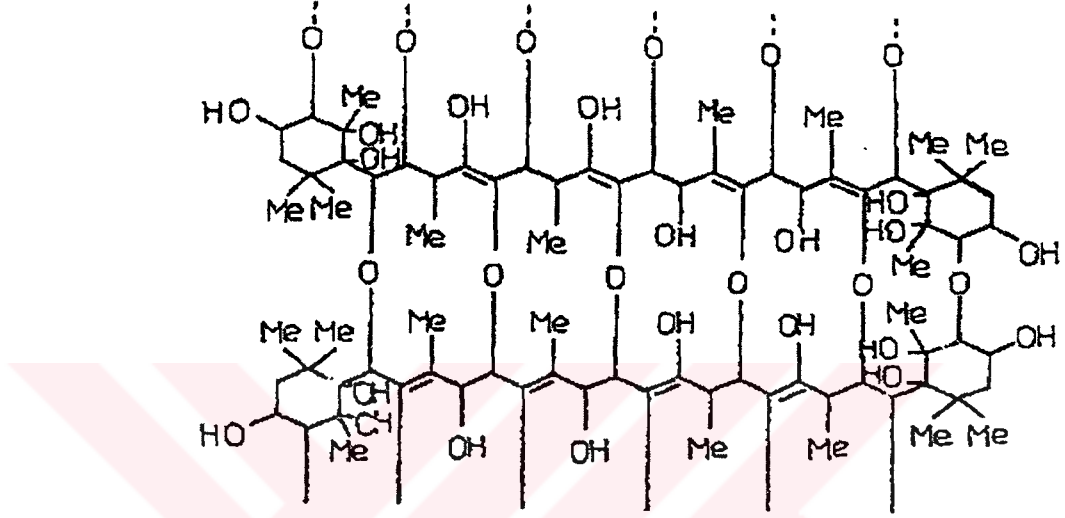
Sporopollenin tabii olarak bitki duvarlarında bulunmaktadır. Spor duvarları hücrenin iç kısımlarını çevreleyen iç içe geçmiş iki ana duvardan oluşmuştur. Hücrenin iç duvarları selülozdan oluşan protein polisakkaritlerden meydana gelmiştir. Daha dıştaki duvarlar ise exine adı verilen sporopollenini oluşturan maddelerdir (Pehlivan, 1991).

Sporopolleninin belli bir özelliği spor büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmemesidir. *Lycopodium clavatum* sporları 20 mikronluk bir çapa sahip olup düzgün bir yapıdadır (Pehlivan, 1991).

Exine üzerinde John (1814) ve Braconot (1829) yıllarında çalışmalarda bulunmuşlar ve hücre duvarı bileşenlerinin kimyasal reaktiflere karşı dirençleri konularını incelemişlerdir. 1928 yıllarında Zetsche bitki duvarlarını oluşturan *Lycopodium clavatum* sporları üzerinde çalışmış ve sporopolleninin pollen ve hücre duvarlarında mevcut olan kimyasal maddelerden meydana geldiğini açıklamıştır. Daha sonraları

Brooks (1971) yılında sporopolleninin çok yüksek bir dirence sahip kimyasal madde olduğunu ve spor duvarlarını teşkil eden *exosproim* içerisinde olduğunu ileri sürmüştür (Pehlivan, 1991).

Sporopollenin *Lycopodium clavatum*'dan elde edilen karbon, hidrojen ve oksijen ihtiva eden $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde bir stokiyometriye sahip kimyasal maddedir. Yapılan deneyler sporopolleninin karotenoidlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir.



Şekil 2.3. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilmiş yapısı

Lycopodium clavatum yurdumuzda Trabzon A7 bölgesinde bulunan dağlık arazideki eğrelti otları familyasından olan kurt pençesi, kurt ayağı bitkilerinden elde edilebilir (Pehlivan, 1991).

2.3.1. Sporopolleninin ligand değiştirici olarak uygunluğu

İdeal bir değiştiricinin bazı önemli özellikleri şunlardır;

1. Düzenli bir yapıda olmaları,
2. Kontrollü ve etkin ligand değiştirici kapasiteye sahip olmaları,
3. Hızlı değiştirme,
4. Kimyasal kararlılık,
5. Fiziksel kararlılık,
6. Isısal kararlılık,
7. Tanecik büyüklüğünün uygun olması.

Sentetik iyon değiştiricilerde şişme olayı fazladır. Aşağıdaki faktörler sentetik reğinelerdeki şişme olayını engeller.

- Çevreleyen ortam (çözücü tabiatı, elektrolit konsantrasyonu)
- Reçine matriksinin tabiatı
- Kuaterner iyonun çeşidi
- İyonik grubun konsantrasyonu

Sporopolleninde şişme olayı yoktur. Sporopollenin'in sentetik reçinelere karşı 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, çeşitli çözücülerle reaksiyona sokulduğu halde bir çözünme görülmemiştir. Bu madde hidroklorik asit, sülfirik asit ve ortofosforik asit ile tepkimeye sokulmasına rağmen yapısında hiçbir değişiklik olmamıştır (Ayar, 1991).

Fiziksel ve ısı yönünden kararlılığı: Sporopollenin fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip olan büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı tabii bir polimerdir. Brooks ve Shaw (Brooks ve Shaw, 1977) gaz kromatografisinde prolizini ve infrared spektroskopisinde elementel analizini yaparak dayanıklılığını ölçmüştür.

Tanecik büyüklüğü: Sporopollenin 20 mikron çapında sabit çok ince tanecikli homojen bir yapıya sahiptir. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopolleninin önemini arttırır. Akış hızının düzgün olması ve net ayırmalar, tanecik büyüklüğünün düzgün olmasına bağlıdır. Sporopolleninin sabit bir tanecik büyüklüğüne sahip olması çok istenilen bir durumdur. Çünkü akış hızının dolayısıyla net ayırma tanecik büyüklüğünün sabit olmasına bağlıdır. Sporopollenin 800 US mesh, 610 BSS mesh büyüklüğündedir (Pehlivan, 1991).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretliliği

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH nin daima eksi işaretliliğini gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretliliği adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{(\text{cam})}$ ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretliliği yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı

yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Bir molekülün potansiyel enerjisi adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinden potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

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

Van der Waals kuvvetleri bakımından adsorpsiyon iki şekilde ele alınır. Adsorplanan madde adsorbanın üzerinde tek molekülü bir tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna tek molekülü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, madde çok molekülü tabaka oluşturacak şekilde tutunmuş ise buna çok molekülü adsorpsiyon veya çok tabaka adsorpsiyonu adı verilir.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeye kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyonlarıki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir, genelde bir kaç kilo kaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon katı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde meydana gelir. Kimyasal

adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorblanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark adsorpsiyon izotermiyle açık şekilde görülebilir. 77 K de N_2 un silikajel üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona, oksijenin 150 K de aktif kömür üzerinde adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyona tipik birer örnektir.

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

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

Adsorblanan maddeler adsorbantın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar, bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorbant olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorbant olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması bir çok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların adsorbant olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılmasının sebebi budur.

Zeolitler içinde, su moleküllerinin tutulması x-ışınları ile incelendiği zaman bunların kimyasal bağlar ile bağlanmadığı anlaşılır. Dehidratasyonda, suyun ayrılması ile boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulur. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorblayıcıdır. 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 ısı da diğer tiplerden farklıdır. Örneğin, suyu uçurulmuş zeolit tarafından CO₂ 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 (Berkem, 1984).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikro-gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo-gözenek, 50 nm den büyük olanlara ise makro-gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

2.4.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (Berkem, 1984).

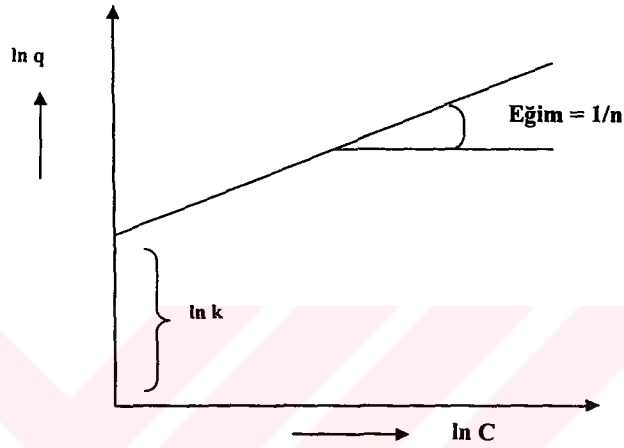
Freundlich izotermi: Deneysel sonuçlara dayanarak freundlich kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = kC^{1/n}$$

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

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C$$

Şeklinde gösterilir ve $\log q$ ile $\log C$ arasında grafik çizilirse şekil.2.3'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\log k$ (dolaylı olarak k) doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir (Pekin, 1986).



Şekil 2.4 Freundlich adsorpsiyon izotermi

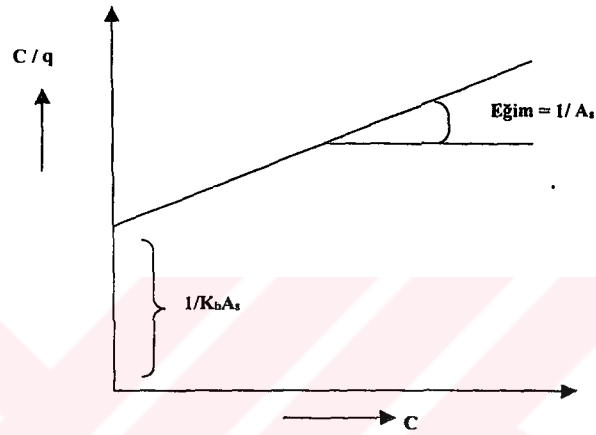
Langmuir izotermi: Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881 - 1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denklemine kolaylıkla geçilebilmektedir. Langmuir, Teorik düşüncelerinden hareket ederek ve

- Adsorpsiyon tek moleküldür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dentedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır,

Kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir (Berkem, 1984).

$$C/q = 1/K_b A_s + C/A_s$$

Burada K_b ve A_s sırasıyla adsorpsiyon bağlanma sabiti (1/mmol) ve doygunluk kapasitesidir (mmol/g adsorban). C/q ile C arasında grafik çizilirse şekil 2.4'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun eksenini kestiği noktadan $1/K_b A_s$, doğrunun eğiminden de $1/A_s$ değerleri bulunarak K_b ve A_s değerleri hesaplanır.



Şekil 2. 5. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin E_a aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen adsorplanan adsorplayıcı bağlarının E_d aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş

durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.

- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine θ , bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiç bir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması, veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmasına bağlı değildir (Yıldız, 1995).

2.4.2. Adsorpsiyon dereceleri

Adsorpsiyon, hem adsorbe edenin, hem edilenin, hem de ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı bir olaydır (Gündüz, 1999).

- Az çözünen bir çökelek, kendisiyle temasta bulunan iyonlardan, şartlar aynı olduğu zaman kendi kristal yapısında olanlar, diğerlerine tercihen adsorbe eder.
- Şartlar aynı olmasına rağmen, bazı çökelekler, bazı iyonları tercihen adsorbe ederler. Bir iyonun bir çökelek tarafından kuvvetle adsorbe edilebilmesi için, çökeleğin daha önceden adsorbe edilecek iyonla çözülmeyen tuz veren bir iyonu adsorbe etmiş olması gerekir.
- Diğer şartlar aynı kalmak üzere, yükü büyük olan bir iyon yükü küçük olan iyonla göre daha kolaylıkla adsorbe edilir.
- Bir iyonun adsorplanması, çözeltideki konsantrasyonuyla belirli bir orana kadar artar. Ondan sonra bir doymuşluğa varır. Bu husus, Freundlich tarafından bir formülle verilmiştir.

$$C_s = k(C_m)^n$$

- Adsorbe edenin bağıl yüzeyinin artması da, adsorpsiyonu artırır. Bağıl yüzeyden kasıt, maddenin miktarı sabit kalmak üzere yüzeyinin artmasıdır. Maddenin yüzeyinin çok büyük olması halinde bile adsorbe olanın adsorbe edene oranı hiçbir zaman yüzde birkaçı geçmez. Çünkü, aynı yüklü iyonlar birbirlerini itmeye başlarlar.
- Aynı bir grup içinde iyon yarıçapı küçük olan, daha kolaylıkla adsorbe edilir. Alkaliler arasında Li^+ en kolay, Cs^+ ise en güç adsorbe edilir.
- Deforme olan iyonlar, deforme olmayanlara göre çok daha kolay adsorbe edilir.
- Çözücü cinsinin değişmesiyle adsorpsiyon büyük ölçüde değişir fakat bu değişimle çözücünün cinsi arasında bir bağıntı kurulamaz. Çözücünün adsorpsiyon üzerine etkisi çok karmaşıktır. Adsorpsiyon genel olarak ısı veren bir olay olduğundan, yüksek sıcaklıkta azalır. Bundan dolayı adsorpsiyona engel olmak için çöktürme yüksek sıcaklıklarda yapılır.
- Özel şartlar altında moleküllerde adsorbe edilirler. Su adsorbe eden çökelekler jelatinimsi görünüştedirler (Gündüz, 1999).

2.4.3. 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 (Sarıkaya, 1993).

Çözünen tanecikler içteki 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 varıncaya 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.

$$r = (c / RT) (d \gamma / dc)$$

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 çözüldükleri 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 hesaplanarak r değerleri bulunur. Gösterdikleri r değerlerine göre çözeltiler iki kısma ayrılmaktadır.

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

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

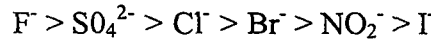
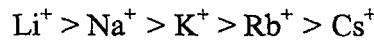
bağıntısı ile verilmiştir. Denklemden γ_0 saf suyun, γ da konsantrasyonu c olan çözeltinin yüzey gerilimi, a ile b de birer sabittir; b sabitine spesifik kapiler aktivite de denilmektedir.

2. Yüzey gerilimini az oranda artıran kapiler inaktif maddeler.

Bu tür çözeltilerin yüzey gerilimindeki bağıl değişme,

$$(\gamma - \gamma_0) / \gamma_0 = mc$$

eşitliği ile verilmektedir. Hesaplanan m değerlerine göre bazı katyon ve anyonların sulu çözeltilerinin inaktiflik dereceleri için aşağıdaki sıralama yapılmıştır (Pekin, 1986).



Bir çözeltide çözülmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Burada yalnız çözülmüş maddenin adsorpsiyonunu ele alacağız. Çözülmüş bir maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir

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

Yüzey gerilimindeki değişikliklerden ileri gelen adsorpsiyon: Bir çözeltide çözülmüş 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 pıhtılaştır 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 çözeltide 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. Örneğin B₁ vitaminini doğal kaynaklardan ayırmak için, vitamin asidik çözeltiden kil tarafından adsorplanmıştır. Sonra kil bir kinin sülfat çözeltisinde süspansiyon haline getirilmiştir. Kinin sülfat şiddetle adsorlandığından vitaminin elüsyonuna sebep olmuştur (Berkem, 1984).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri 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 δ uzaklığında yer alır. Bu sabit çift tabaka "Helmholtz çift tabakası" ismini alır.

İkinci ihtimal, δ uzaklığında negatif yüklü sabit tabakadır. Bu, katı yüzeydeki pozitif yük ile yeter derecede dengede değildir ve geriye kalan negatif yük difüzyon ile dağılır. Bu şekilde çift tabakanın difüzyon kısmına “Gouy tabakası” denir. Sonunda, sabit tabaka katı yüzeyindeki pozitif yük ile denge değerini aşar ve daha negatif olur. Bu durumda Gouy tabakası pozitif yüklenir. Sabit ve difüzyon tabakaları birlikte “Stern çift tabakası” ismini alır. Son olarak çözeltide yükün dağılımı tamamıyla difüzyonla bir saf Gouy tabakası oluşturur (Berkem, 1984).

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. Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon δ uzaklığında (yaklaşık olarak bir molekül çapına eşit) yerleşecektir. Bu özel olarak adsorbe olan iyonlara zıt iyonlar veya karşı iyonlar denir. Eğer negatif iyonlar kuvvetle adsorbe olursa birçok negatif iyon δ düzleminde yer alacaktır. Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı elektrolitin konsantrasyonuna bağlı olduğundan, bazı hallerde, yüzeyde pozitif iyonlarla dengeye gelmek için yeterli miktarda negatif iyonun adsorbe olması için konsantrasyonu ayarlama imkanı vardır.

Bu anlatılanlara göre bir çok katı, su ile temas 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(III) klorür çözeltisine bir miktar silis tozu ilave edilip karıştırılır ve süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür; demir iyonları silis tarafından adsorplanmıştır (Berkem, 1984).

2.4.4. Adsorpsiyonun uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizlenmesinde v.b. yararlanır. Bir çok çözeltinin (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 (Pehlivan, 1991).

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 çözeltisidir. 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 (Berkem, 1984).

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 ayırmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve bir adsorbani 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 (Berkem, 1984).

Eğer bileşenler renkli 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 sabit faz görevini görür. Kromatogram su ile karışmayan örneğin bütanol, v.b. gibi bir sıvı ile developpe edilir. Bu yöntemle bir çok kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır (Berkem, 1984).

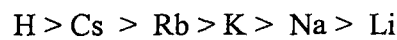
Son yıllarda bir çok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit bir tekniğe dayanan gaz kromatografisi yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemle analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda bulunan sabit faz arasından hareket eden bir inert gaz akımı yardımı ile geçirilir. Sabit 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. İyonlaşan buhar özel aletler yardımı ile çizilen diyagramlardan karakterize edilir. Bu yöntem, hem kalitatif, hem de kantitatif analiz yöntemidir (Berkem, 1984).

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 adsorplanamaz, 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; $KMnO_4$ ve H_2SO_4 den çıkılarak hazırlanmış pirolüzit (MnO_2) bir KCl çözeltisi içine konulacak olursa potasyum iyonları adsorplanır ve eşdeğer miktarda hidrojen iyonları çözeltiye geçer. Bu hidrojen iyonları pirolüzin hazırlanışı sırasında adsorplanmış olan sülfat asidinden ileri gelir. Fakat SO_4^{2-} iyonları başka anyonlarla yer değiştirmezler, bunlar H^+ iyonlarına göre yüzeye daha sıkı bağlanmıştır. Yüzeyde bir çift elektrik tabakası meydana gelir ve bu da bir potansiyel meydana getirir (Berkem, 1984).

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 (Pehlivan, 1991-1994).

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 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.

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

Katalitik reaksiyonda, katalizörün kimyasal karakteri sabit kaldığından, katalizör sisteme termodinamik olarak bir kimyasal enerji sağlamaz. Böylece katalizör ilavesi ile kimyasal reaksiyonun denge sabiti, serbest enerji değişimi ve entalpi değişimlerinde katalizörden dolayı herhangi bir değişme gözlenmez (Pekin, 1986).

Homojen kataliz: Katalizör, katıldığı sistemde 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, bazen her ikisini de etkiler. 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 (Berkem, 1984).

Heterojen kataliz: Katalizör katıldığı sistemde ayrı faz halindedir katalizörün spesifik yüzeyinin (birim kütle için yüzey) çok büyük olması (10-100 m²/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 kapta 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:

1. Katı yüzeyinde reaktantların adsorplanmasıyla bölgesel bir konsantrasyon artışı olması ve bunun da reaksiyon hızını arttırması.
2. Reaktantların katı yüzeyinde adsorplanmaları sırasında reaksiyonun oluşumuna elverişli biçimde yönelmelerinin sağlanması ve bunun da reaksiyonu kolaylaştırması.
3. Adsorpsiyon sonucunda, reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması hatta kopması ve böylece başka moleküllerle reaksiyona girmesinin kolaylaşması.
4. Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu bir ara ürün vererek reaksiyonu kolaylaştırması (Berkem, 1984).

2.5. Aminler

Birden üçe kadar alkil yada aril grubu bağlayabilen üç değerli azot içeren bileşiklerdir. Aminler, azot atomunun içerdiği ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle zayıf baz özelliği gösterirler. Bazlık gücü melezleşme tipinden ($sp^3 > sp^2 > sp$), elektron çekici gruplardan (bazlığı zayıflatıcı) ve konjügasyondan (bazlığı zayıflatıcı) etkilenirler (Fessenden, 1990).

Tıbbi ve biyolojik önemi olan bileşiklerin büyük bir çoğunluğu aminlerdir. Amin bileşiklerinin birçoğunun güçlü fizyolojik ve psikolojik etkileri vardır. İnsan

vücutundaki aminlerin çoğu organizma tarafından yapılırlar ve düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Okay ve Özgün, 1986).

2.5.1. Anilin

Amino grubunun (-NH₂) doğrudan doğruya aromatik halkaya bağlı olduğu bileşiklere “aromatik aminler” denir.

Aromatik aminler çoğunlukla aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir. Bu yöntemle elde edilen, en iyi bilinen aromatik amin anilin’dir. Anilin C₆H₅NH₂ kapalı formülüyle gösterilir. Molekül ağırlığı; 93,12, kaynama noktası; 189 °C, Erime noktası -8 °C olan renksiz, yağimsı, suda az çözünen sıvı yapıdadır. Boya parfümeri ve cila endüstrilerinde kullanılırlar.

Anilin nitro benzenin sulu süspansiyonunun metalik demir talaşı ile indirgenmesiyle sentezlenir. Halka üzerinde elektron veren bir grup varsa anilin’in amino grubu daha aktif hale gelir ve protonlanması sonucunda oluşan anilinyum iyonunda kararlılığı artar. -NH₂, -OH, -OR, -NHCOR ve fenil grupları halkaya rezonansla elektron çifti sağlayarak elektrofilik yer değiştirme tepkimelerinde etkinliği artırılırlar. Bu gruplar o- ve p- konumundaki yer değiştirmelerde ara ürünün kararlılığına yardım ederler ve gelen grupların bu konumlara bağlanmasını sağlarlar.

Aromatik aminler anti oksidanların ara ürünü olarak ve polimerlerin, ilaçların, pestisitlerin, boyaların, pigmentlerin ve mürekkeplerin imalatında çokça kullanılmaktadır (Okay, 1986).

2.5.2. Anilin türevli kimyasalların bazı kullanım yerleri

Anilin Türevi Kimyasalların Kullanıldığı yerlerden bazıları ve kullanım şekilleri şöyle sıralanabilir.

- Ebru boyalarında; Suda eriyen ve yağ içeren boyalar kullanıldığı takdirde boyaların bir kısmı kitreyi kirlettiği gibi kitre üzerinde durmaz ve dibe çöker. Bunlar anilin türü boyalardır ve kullanılma sebepleri iki tanedir. Birisi bol miktarda yüzey aktif

asitler içerdiklerinden dibe batmak bir yana, suyun üstünde öd katılmadan da açarlar diğeri ise suda eridikleri için kağıdı kapatamazlar saydamdırlar.

- Matbaa mürekkepleri; Uzun süre mürekkep yapım usulleri gizli tutulmuştur. Her matbaacı mürekkebin kendi yapıyordu. Ancak 1818 yılında Fransız matbaacısı Pierre Lorilleux ilk mürekkep fabrikasını kurdu ve yaptığı mürekkepler diğer matbaalara satmaya başladı. Bugün, baskı usullerine göre değişen, birbirinden çok farklı mürekkep türleri vardır; fakat hepsinin temel maddesi, renk veren katı bir madde veya pigment ile bu pigmentin karıştırıldığı bağlayıcı veya eritici bir akışkandır. Pigmentler, siyah, Prusya mavisi, krom sarısı vb. renklerde, çok ince toz halinde madensel boyarmaddeler veya anilin esaslı boyar maddelerden elde edilen lakalardır.
- Helyo mürekkepleri; yağ kıvamındadır ve pigment ile verniğin bir hidrokarbon karışımında eritilmesiyle elde edilir. Maden ve plastik üzerine yapılan baskılarda, mürekkeplerin bileşimine, baskı yapılacak yüzeye yapışmasını sağlayan maddeler katılır. Özel baskı usulleri için hazırlanan mürekkeplerde klasik pigmentler kullanılmaz. Alkollü mürekkepler, anilin boyarmaddeleri alkol asıltılarıdır.

2.5.3. Anilin ve anilin türevlerinin zararları

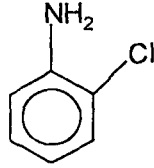
- Anilin boyaları gibi bazı kimyasal maddelerle uzun süreli temasın, mesanede çok uzun süre sonda ya da mesane taşı gibi yabancı cisimlerin kalmasının ve ülkemizde çok nadir görülen bazı parazitlerin (*schistosoma haematobium*) mesane tümörü gelişim riskini arttırdığı bilinmektedir.
- Kimyasal maddelerle temas halinde olan kişilerde örneğin anilin, naftilamin ve benzinin türevleri ile çalışanlarda mesane kanseri riski çok fazladır. Mesane kanseri; Mesanenin en iç tabakasından çıkan tümörler olup, tümü habis kabul edilir. Mesane kanseri çoğunlukla yakın organlara yayılır. Mesaneyi tümüyle kaplayabilir, alt karın duvarına yayılabilir. Çoğunluğu yaşlı olan hastalarda hızlı seyrederek ve nükseder. Görülme sıklığı erkekte 100 binde 25, kadında 100 binde 8 kadardır. İdrarda kan görülmesi (hematüri) ilk belirtidir. Ağrı olmayabilir. Hiçbir hematüri vakası nedeni aydınlatılmadan bırakılmamalıdır. Böyle bir durumda, uzman hekim tarafından "tümör yok" denilene kadar tümör varmış gibi kabul

edilmelidir. Ağrılı idrar yapma, idrara sık çıkma ve gece sık idrara kalkma görülebilir. Tümör idrar yollarını tıkayınca; böbreklerde idrar göllenmesi, böbrek enfeksiyonu ve sistemik enfeksiyon gelişir.

- Sigara ve Anilin; Sigara dumanında nitrojen oksit, nikotin, karbonmonoksit ve çeşitli karsinojenler ve kokarsinojenler, ayrıca amonyak, uçucu nitrozaminler, bazı nikotin yıkım ürünleri ve aromatik aminler bulunmaktadır. Tütünün kanser uyarıcı etkisi en fazla bronş duvarı gibi direkt olarak sigara dumanına maruz kalan dokular üzerinde görülür. Bununla birlikte uzak organlar da bulunan dumanındaki çeşitli aktif bileşiklerin metabolik aktivasyonu ile vücutta özel kanser uyarıcılar oluşur. Bunlar arasında en önemlileri, bazı aromatik aminler ve Nitrozaminler dir. Vücudumuzdaki özel yerlerin hassasiyeti, aktif bileşenlerin emilim, taşınma ve yoğunluğuna bağlıdır. Mesela bir tütün dumanı metaboliti olan iki naftilamin idrar torbası kanser riskini artırır.
- Kozmetik; kullanılan kalıcı oksidatif boyalar p-fenilendiamin, p-fenilendiamin sülfat, 2,3-naftilendiol, rezorsinol ve m-aminofenol içerirler. Kalıcı oksidatif boya yukarıdaki boyalar içinden özellikle p-fenilendiamin'nin hidrojen peroksit ile oksidasyonu ile yapılır. Yarı kalıcı boyalar 2 nitro p-fenilendiamin, aromatik aminler, aminofenol içerirler. Kalıcı ve yarı kalıcı boyaları ana maddeleri olan p-fenilendiamin, aminofenol, rezorsinol ile yapılan hayvan deneylerinde bu maddelerin teratojenik etkileri (anne karnındaki bebek üzerine olumsuz etkileri) incelenmiştir. Gebe deney hayvanlarına saç boyama esnasında maruz kalınan miktarın 100 misli verilerek yapılan deneyde bu hayvanların fetuslarında (bebeklerinde) herhangi olumsuz etki görülmemiştir. Bu maddelerle insanlar üzerinde yapılan deney yoktur. Sonuç olarak bu maddeleri içeren ülkemizdeki izinli formüllerin fetus (anne karnındaki bebek) üzerine olumsuz etkileri yoktur.

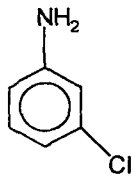
2.6. Adsorbe Edilen Maddeler ve Özellikleri

Tablo 2.1. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan kloranilinler ve bazı kimyasal, fiziksel, toksikolojik özellikleri.



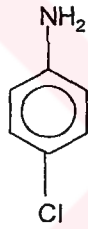
2-Kloroanilin

Çözünürlük : 1 g / L (H₂O, 20 °C)
Toksik, Çevre için çok tehlikeli R 23/24/25-33-50/53
İnsan için 256 mg/kg oral yoldan öldürücü
Donma noktası = -3 °C
Kaynama Noktası = 207-209 °C



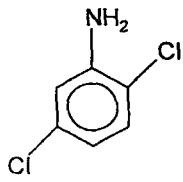
3-Kloroanilin

Çözünürlük : 6,2 g / L (H₂O, 20 °C)
Toksik, Çevre için çok tehlikeli R 23/24/25-33-50/53
İnsan için 256 mg/kg oral yoldan öldürücü
Donma noktası = 10,4 °C
Kaynama Noktası = 230,5 °C



4-kloroanilin

Çözünürlük : 3 g / L (H₂O, 20 °C)
Toksik, Çevre için çok tehlikeli R 45-23/24/25-43-50/53
İnsan için 310 mg/kg oral yoldan öldürücü
Donma noktası = 69-71 °C
Kaynama Noktası = 232 °C



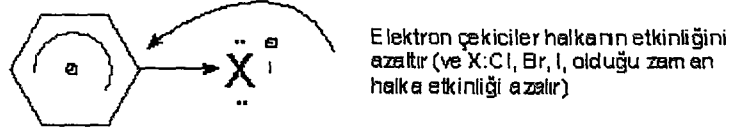
2,5-dikloroanilin

Çözünürlük : az çözünür (H₂O, 20 °C)
Toksik, Çevre için çok tehlikeli R 23/24/25-33-50/53
İnsan için 256 mg/kg oral yoldan öldürücü
Donma noktası = 46-50 °C
Kaynama Noktası = 250 °C

(Merck, 2000)

Halojenler diğer o- ve p- yönlendiricilerden farklı davranırlar. Gelen grubu -o ve p- ya yönlendirirler, ancak elektrofilik yer değiştirmeye karşı halkanın etkinliğini azaltırlar. Benzen halkasındaki bir halojen, amino ve hidroksil gruplarının o-, p- konumlarına yönlendirdiği gibi, aynı nedenle gelen grubu o- ve p- konumlarına yönlendirir. Halojen, elektronlarını halkaya verebilir ve ara üründeki pozitif yükün paylaşılmasına yardım eder. Halojenlerin elektron çekim gücü, halkanın elektron yoğunluğunu azaltır ve bu da elektrofilik yer değiştirmeyi kolaylaştırır.

çekerler. Herhangi bir elektronegatif grubun halkanın elektron yoğunluğunu azaltmasını ve halkaya gelen elektrofile karşı daha az çekici yapması beklenir (Fessenden, 1990).



Şekil 2.6. Halojenlerin benzen halkasına etkisi

2.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, sporopollenin, fonksiyonlu gruplar eklenerek ligand değiştirici olarak hazırlanmıştır. Ligand değiştirici olarak hazırlanan Co(II)-KDAE-sporopolleninin ligand adsorpsiyonu incelenmiştir.

Çalışmanın amacı, ligand değiştirme prosesleri için Co(II)-KDAE-sporopolleninin aromatik aminlerden 2-kloranilin, 3-kloranilin, 4-kloranilin ve 2,5-dikloranilin'in ligand adsorpsiyonunun araştırılması, deneysel veriler ışığında elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak, Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanması ve hangi adsorpsiyon izotermine uyduğunun tespit edilmesidir.

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Ligand değiştirici olarak *Lycopodium clavatum* sporları (Fluka Chem. Corp.)

Aromatik aminlerden 2-kloranilin, 3-kloranilin, 4-kloranilin ve 2,5-dikloranilin (Merck) etilen di amin, bromo asetik asit, kobalt klorür, etil alkol (%96 lik yerli), eter, asetonitril, amonyak (merck) ve saf su kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan aletler

PH-metre (Orion 920-A)

Analitik Terazı (0,0000 ve 0,000 ölçekli)

Mikropipet (50-200 ve 200 1000 µL Biohit Pirolyn)

Tek ve iki yollu peristaltik pompa

Kolonlar ve aksesuarları (tıkaçlar, hortumlar, cam pamuğu, pamuk, süzgeç kağıdı)

UV-Visible spektrofotometre (160-A Shimadzu)

Flow-through cell kuwartz küvet

Termostatlı su banyosu($\pm 1^{\circ}\text{C}$ dış devreye sirkülasyonlu)

3.2. Metot

Reçine ile bir çözeltinin temasa getirilmesinin batch ve kolon metodu olmak üzere iki yolu vardır. 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 içeren bir kolon içinden çözeltinin basınçla veya serbestçe

akması işlemlerinden oluşur. Burada reçine kolonundan çıkan çözelti fraksiyonlar halinde toplanır ve bunlar sıra ile analiz edilir (Ayar, 1997).

Bu çalışmada kolon metodu kullanılmış olup, ölçümler sürekli metot ile yapılmıştır. Sürekli ölçümler sonucunda elde edilen grafiklerden (breakthrough) ligand değiştiricinin adsorbe ettiği ligand miktarları hesaplanarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Çalışmamızda kolon metodu ve breakthrough tekniği kullanılarak 1,4-fenilendiamin-bis-salisaldehyt, 1,1'-difenilmetan-4,4' diamino-bis-salisaldehyt, 1,1'bifenil-4,4'diamino-bis-salisaldehyt, 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamino-bis-salisaldehyt, benzal-amino-isonitrosoasetofenon'un Co kompleksleri ile ön çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda çok yüksek breakthrough kapasitesi gösteren bazı kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerin hiçbirisinde kullanılabilir seviyede bir akış hızı sağlanamamıştır.

Literatür araştırmalarımız sonucunda, önceki yapılan bazı çalışmalarda şelat reçinelerden diaminoetil-sporopolleninin diğer fonksiyonel sporopollenin reçinelere göre Co(II) ile kompleks oluşturma eğilimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Pehlivan, 1994). Bu ön çalışmalarımız sonucunda elde edilen breakthrough verileri ve akış hızı sonuçları uygun olduğu için diaminoetil-sporopollenin ile ligand adsorpsiyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

Ligand değiştirici olarak kullanılacak olan reçine literatürlerde belirtildiği gibi kendi laboratuvarımızda hazırlandı. Analitik saflıktaki klor anilinlerin saf suda belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. 4x15 mm boyutlarındaki mini kolona doldurulan reçine ve hareketli faz dengeye getirildikten sonra, 0,8 ml/dak. akış hızında 20 mL ligand çözeltisi kolona pompalandı. Ligand adsorbans ölçümleri Shimadzu UV spektrofotometre ile 290 nm de yapıldı. Yükleme işlemi bittikten sonra kolona deiyonize su pompalanmaya devam edildi. 20 mL deiyonize su geçirilirken dedektör ile izlendi. Saf su ile yıkama işlemine adsorpsiyon piki temel çizgiye inene kadar devam edildi. Bu çalışmalar sırasında ısı ceketini kullanılarak sıcaklık 25 °C'de sabit tutuldu.

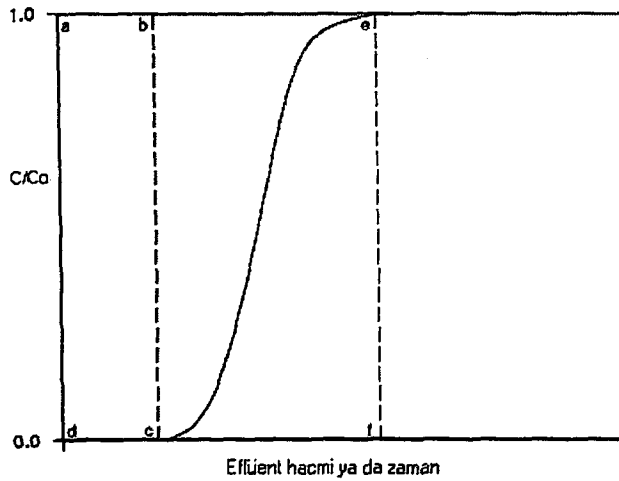
Adsorpsiyon deneyleri sonucunda seçilen konsantrasyonlardaki adsorpsiyon verileri elde edilerek adsorbanın denge kapasitesini yansıtan adsorpsiyon izoterm eğrileri oluşturuldu. C ye karşı çizilen C/q grafiğinden maksimum adsorban kapasitesi q_m ve ayrışma sabiti K_d hesaplandı. Adsorpsiyon parametreleri Scatchard eğrisi kullanılarak incelendi ($q/C - q$ grafiği).

Breakthrough tekniğiyle kapasite ölçümleri: Breakthrough verileri, elüant çözeltisinin hacmine karşı ligand konsantrasyonlarının grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Kolondan çıkan çözelti konsantrasyonuyla hareketli faz konsantrasyonunun eşit olduğu noktada dinamik denge kurulur. Kolondan ilk pikin çıktığı nokta ile pikin maksimuma ulaştığı nokta arasında kalan bölgeye kinetik bölge denir. Eğer reçineye gönderilen ligand konsantrasyonu C_0 ve reçineden ayrılan ligand konsantrasyonu C biliniyorsa C/C_0 'a karşı hareketli faz hacminin grafiğe geçirilmesinden Şekil 3.1.'de görülen tipik breakthrough eğrisi elde edilmiş olur.

Şekil 3.1.'deki (aecd) alanı toplam kapasiteyle ve (abcd) alanı da breakthrough kapasitesiyle orantılıdır. Şekil 3.1.'de de görüldüğu gibi breakthrough kapasitesi reçinenin maksimum ligand değiştirme kapasitesinden daha düşüktür. Bir kolonun maksimum kapasitesi ve breakthrough kapasitesi elüant hacminden tahmin edilebilir. Maksimum kapasite aynı zamanda ligand değiştiricinin hacim kapasitesi ya da reçine hacmiyle de verilebilir. Reçinenin gramı başına adsorbe edilen ligand miktarı yani ligand kapasitesi aşığıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

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

Bu denklemdaki C_0 hareketli fazdaki ligandın başlangıç konsantrasyonu, V hareketli fazın hacmi, W ise reçinenin kuru ağırlığıdır. A_U (aecd) alanı, A_D (cef) alanıdır. A_U ve A_D sırasıyla breakthrough eğrisindeki ligandın tutunan ve tutunmayan yüzdesini gösterir.



Şekil 3.1. Breakthrough eğrisi.

BÖLÜM IV

DENEYSEL KISIM

4.1. Sporopolleninin Ligand Değişirici Olarak Hazırlanması

Lycopodium clavatum bitki sporlarından hazırlanan 54 g'lık bir örnek 450 mL'lik susuz toluen ile karıştırılır. Daha sonra bu süspansiyona 150 mL 1,2-diaminoetan eklenir. Bu süspansiyon 20 saat kadar bir geri soğutucu ile ısıtılır. Bu şekilde 1,2-diaminoetan sporopollenine bağlanmış olur. Reaksiyon;

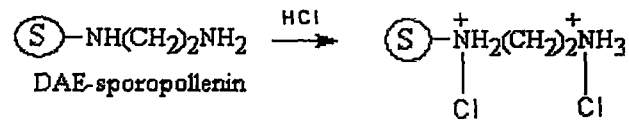


Şekil 4.1. Diaminaetanın sporopollenine bağlanması

şeklindedir (Ayar, 1997).

Daha sonra süspansiyon soğutulmaya bırakılır. Soğutma işlemi yapıldıktan sonra vakum filtresiyle süspansiyon süzülür ve toluenle yıkanır. Böylece diaminoetil-sporopolleninin elde edilir.

Depolanması gereken diaminoetil-sporopollenine hidroklorik asit ilave edilmesi gerekir. Aksi halde diaminoetil-sporopollenin hava atmosferinde bulunan CO₂ 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 HCl ile reaksiyonu,

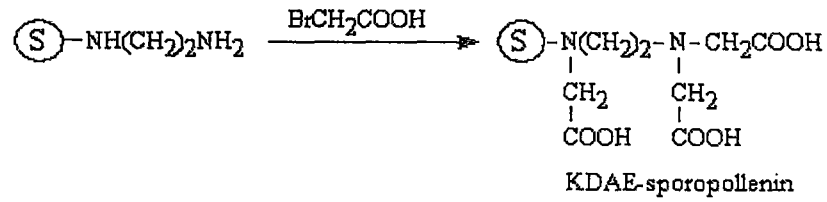


Şekil 4.2. DAE-Sporopolleninin HCl ile reaksiyonu

şeklindedir (Pehlivan, 1991).

HCl formundaki diaminosporopollenin kullanılmak istendiği zaman alkollü sodyum hidroksit ile muamele edilir, su, etanol ve diklorometan ile sırasıyla yıkanır.

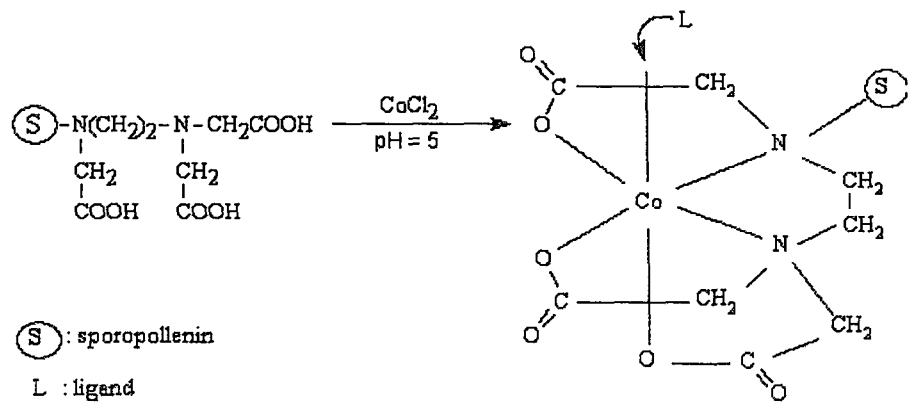
Bir reaksiyon kabına 48 g diaminoetil-sporopollenin alınır. 32 mL 2M NaOH ve 32 ml 1 M NaHCO₃ ile nötralleştirilen bromoasetik asit reaksiyon kabına eklenir. Oda sıcaklığında bu süspansiyon bir gece boyunca karıştırılır. Karboksilli diaminoetil elde edilir (KDAE). Daha sonra sırayla su, sulu asetik asit çözeltisi ve tekrar su ile yıkanır ve kurutulur. Reaksiyon,



Şekil 4.3. KDAE-Sporopollenin

şeklinde (Pehlivan, 1991).

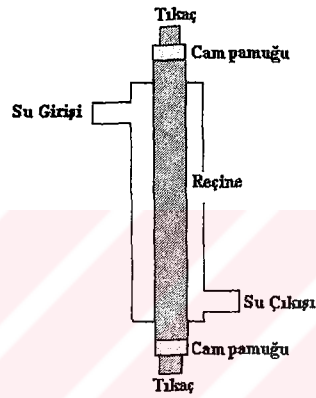
1 M CoCl₂ çözeltisi hazırlanır. Bu çözelti bromoasetik asitli-diaminoetil sporopollenine (karboksilli diaminoetil sporopollenin) eklenir. Süspansiyon pH'sı 5-5,5 yapılır. Bu çözelti bir gece boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Elde edilen süspansiyon süzülerek saf su ile yıkanır. Reaksiyon aşağıdaki şekildedir (Pehlivan, 1991; Ayar, 1991).



Şekil 4.4. KDAE-Sporopollenin Co(II) kompleksi

4.2. Ligand Değiştirici Kolonun Hazırlanması

Ligand değiştirici olarak kullanılan reçine damıtılmış su ile sũspansiyon haline getirilir. Ligand değiştirici, peristaltik pompa yardımıyla geniş çaplı hortumlara alınarak, çıkısına filtre kağıdı ve cam pamuğu yerleştirilmiş kolona pompalanır. Daha sonra peristaltik pompa ile damıtılmış su kolona pompalanır. Sũspansiyon halindeki Co(II)-KDAE-sporopolleninin kolona iyice yerleşmesi için kolondan saf su sũrekli geçirilir. Kolonda hava kabarcığının olmadığından emin oluncaya kadar bu işlem sũrdürülür. Kolonda kalabilecek bir hava kabarcığının veya bir boşluğun olması “ok yol etkisine” ve dolayısıyla breakthrough eğrilerinde hataya sebep olacaktır.

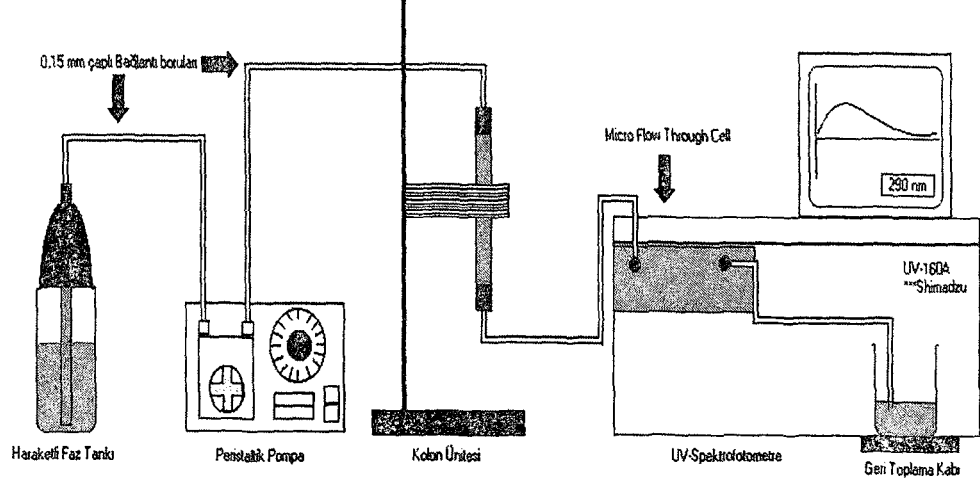


Şekil 4.5. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan mini kolonun yapısı

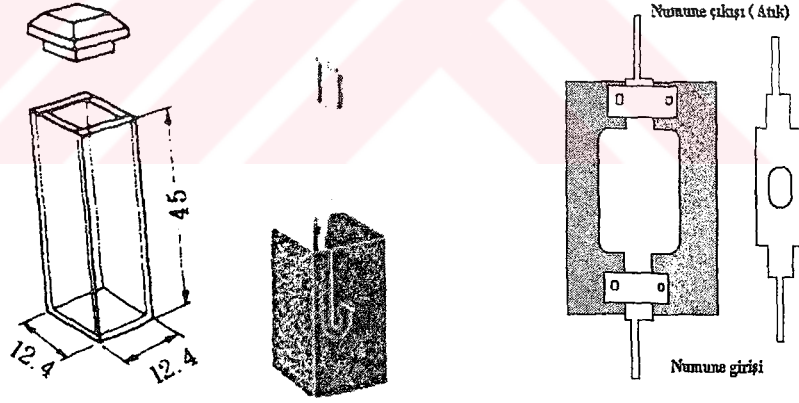
4.3. Ligand Değiştirme ve Elũsyon İşlemleri

Ligand değiştirici, hava kabarcıkları kalmayacak şekilde kolona doldurur ve peristaltik pompa ile 1 N NH₃ verilerek kolonda daha önceden tutulmuş olan maddeler uzaklaştırılır. Kolon daha sonra 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 tespit edilir. Ligand konsantrasyonları C₁=5x10⁻³; C₂=2,5x10⁻³; C₃=1,25x10⁻³; C₄=6x10⁻⁴; C₅=3x10⁻⁴ mol/L olarak seçilmiştir. Dedektör 290 nm dalga boyuna ayarlanır, peristaltik pompa ve dedektör aynı anda çalıştırılarak gerekli miktarda ligand miktarı kolondan geçirilerek deney tamamlanır. Kolondan çıkan elũant UV dedektör tarafından sũrekli olarak ölçülür. Deney dũzeneęi ve UV-Spektrofotometre de kullanılan hũcreler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

En uygun kolon boyunun tespit edilmesi amacıyla çeşitli ebatlardaki kolona ligand değiştirici reçine yüklenmiş ve deneyler yapılmıştır. Verilen ligand konsantrasyonlarına göre reçine miktarının fazla olması nedeniyle reçinenin uzun sürelerde kapasitesine ulaştığı gözlenmiştir. Sürenin kısaltılması amacıyla kolon uzunluğu 4X15 mm olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6. Deney düzeneği



Şekil 4.7. Sürekli ölçüm dedektör hücreleri

BÖLÜM V

SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

5.1. Tartışma ve Sonuç

Co(II)-KDAE-sporopollenin ile kloranilin ligandları arasındaki adsorpsiyona ait 0,8 mL/dak. ortalama akış hızında elde edilen breakthrough eğrileri Şekil 5.1-4'de verilmiştir. Kloranilinler için farklı konsantrasyonlardaki breakthrough verileri de Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

Reçinenin adsorpladığı ligand miktarları, breakthrough eğrilerinden faydalanılarak Fig.P software corparation ver. 6.0c 92/2 BIOSOFT programıyla bilgisayar ortamında hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi 5×10^{-3} M ile $2,5 \times 10^{-4}$ M arasında beş değişik başlangıç konsantrasyonu ile elde edilmiştir.

Deneysel verilerden kolon çıkışı ile UV-dedektör girişi arasındaki bağlantı hortumunun iç hacmi çıkarılmıştır. Adsorpsiyon verileri dinamik dengenin olduğu ana kadar yani hareketli faz konsantrasyonu ile kolondan çıkan çözelti konsantrasyonu eşit olduğu zamana kadar alınmıştır.

Tablo 5.1.'de görüleceği gibi toplam breakthrough zamanının büyük bir kısmı adsorpsiyonun ilk %50'lik kısmında geçmektedir. İkinci %50 lik kısım çok hızlı bir şekilde tamamlanmaktadır. Toplam breakthrough kapasiteleri her bir konsantrasyon için tablo 5.1.'de verilmiştir.

Breakthrough eğrilerinden de hangi ligandın hangi konsantrasyonda daha çok adsorpsiyon yaptığı görülmektedir (Şekil 5.1-4). Şekilde görüldüğü gibi ligandlar oldukça yüksek breakthrough kapasiteleri ile tutunmuşlardır.

Tablo 5.1. Breakthrough eğrilerinin sonuçları

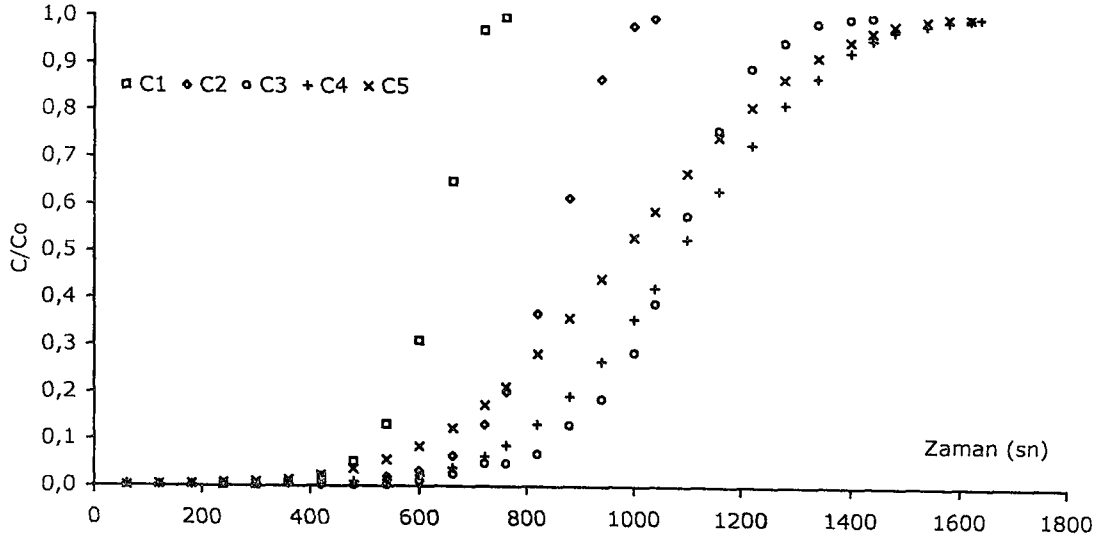
Ligand Adı	Ligand Konsantrasyonu (mol/L)	Reçine Kapasitesi Dolma Zamanı (sn)	Reçine Kapasitesi Yarı Dolma Zamanı (sn)	Toplam Geçen Hareketli faz (mL)	Reçine Kapasitesi q(mmol/g)
Kloranilin 2	0,0050	1040	860	3,04	0,1854
	0,0025	1440	1080	4,65	0,1297
	0,0013	1640	1100	8,63	0,1069
	0,0006	1620	980	6,43	0,0365
	0,0003	1580	1000	6,93	0,0198
Kloranilin 3	0,0050	1960	1580	8,71	0,0480
	0,0025	2420	1900	12,47	0,3580
	0,0013	2740	1780	16,31	0,2010
	0,0006	3560	1960	14,65	0,0763
	0,0003	4220	1960	14,52	0,0334
Kloranilin 4	0,0050	360	270	2,06	0,1149
	0,0025	440	310	3,03	0,0780
	0,0013	660	390	4,55	0,0506
	0,0006	640	430	3,37	0,0215
	0,0003	640	490	3,14	0,0109
Kloranilin 2,5 (di)	0,0050	1480	320	13,21	0,5128
	0,0025	2740	370	30,61	0,2623
	0,0013	3180	580	35,53	0,1833
	0,0006	2640	460	35,44	0,0905
	0,0003	2580	640	36,08	0,0523

2,5-dikloranilin'in diğer ligandlara göre adsorpsiyon tipinin farklı olduğu görülmektedir. Yani hareketli fazdan ziyade reçine ile etkileşimin daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu sonuç 2,5-dikloranilin'in adsorpsiyonunda hidrofobik (reçineyi seven) etki gösterebileceği ihtimalinin olduğunu ifade eder.

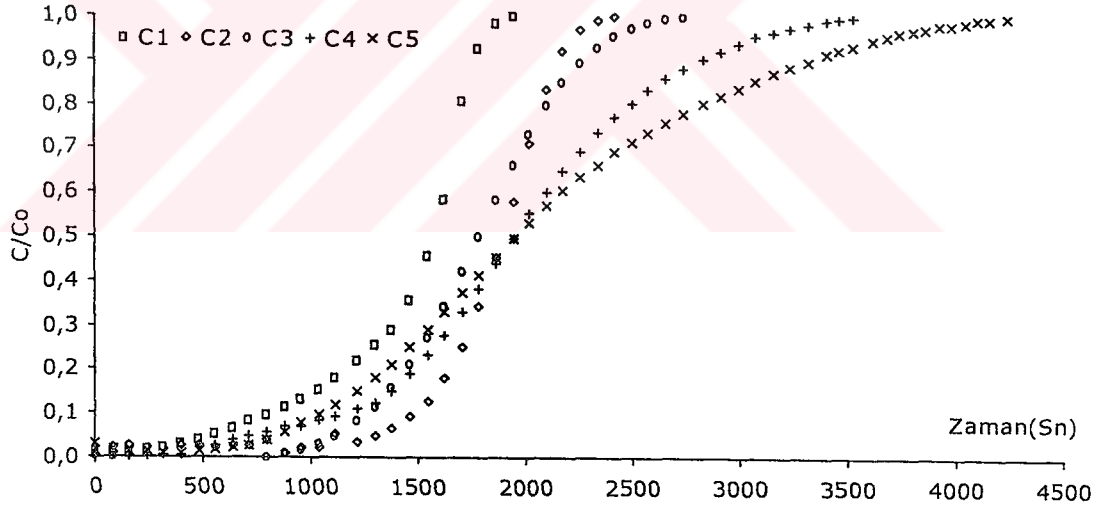
Her ligandın farklı kuvvetlerle ligand değiştiriciye bağlanmaları, ligand değiştiricinin ligandlar üzerinde bir seçiciliğinin olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon deneyleri Co^{2+} yüklenmiş KDAE-soropollenin kullanılarak yapıldı. Belirlenen ligand konsantrasyonlarında adsorbanın denge kapasiteleri bulunarak adsorpsiyon izotermi elde edildi. Maksimum kapasite q_m ve ayrışma sabiti K_d , C ye karşı çizilen C/q grafik eğrilerinden elde edildi. Adsorpsiyon karakteristikleri q/C-q grafiği Scatchard grafikleri kullanılarak incelendi.

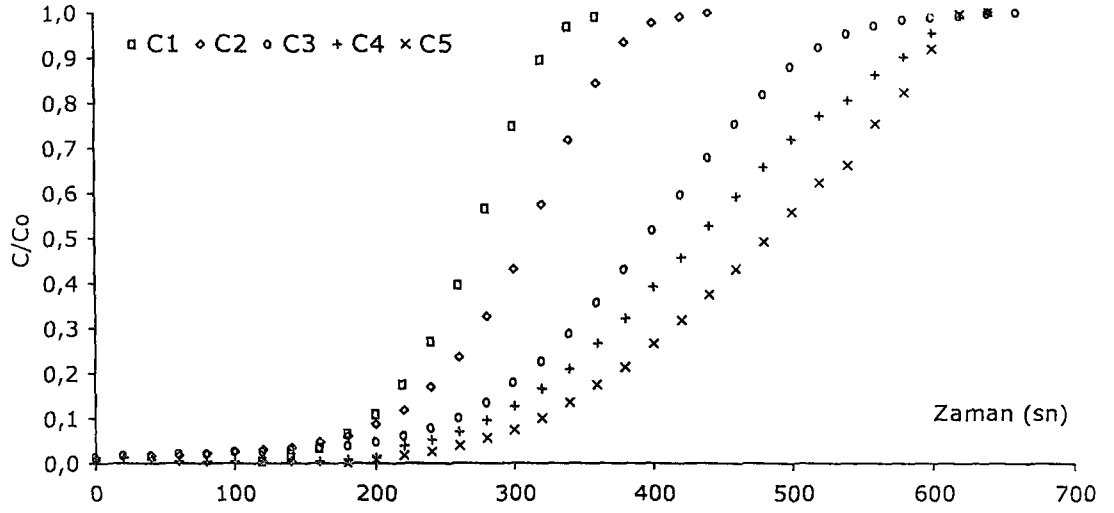
Scatchard eğrileri doğrusallıktan önemli derecede bir sapma gösterdiği zaman seçilmiş ligand konsantrasyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermelerine yaklaştığı görülmektedir.



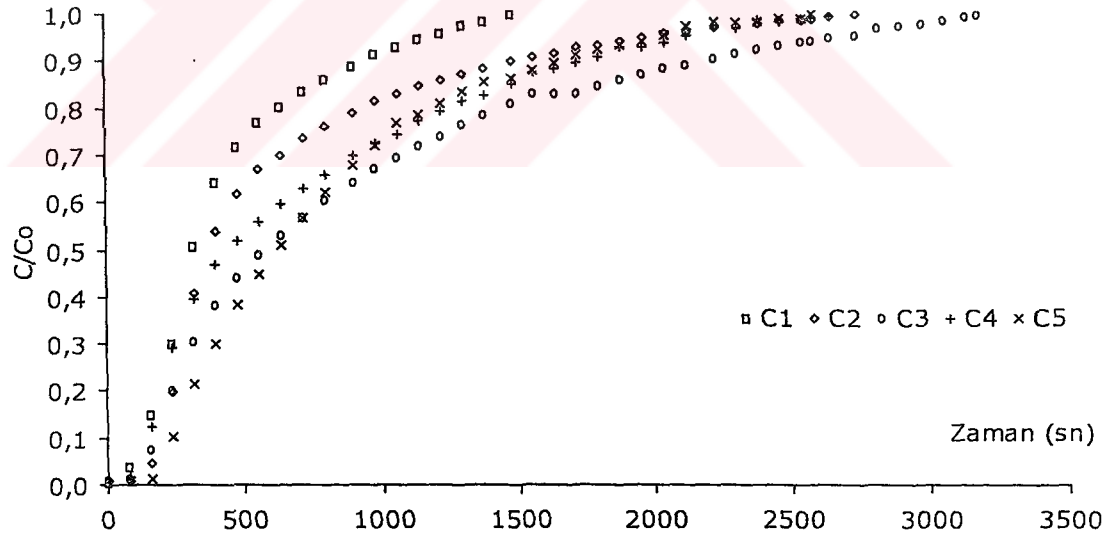
Şekil 5.1. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesi üzerine 2-kloranilin'in değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.



Şekil 5.2. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesi üzerine 3-kloranilin'in değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.

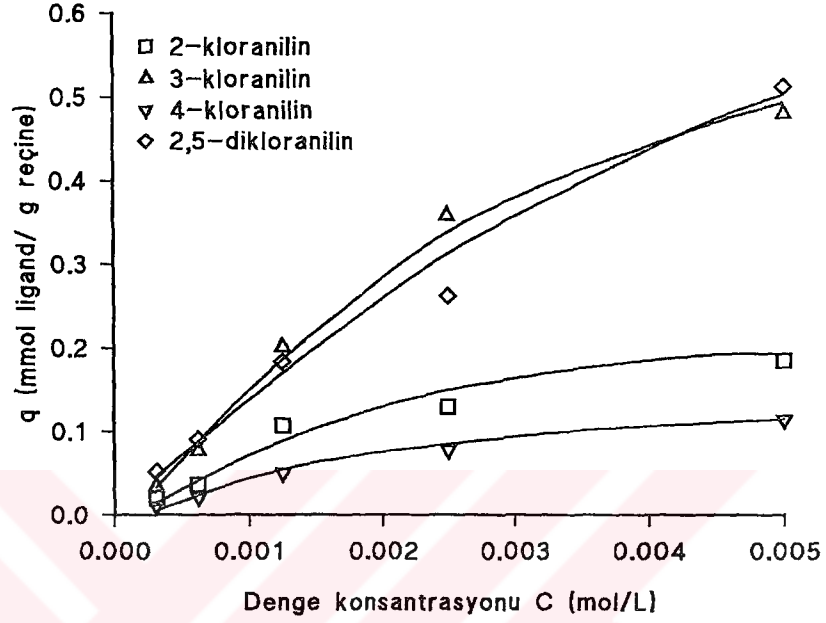


Şekil 5.3. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesi üzerine 4-kloranilin'in değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri

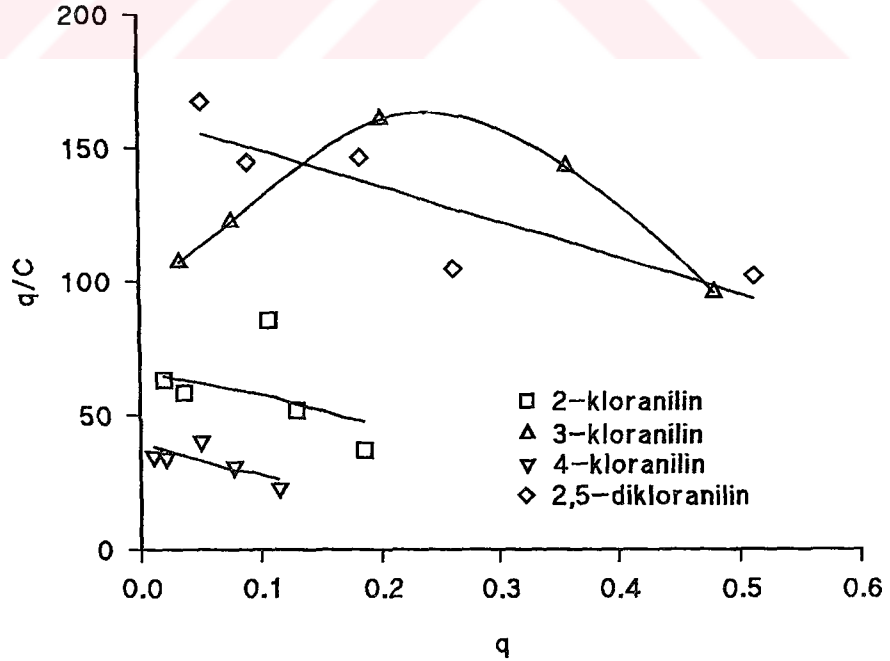


Şekil 5.4. Co(II)-KDAE-sporopollenin şelat reçinesi üzerine 2,5-dikloranilin'in değişik konsantrasyonlarda adsorplanmalarına ilişkin breakthrough eğrileri.

Şekil 5.5. ligand değişimi sırasındaki ligandların adsorpsiyon izotermelerini gösterirken Şekil 5.6. adsorban karakteristiklerini veren Scatchard grafiğini göstermektedir. Ligandların adsorpsiyonlarında q/C ile q arasında çizilen grafikteki eğrilerin doğrusallıktan sapmaları Langmuir'e uymayan davranışlar ve multimodel etkileşimlerin varlığını göstermiştir (Finette, 1997).



Şekil 5.5. Ligandların adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 5.6. Adsorpsiyon izotermeleri için deneysel verilerin Scatchard eğrisi

Adsorpsiyon prosesleri esnasında en az üç tür etkileşimin olabileceği düşünülmektedir.

- Ligandların adsorban üzerindeki matriks ile spesifik etkileşimleri,
- Adsorban üzerindeki diğer bağlanma birimleri ile ligandlar arasındaki etkileşimler,
- Ligand hareketli faz etkileşimleri.

Adsorpsiyon verilerinin $C/q - C$ grafiklerinde 2-kloranilin, 3-kloranilin, 4-kloranilin, 2,5-dikloranilin'in eğrilerinin doğruya yaklaşması ile Langmuir modeli uygulanabilmiştir. Langmuir izoterm modelinin kullanıldığı aromatik aminlerin demir iyonu bağlı reçinelerde adsorpsiyon, poröz reçinelerde piridin türevlerinin adsorpsiyonu, şelat reçineler üzerinde ağır metal iyonlarının iyon değişiminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulandığı çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Chanda ve çalışma arkadaşları tarafından, demir iyonları bağlanmış reçine üzerinde aromatik aminlerin adsorpsiyonu araştırılmıştır (Chanda ve ark., 1984). Fe(II) ve Fe(III) bağlı reçine üzerinde bazı aromatik aminlerin denge adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiş ve aromatik amin bağlı Fe(II) formundaki reçinenin doymuşluk adsorpsiyon kapasitesi ve kompleksin dayanıklılık sabitleri tespit edilmiştir. Ligand adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Aromatik aminler zehirli su kirleticileri olup (Czajkowska ve ark., 1977), çok düşük konsantrasyonlarda bile atık sularda bulunmalarının zararlı oldukları bilinmektedir (Mosevich ve ark., 1976; Bringman ve Kuehn, 1977).

İyon değiştirici ve poröz reçineler ile sulu çözeltilerdeki piridin türevlerinin adsorpsiyon dengeleri incelenmiştir. Piridin türevlerinin güçlü asidik katyon değiştirici reçinedeki adsorpsiyon davranışları Langmuir izotermine, zayıf asidik iyon değiştirici ve poröz reçinelerin adsorpsiyon davranışlarının ise Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir (Akita ve ark., 1993).

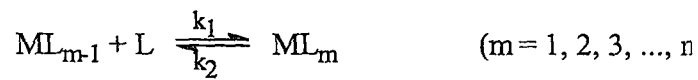
Pehlivan ve arkadaşları, karboksilli ve glioksilli metal-ligand kompleksi ile oluşturulan fonksiyonel *Lycopodium clavatum* ile meydana getirilen yeni bir değiştirici sistemin pH'ının fonksiyonu olarak sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada 1,2-diaminoetan ihtiva eden susuz toluende *Lycopodium clavatum* dan sporopolleninin bir süspansiyonu hazırlanarak, oluşan reaksiyon sonunda

diamino etan sporopollenin elde edilmiş, daha sonra dikloro-antiglioksim ile reaksiyona sokularak yeni bir fonksiyonel adsorban elde edilmiştir. Bu yeni adsorban ile Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} nin pH'a bağlı olarak adsorpsiyonu incelenmiştir (Pehlivan, Ersöz and Yıldız, Duncan, 1994). Ersöz ve arkadaşları, yeni bir adsorban ile Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) ve Al(III) iyonlarının pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak, adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi üzerine (Ersöz, Pehlivan, Duncan, Yıldız, Pehlivan, 1994); başka bir çalışmalarında da glioksim metal-ligand kompleksi ile modifiye edilmiş *Lycopodium clavatum* ile nükleositlerin ve nükleik-asit bazlarının ligand değiştirme tekniği ile ayrılması üzerine çalışılmıştır (Ersöz, Yıldız and Pehlivan, 1993). Ancak yapılan bu çalışmaların hiçbirinde ligand-adsorban etkileşimlerinin uyduğu izoterm belirlenirken, ikinci bir kriter olan Scatchard eğrilerinden faydalanılmamıştır. Bizim yaptığımız çalışmada her liganda ait verilerden Scatchard eğrisi oluşturularak ilgili izoterm desteklenmiştir.

İmmobilize edilmiş metal komplekslerinin varlığında ligandlar yeteri kadar küçükse meydana gelen adsorpsiyon hızlıdır ve ligand adsorpsiyonunun Langmuir davranışı göstermesi durumunda;

- Tersinir adsorpsiyon,
- Adsorbe edilmiş moleküllerin özelliklerinin değişmesi,
- Adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim olmaması,
- Adsorpsiyonun tek tabakalı olması,
- Ligandın bütün birimlerine aynı ilgiyi göstermesi,

özelliklerinin gözlenmesi gerekir. Ligandların immobilize metal iyonuna bağlanması;



şeklindedir. Burada M metal iyonu, L ligand, m metal iyonunu koordinasyon sayısı, k_1 ileri ve k_2 de geriye doğru olan reaksiyonun hız sabitidir. Reaksiyon ileriye doğru 2. derece, geriye doğru 1. dereceden yürümektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C (q_m - q) - k_2 q^*$$

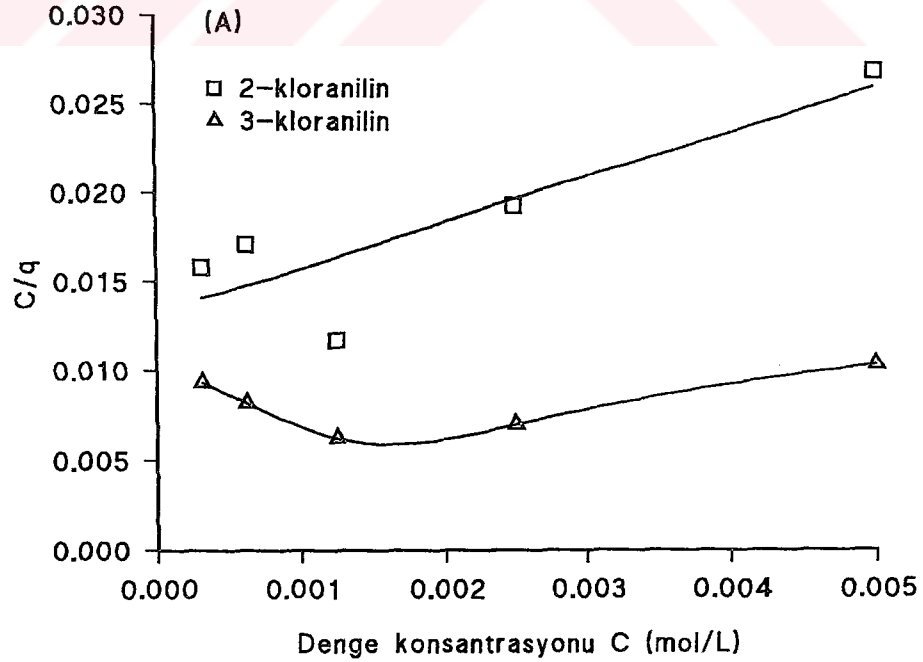
Burada, C mobil fazdaki ligand konsantrasyonu q, matriks üzerinde adsorbe olmuş ligand miktarını, q_m, matriksin maksimum kapasitesini göstermektedir. Denge oluştuğunda ileriye ve geriye doğru olan reaksiyon hızları birbirine eşit hale gelir ve dq/dt = 0 olur (zaman içinde q değişimi olmaz). Bu durumda eşitlik,

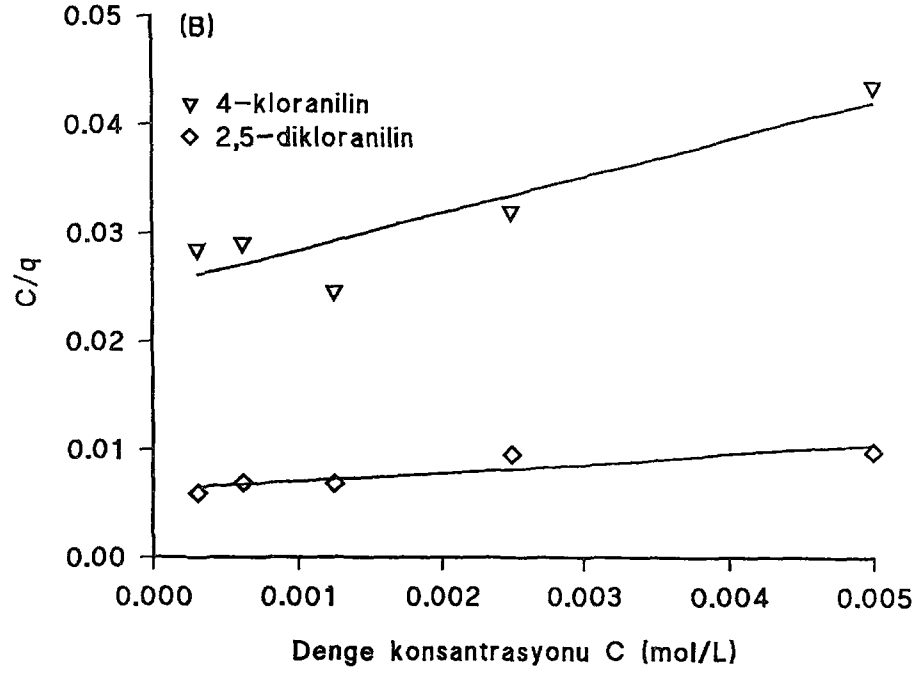
$$C/q = \frac{K_d}{q_m} + C \frac{1}{q_m}$$

halini alır. Burada K_d ayrışma sabitini göstermektedir.

Co(II)-KDAE-sporopollenin üzerindeki, yukarıdaki eşitliğe göre çizilen denge adsorpsiyonunun grafiği Şekil 5.7'de verilmiştir. Bu eşitlikten elde edilen K_d değeri hesaplanmış ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Adsorban üzerinde ligandların adsorpsiyonuna ilişkin denge adsorpsiyon eğrileri Şekil 5.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu verilerden 3-kloranilin ve 2,5-dikloranilin'in adsorpsiyon izotermeleri, diğer ligandların adsorpsiyon izotermelerinden daha dik olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum Co(II) matriksi üzerinde 3-kloranilin ve 2,5-dikloranilin ile adsorbanın daha güçlü etkileştiğini (bu ligandların diğerlerine göre daha çok adsorplandığını) göstermektedir.





Şekil 5.7. Lgandların Langmuir adsorbsiyon izotermi

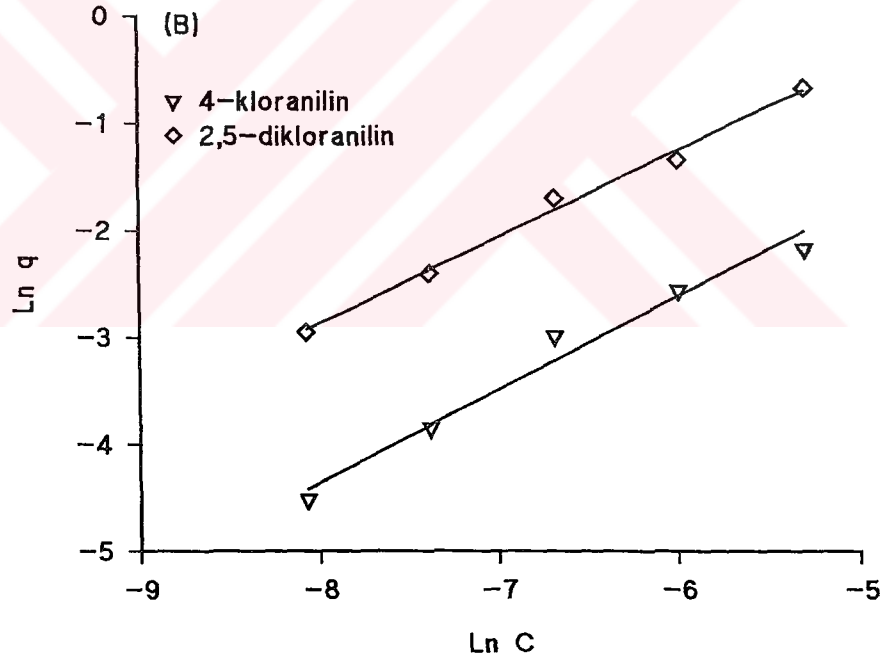
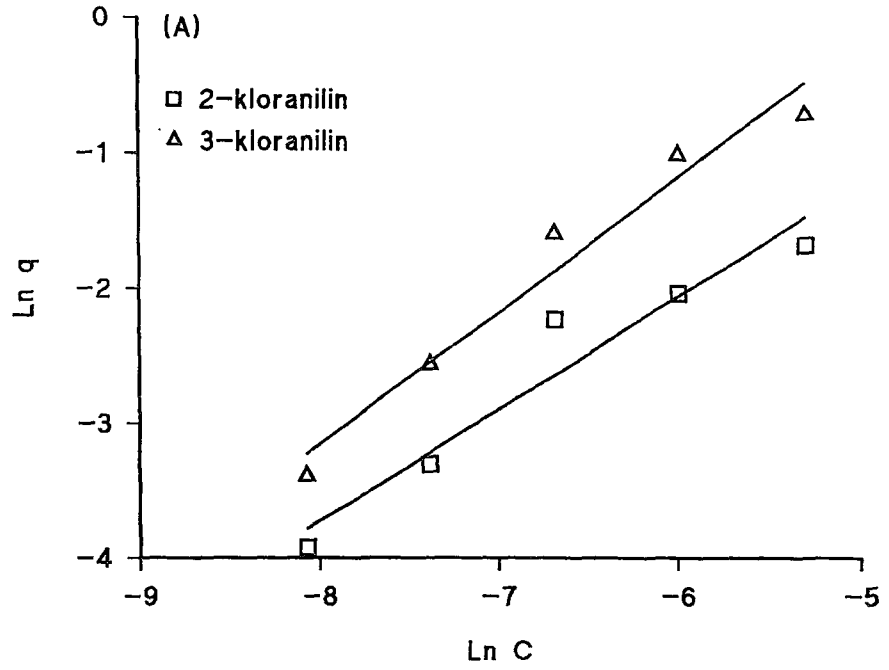
2-kloranilin, 4-kloranilin ve 2,5-dikloranilin Şekil 5.7 de görüldüğü gibi doğrusal bir izoterm vermiştir. Ancak 3-kloranilin'in adsorpsiyonunda farklı denge etkilerinin oluşmasıyla doğrusallıktan önemli derecede saptığı görülmektedir. 3-kloranilin'in farklı denge etkileri göstermesi nedeniyle Langmuir adsorpsiyon izotermi ile verilememektedir. Fakat Freundlich adsorpsiyon modeline çok yakın davranışlar gösterdiği Şekil 5.8'de açıkça görülmektedir.

3-kloranilin'in bu farklı davranışı adsorban üzerindeki adsorpsiyonunun spesifik bir bağlanmadan ziyade farklı tür etkileşimlerin varlığı (birden fazla etkileşimin oluşması) ile açıklanabilir.

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre bir ligandın adsorban üzerindeki bir birime bağlanma enerjisinin büyüklüğü komşu birimin dolu olup olmamasıyla ilişkilidir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla,

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

eşitliğine göre Şekil 5.8'de verilen izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki k ve n sabitleri Şekil 5.8'deki grafiklerden elde edilerek Tablo 5.2'de verilmiştir (k ve n deneysel etkileşimlerdir).



Şekil 5.8. Ligandların Freundlich adsorbsiyon izotermi.

Langmuir eğrilerinin $(C/q - C)$ eğiminden $1/q_m$ ve kaymalarından K_d/q_m değerleri elde edilmiştir. Freundlich $(\ln C - \ln q)$ eğrilerinin eğiminden n kayma değerinden $\ln k$ değeri elde edilmiştir. Ligand adsorpsiyon sabitleri, ayrışma sabiti (K_d) ve korelasyon katsayıları Langmuir ve Freundlich izotermelerinden hesaplanmış ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Ligandların Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Ligandlar	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_m (mmol/ g resin)	K_d (M)	r^2	k (mmol/g resin)	n	r^2
2-kloranilin	0.39	0.005	0.750	18.170	0.83	0.935
3- kloranilin	2.57	0.019	0.189	116.61	0.99	0.964
4- kloranilin	0.29	0.007	0.829	13.010	0.86	0.975
2,5-dikloranilin	1.23	0.007	0.800	37.210	0.81	0.993

2-kloranilin ve 4-kloranilin'in maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin (q_m) küçüklüğü bu ligandlarla bağlanma işlemi boyunca sterik engellerin ve elektriksel kuvvetlerin etkili olduğu kompleks bir etkileşimin varlığını ortaya çıkarmıştır. 2-kloranilin ve 4-kloranilin'in adsorpsiyonu sırasında ortaya çıkan bu kuvvetlerin kombinasyonundan dolayı, bu ligandlar, multifonksiyonlu ligandlar gibi davranmıştır. Dolayısıyla, o-substitüsyona sahip amino azotu etrafındaki sterik engel, ligandın metal iyonuna bağlanmasını zayıflatmıştır ve ligandın adsorbanı daha hızlı terk etmesine sebep olmuştur (Davankov, 1988).

Sonuç olarak; sporopollenin Co(II)-karboksilli diaminosporopollenin halinde ligand değiştirici olarak hazırlanmış ve kloranilinlerin, ligand değiştirme reaksiyonları ile tutulmaları sağlanmıştır. Her ligandın farklı kuvvetlerle ligand değiştiriciye bağlanmaları, ligand değiştiricinin ligand üzerinde bir seçiciliğinin olmasını sağlamıştır. Ligandların sulu çözeltiden adsorpsiyonu sabit sıcaklıkta çalışılmıştır.

Bu çalışmada bütün deneyler, kolon metodu kullanılarak yapılmıştır. Toplam ve breakthrough kapasiteleri, breakthrough tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Kloro anilinlerin ligand değiştirici üzerindeki adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermine dayanarak değerlendirilmiştir.

Ligand değiştirici reçine üzerinde ligandların adsorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modeline uygun davranışlar göstermiş. Ancak 3 kloranilin Langmuir'in kimyasal adsorpsiyon üzerine teorik düşüncelerle kurmuş olduğu adsorpsiyon izoterm yaklaşımına uymamıştır.

Ligandların adsorpsiyon bağlanma sabitlerinin büyüklükleri aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır.

3-kloranilin > 2,5-dikloranilin > 2-kloranilin > 4-kloranilin

Adsorblanmış ligandlar, su ile kolayca desorbe edilerek kolon rejenere edilmiş, daha sonra kolondan 1 N NH₃ ve etil alkol geçirilerek kalıntılar tamamen atılmış ve hareketli fazla kolon yeniden dengeye getirilmiştir.

Adsorbe edilen ligand miktarlarının hesaplanmasında breakthrough eğrilerinin kullanılmasıyla deneysel hatalar en aza indirilmiştir. Hesaplamaların tamamı grafikler üzerinden bilgisayar ortamında yapıldığı için kullanıcı hataları da minimuma indirilmiştir.

Co(II)-KDAE-sporopollenin, kloranilinlerin temizlenmesinde ve geri kazanılmasında alternatif bir ligand değiştirici adsorban olarak kullanılabilir.

5.2. Öneriler

Deneysel sonuçlar Co(II)-KDAE-sporopolleninin ligandları seçimli olarak adsorpladığını göstermiştir. Bu sonuç kloroanilinlerin kromatografik ayırmaları için Co(II)-KDAE-sporopolleninin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Kromatografik ayırmalarda ayrılmanın tam olabilmesi analitlerin kolon dolgu maddesi tarafından seçimli tutulmasına bağlıdır. Fakat bu yeterli değildir. Tutulan maddelerin belli bir denge sonucu tekrar kolonu terk etmeleri istenir. Bunun gerçekleşmesi de hareketli fazın seçimine bağlıdır. Ancak analitlerin ayrılması seçimli tutulmalarına rağmen her zaman tam gerçekleşmeyebilir. Bu durumda kolon sıcaklığının da ayarlanması gerekir. Bu tip çalışmalara ışık tutmak amacıyla ligandların Co(II)-KDAE-sporopollenin üzerinde tutulmaları ile ilgili termodinamik parametrelerin de tespit edilmeleri faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adamson, R. and Gregson, S., 1983. *J. Peptide Protein Res.*, 22,560
- Akçay, M., ve Özcan, M., 1992. "Freundlich ve Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Kuramlarının Anilin ve Alkil Anilinlerin Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon üzerine Adsorpsiyonuna Uygulanması", VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. I,13.
- Akita, S., and Takeuchi, H., 1993. *J. Chem. Eng. of Japan*, 26 (3), 237.
- Akita, S., Takeuchi, H., 1993. "Sorption Equilibria of Pyridine Derivatives in Aqueous Solution on Porous Resins and Ion Exchange Resins" *J. Chem. Eng. of Japan*. 26(3). 237.
- Aristotler, W., 1927. Vol.7,933, Clarendon press, London.
- Amicarelli, V., Baldassarre, G., and Liberti, L., 1979. Thermoanalytical Study of Activated Carbon Regeneration: I. Desorption of Phenol and Aniline, *Thermochim. Acta*, 30, 247.
- Ayar, A., 1991. "Co(II) Yüklü Sporopollenin Kullanarak Amino Asitlerin Ligand Değiştirme Kromatografisi İle Ayrılması ve Bazı Parametrelerin Tayini". Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ayar, A.,1997. "Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi", S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Ayar, A., Yıldız, S., and Pehlivan, E., 1995. "Ligand-Exchange Chromatography of Some Amino Acids on Co(II)-Loaded CMDAE-Sporopollenin Resin", *Sep. Sci. and Technol.*, 30 (15), 3081.
- Benli, F., 1997. "Ligand Değiştirici Reçinelerle Geçiş Metallerinin Tutulması, Bazı Organik Maddelerin Ayrılması ve Adsorpsiyon Üzerine Etki Eden Bazı Parametrelerin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Ens., Konya.
- Berkem, A. R., Baykut, S., 1984. "Fizikokimya". İstanbul Üniversitesi Yayınlan Sayı: 3217, Mühendislik Fakültesi No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Boef, D. and Hulanicki, A., 1983. *Pure Appl. Chem.*, 55,54.
- Bricio, M., K. F. O'driscoll, G.L. Rampel, 1984. Comparative Study of Kinetic Models for Ion Exchange Using Macroporous Resins and Concentrated solutions, *Solvents Ext. Ion Ext.*, 10,2,381
- Bringman, G., and Kuehn, R., 1977. "Results of Damaging Effect of Water Pollutants on *Daphnia Magna*", *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 109, 161.

- Brinkman, U.A., and Irth, H., 1990. Recent Development in Ion Exchange 2, P.A. Williams and M.J.Fudson, Eds., Elsevier, London, New York, p. 195.
- Brook, J. and Shaw, G., 1977. Trans. Bose. Res. Inst., 40(2), London.
- Brook, J., 1971. "Sporopollenin", Academic Press, 305, London and New York.
- Bykova, S. P., Livke, V.A., Reznichemko, V.V., Rptmistrov, M.N., and Udov, V. M., 1979. "Bacterial Decomposition of the Main Components of Undilnted Waste Water from the Manufacture of Aniline Dyes", Khim. Tekhnol. Vody,1, 70.
- Caude, M. H., Jardy, A. P. And Rasset, R. H., 1982, CRC Handbook of HPLC for The Speration of Amino Acids and Proteins, 1, 411.
- Chanda, M., O'driscoll, K.F., and Rempel, G.L., 1984. Reactive Polymers 2, 279.
- Chanda, M., O'Driscoll, K. F. and Rempel, G. L., 1984. "Ligand Sorption of Aromatic Amines on Resin-Bound Ferrous Ion", Reactive Polymers, 2.279-290.
- Clayton. G., D., and Clayton, F.E., 1981. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. 28, Wiley-Interscience, New York.
- Czajkowska, T., Krysiak, B., and Statkiewicz, J., 1977. "Comparative Evaluation of Acute and Subacute Toxic Action of Aniline and o-iso-propoxyaniline", Med. Pr., 28.157.
- D'Alelio G.F., 1944. General Electric Co., US Patentz, 077,366.
- Dalene, M., Skarping, G., 1985. J. Chromatogr. 331, 321.
- Davankov, V. A., and Semechkin, A.V., 1977. J.Chr.,141:313.
- Davankov, V.A., Pure Appl. Chem., 1982. 54, 2159.
- Davankov, V.A., Navratil,J.D., and Walton, H.F., 1988. Ligand Excgange Chromatography, US.
- Ersöz, M., Pehlivan, E., and Yıldız, S., 1989. "Ligand-exchange Chromatography of Nucleosides, Nucleic Acid Bases and Anines on Copper(II) Glyoximated-*Lycopodium Clavatum* with Refractive Index Detection", Anal. Lett. 22.1829.

- Ersöz. M., Pehlivan, E., Duncan, H.J., Yıldız, S., Pehlivan, M., 1994. "Ion exchange equilibria of heavy metals in aqueous solution on new chelating resins of sporopollenin", reactive polymers, 00,1-8.
- Ersöz. M., Yıldız, S., and Pehlivan, E., 1993. "Separation of nucleosides and nucleic-Acid Bases by Ligand-exchange Chromatography Using Cu(II) and Ni(II) Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives", Journal of Chromatographic Science 31,61-63.
- Ferbenfabriken Bayer Ag, Ger.Patents,1957. 1.045,1.113,1088
- Fesenden, J., Fesenden S., "Çeviri" Uyar T., 1990. "Organik Kimya" 4.Baskı., cole publishing company pasific grove, California.
- Finette, G.M.S., 1997. et al., J. Chromatog. A.,763, 71.
- Helfferrich F., 1962. "Ion-Exchange", Mc. Graw Hill, 222, New York.
- Helfferrich, F., 1961. "Ligand Exchange: A Novel Separation Technique" Nature, 189 (4769), 1001-1002.
- Helfferrich, G. F., 1980. "Ion-Exchange Science and Tecnology, NATO ASI Series".
- Hemmasi, B., and Bayer, E., 1975. "Ligand-exchange Chromatography of Amino Acids on Copper-, Cobalt-, and Zinc- Chelex 100". J. Chromatogr.,109,43.
- Hill, A. G., Sedgely, R. And Walton H. F., 1965. Anal. Chim. Acta, 33, 84.
- Hironori, M., 1984. "Studied of Selective Adsorption Resins. XVIII. The Influence of Prosiy of Macroreticular Chelating Resin on Adsorption of Heavy Metal Ionns in an Aqueous Solution", J.of Applied Polymer Sci., 29,2281-2287.
- Hironori, M., 1990. "Studied of Selective Adsorption Resins. XXVI. Removal of Calcium and Magnesium Ions in a salt Solution with Chelating Resin Containing Aminomethylphosphonic Acid Groups", J.Of Appl. Poly.sci., 39,1519-1525.
- Kataoka, H., 1996. J. Chromatogr. A 733, 19.
- Khym, J. X., 1974. "Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology", Prentice Hall, Inc., Nevv Jersev. USA.
- Kril, M. B., Janauer, G. E., Wilber, G. And Kresge, B., Streat, M., 1984. Ion-Exchange Technology, 407, London.

- Laha, S., Luthy, R.G., 1990. Environ. Sci. Technol., 24, 363.
- Mayer, K. H. And Sievers, F. F., 1935. Helv. Chim. Acta, 19, 649.
- Merck, 2000. "Chemicals Reagents", 236, Parzeller, Fulda.
- Merrifield, R. B., 1964. Biochem.,3,1385.
- Mosevich, M. V., Arshanitsa, N. M., Glukhova, L.V., Levi, L.A., Makrushin, A.V., Pustovoit, A., Sergeeva, V.A., and Chinnova, R.F., 1976. "Substitution of the Maximum Permissible Concentration of Aniline for Fishery Water Bodies", Izv. Gos. Nauchno-Issled. Inst. Ozern. Rechn. Rybn. Khoz., 109, 22.
- Odabaşı, H., 1998. "Co(II)-yükü sporopollenin üzerinde bazı aromatik aminlerin adsorpsiyonu", yüksek lisans tezi, S.Ü.Fenbilimleri Enstitüsü, Konya.
- Okay, G., Özgün B., 1986. "Organik kimya" Seldem Ofset, Ankara.
- Özdemir, H.İ., 1981. "Genel Anorganik ve Teknik Kimya", Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul.
- Pehlivan, E., 1991. "*Lycopodium clavatum*'dan Elde Edilen Ligand Değişirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Pehlivan, M., Yıldız, S., and Duncan, H.J., 1994. "The Effect of pH and Temperature on the sorption of Zn(II), Cd(II) and Al(III) onto New Metal-Ligand Complexes of Sporopollenin", J.of Colloid and Interface Sci. 168.000-000.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., Duncan, H.J., 1994. "Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived From *Lycopodium Clavatum*", separation science and technology, 29(13) 1757-1768.
- Pekin, B., 1986. "Fizikokimya II", Cilt: 2. ikinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, istanbul.
- Porath J., Carkson J., Olsson I., and Belfrage G., 1975. Nature , 258, 598 .
- Porath, J., and Olin, B., 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.
- Reisch, M.,S., 1988. Chem. Eng. News, 66, 7.
- Sabbioni, G., and Neumann, H.G., 1990. Carcinogenesis, 11, 111.
- Sağ, Y., Yılmaz, E., Nourbakshs, M., Aksu, Z., ve Kutsal, T., 1992. "Dolgu Kolonda Saf Aljinat ile Bakır Adsorpsiyonu", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 301.

- Sağ, Y., Nourbakshs, M., Özer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., 1992. "Atık Sulardaki Kurşun(II) Kirliliğinin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesinde Çeşitli Biyosorbentlerin Karşılaştırılması", VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Vol. IV, 271.
- Sarıkaya, Y., 1993. "Fizikokimya". Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Schlogl, R., 1964. Stafftransport Durch Membranen, Steinkopff, Darmstadt.
- Skoog, D. A., ve Leary, J.J., 1992. "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., p.592-593 Philadelphia: Saunders College Publishing.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., 1996. "Fundamentals of Analytical Chemistry"-seventh edition-,Saunders college publishing, USA.
- Teorell, T., 1935. Proc. Soc. Exptl. Biol., 33.
- Thompson, H. S., And Roy, J., 1850. Agr.Soc.Engl., Vol.11,68.
- Tompkins, E. R., Khym, J.X. and Cohn, W. E., 1947. J.Am.Chem., 69,2769.
- Walton, H.F., and Stokes, R.H., 1954. "Metal Amine Complexes in Ion-Exchange, J.Am.Chem.Soc., 76:3327.
- Warshavsky, A., 1976. Modern Research in İon-Exchange, The Weizmann İnstitute of Science.
- Wheaton, R. M., And Bauman W. C., 1951. I and EC., 43,1088.
- Yıldız, S., Pehlivan, E., Ersöz M., and Pehlivan, M., 1993. "Ligand-Exchange chromatography of nucleosides and nucleic-Acid Bases on a Novel Modified Co(II)-Loaded *Lycopodium clavatum* and Kinetics in the Resin", J.of Chromatographic Sci. 31. 150-152.

EKLER

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan verilerin toplu sonuçları

Ligand	C(M)	Ads. (PA)	Ads. (PÜ)	Toplam Pik Alan	Des. (PÜ)	Verilen (mg)	Tutulan (mg)	% q	q (mmol/g)
2 K A	0,0050	203,0000	836,0000	1039,0000	5,7550	1,9397	1,5607	0,8046	0,1854
	0,0025	377,0000	1057,0000	1434,0000	46,9700	1,4815	1,0920	0,7371	0,1297
	0,0013	558,0000	1055,0000	1613,0000	104,3850	1,3764	0,9003	0,6541	0,1069
	0,0006	647,0000	972,0000	1619,0000	225,5830	0,5167	0,3102	0,6004	0,0368
	0,0003	628,0000	951,0000	1579,0000	265,6450	0,2741	0,1651	0,6023	0,0196
3 K A	0,0050	534,0000	1425,0000	1959,0000	7,2250	5,5564	4,0418	0,7274	0,4800
	0,0025	586,0000	1833,0000	2419,0000	52,7050	3,9784	3,0146	0,7578	0,3580
	0,0013	953,0000	1776,0000	2729,0000	104,3850	2,6008	1,6926	0,6508	0,2010
	0,0006	1600,0000	1959,0000	3559,0000	967,2680	1,1774	0,6481	0,5504	0,0770
	0,0003	2174,0000	2065,0000	4239,0000	949,5280	0,5742	0,2797	0,4871	0,0332
4 K A	0,0050	94,0000	264,0000	358,0000	0,4725	1,3122	0,9676	0,7374	0,1149
	0,0025	141,0000	296,0000	437,0000	3,1430	0,9678	0,6555	0,6773	0,0779
	0,0013	271,0000	386,0000	657,0000	12,1030	0,7258	0,4264	0,5875	0,0506
	0,0006	208,0000	428,0000	636,0000	592,7175	0,2707	0,1822	0,6730	0,0216
	0,0003	168,0000	471,0000	639,0000	116,6100	0,1241	0,0914	0,7371	0,0109
2 5 D K A	0,0050	2600,0000	2731,0000	5331,0000	101,0000	10,7712	5,5180	0,5123	0,5128
0,0025	2111,0000	617,0000	2728,0000	721,6750	12,4773	2,8220	0,2262	0,2623	
0,0013	2290,0000	857,0000	3147,0000	1475,2850	7,2405	1,9717	0,2723	0,1833	
0,0006	1920,0000	709,0000	2629,0000	1106,4670	3,6395	0,9815	0,2697	0,0912	
0,0003	1782,0000	787,0000	2569,0000	691,3330	1,8236	0,5586	0,3063	0,0519	

λ_{max} 'un seçimi için yapılan spektrum ölçümlerinin sonuçları

Bileşik Adı	λ_{max}	Absorbans
2KA	286	0,339
3KA	286	0,306
4KA	290	0,191
2,5DKA	293	0,507

Langmuir adsorpsiyon izoterm denkleminde kullanılan sonuçlar.

C	q	C/q	C	q	C/q	C	q	C/q	C	q	C/q				
0,0050	0,1854	0,0270	0,0050	0,4800	0,0104	0,0050	0,1149	0,0435	2	0,0050	0,5128	0,0097			
2	0,0025	0,1297	0,0193	3	0,0025	0,3580	0,0070	4	0,0025	0,0779	0,0321	5	0,0025	0,2623	0,0095
K	0,0013	0,1069	0,0117	K	0,0013	0,2010	0,0062	K	0,0013	0,0506	0,0247	D	0,0013	0,1833	0,0068
A	0,0006	0,0368	0,0171	A	0,0006	0,0770	0,0082	A	0,0006	0,0216	0,0291	K	0,0006	0,0912	0,0069
0,0003	0,0196	0,0158	0,0003	0,0332	0,0093	0,0003	0,0109	0,0285	A	0,0003	0,0519	0,0060			

Freundlich adsorpsiyon izoterm denkleminde kullanılan sonuçlar.

C	q (mmol/g)	lnC	Lnq	C	q (mmol/g)	lnC	lnq		
0,0050	0,1854	-5,2983	-1,6854	0,0050	0,4800	-5,2983	-0,7339		
2	0,0025	0,1297	-5,9915	-2,0426	3	0,0025	0,3580	-5,9915	-1,0271
K	0,0013	0,1069	-6,6846	-2,2356	K	0,0013	0,2010	-6,6846	-1,6043
A	0,0006	0,0368	-7,3698	-3,3011	A	0,0006	0,0770	-7,3698	-2,5643
0,0003	0,0196	-8,0789	-3,9320	0,0003	0,0332	-8,0789	-3,4045		
0,0050	0,1149	-5,2983	-2,1635	2	0,0050	0,5128	-5,2983	-0,6678	
4	0,0025	0,0779	-5,9915	-2,5529	5	0,0025	0,2623	-5,9915	-1,3383
K	0,0013	0,0506	-6,6846	-2,9829	D	0,0013	0,1833	-6,6846	-1,6969
A	0,0006	0,0216	-7,3698	-3,8333	K	0,0006	0,0912	-7,3698	-2,3945
0,0003	0,0109	-8,0789	-4,5225	A	0,0003	0,0519	-8,0789	-2,9580	

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa UÇAN 1972 yılında Mersin-Silifke ilçesi Ovacık köyünde doğdu. İlk öğrenimini Ovacık Köyü İlkokulu'nda, Orta kısmı Çeşmeli Lisesi Orta bölümünde Mersin-Erdemli'de, Liseyi Konya Merkez Teknik Lisesi Elektrik Bölümü'nde 1987 yılında tamamladı. Aynı Yıl Konya Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 1992 Yılında Lisans eğitimini tamamladı. 05.08.1993 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek Lisansını 1996 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. Aynı yıl başladığı Doktora eğitimine halen devam etmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.

