

**SİLİKA JEL YÜZEYİNİN KİMYASAL  
MODİFİKASYONU VE METAL İYONLARI İLE  
ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**

**Şerife KAYMAZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Fizikokimya Programı**

**Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN**

**Aralık-2014**

**T.C  
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİKA JEL YÜZEYİNİN KİMYASAL MODİFİKASYONU VE METAL  
İYONLARI İLE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Şerife KAYMAZ**

**Anabilim Dalı: Kimya  
Programı: Fizikokimya**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN**

**KARAMAN-2014**

## TEZ ONAYI

Şerife KAYMAZ tarafından hazırlanan“ **Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ve metal iyonları ile adsorpsiyon çalışmaları**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

### Jüri Üyeleri

### İmza

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Emin KORKMAZ

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: **30.12.2014**

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**  
**Enstitü Müdürü**

## TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Şerife KAYMAZ

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SİLİKA JEL YÜZEYİNİN KİMYASAL MODİFİKASYONU VE METAL İYONLARI İLE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Şerife KAYMAZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Aralık, 2014, 80 sayfa

Bu çalışmada öncelikle silika jel yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilanın bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşturulmuştur. Hazırlanan modifiye silika jelin uç fonksiyonel grubuna 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit bileşiğinin uygun fonksiyonel grubu kovalent yolla immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonu taramalı elektron mikroskobu yöntemiyle karakterize edilmiştir. İmmobilize edilmiş silika jelin üzerine Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorbanlanması, farklı adsorban miktarı, pH, etkileşme süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler ile tespit edilmiştir. Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının sadece Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği bulunmuştur. Sorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermine göre Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının kimyasal etkileşmelerle tutulduğu sonucuna varılmıştır. Adsorban için termodinamik parametreler tespit edilmiş ve adsorpsiyonun  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan metal iyonlarının adsorban üzerine adsorpsiyon reaksiyonlarının endotermik olduğu tespit edilmiş ve  $\Delta S^0$  değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Silika jel, Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Termodinamik.

## ABSTRACT

Ms. Thesis

### CHEMICAL MODIFICATION OF SILIKA GEL SURFACE AND ADSORPTION STUDIES WITH METAL IONS

Şerife KAYMAZ

Karamanoglu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemistry

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

December, 2014, 80 pages

In this study, firstly monolayer was composed with modifying of 3-chloropropyl-trimetoxy silane compound to the surface of silica gel. Convenient functional group of 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit was immobilized to functional group of prepared- modified silica gel's via covalent. Immobilization reaction was characterized with scanning electron microscopy method. Adsorption of Cr(VI) and Cr(wastewater) metal ions on immobilized silica gel's were evaluated at different parameters like different amount of adsorbent, pH, interaction time, metal solution concentration and temperature. of Cr(VI) and Cr(wastewater) metal ions were fitted to the Langmuir isotherm exclusively. To evaluate the sorption mechanism, Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm was obtained and average adsorption energies were calculated. According to adsorption isotherms, it was concluded that Cr(VI) and Cr(wastewater) metal ions were sorbed via chemical interactions. For adsorbent, thermodynamic parameters were calculated and  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  and  $\Delta G^0$  values of adsorption were estimated. It was determined from results handled that adsorption reactions of metal ions on adsorbent was endothermic and  $\Delta S^0$  value was found to be positive.

**Key Words:** Silica gel, Self Assembled Monolayers, Immobilization, Adsorption, Adsorption Isotherm, Thermodynamic

## ÖN SÖZ

Çalışmalarım esnasında konu belirlenmesinde ve bu konu doğrultusunda hem çalışmalarım yönlendirilmesini hem de araştırma noktasında laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan ve bunların dışında yüksek lisans eğitimim boyunca göstermiş olduğu iyi niyet, sabır ve anlayış noktasında hiçbir maddi ve manevi yardımını esirgemeyen ve bu tezin başarılı bir şekilde başlangıç, oluşum ve sonuçlandırılması aşamalarındaki en büyük pay sahibi olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN'e şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışmam boyunca gerek teorik gerekse uygulama aşamalarında ve çalışmalarım yönlendirilmesi, araştırma ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen iyi niyetli ve sabırlı bir şekilde göstermiş olduğu tüm katkılarından dolayı Öğr. Grv. Ali BİLGİÇ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Y. Lisans arkadaşım Eren KARAKUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarıyla yanımda olan aileme ve çalışmam boyunca bana her zaman destek olan arkadaşlarım Ezgi BAYRAKTAR ve Bürge POYRAZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

**Şerife KAYMAZ**

**Aralık, 2014**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	x
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	2
2.1. Schiff Bazları .....	2
2.1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri .....	2
2.1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması .....	3
2.2. Silika Jel Kimyası .....	17
2.2.1. Silika Jelin Yüzey Kimyası .....	17
2.2.2. Silika Jel Yüzeyinin Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Karakterizasyonu ..	18
2.2.3. Silika jel' in Yüzey Modifikasyonu .....	19
2.2.4. İmmobilizasyonda Kullanılan Destek Katıları .....	22
2.2.5. Silika Jel ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....	24
2.3. Adsorpsiyon .....	34
2.3.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması .....	35
2.3.2. Adsorpsiyonun Özellikleri .....	37
2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler .....	37
2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	38
2.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu .....	41



2.4.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon.....	41
2.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon .....	42
2.5. Adsorpsiyonun Termodinamiği.....	42
2.6. Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar .....	44
2.6.1. Kendiliğinden Toplanma (Self-Assembly) .....	44
2.6.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları.....	44
2.6.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer).....	44
2.7. Krom ve Özellikleri .....	48
2.7.1. Kromun Zararlı Etkileri .....	49
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>51</b>
3.1. Materyal .....	51
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	51
3.1.2. Kullanılan Aletler .....	51
3.2. Metot.....	52
3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması.....	52
3.2.1.1. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi.....	52
3.2.1.2. Silika Jel Yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan ile Modifikasyonu .....	54
3.2.1.3. 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit Modifiye Edilmiş Silika Jel Yapısına İmmobilizasyonu .....	55
3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	56
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	57
3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	57
3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	57
3.3.3. pH' ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi .....	58
3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	58
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	59

<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	60
4.1. Silika Jel Yüzeyinin CPTS ile Modifikasyonu ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit ile İmmobilizasyonu .....	60
4.1.1. FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	60
4.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi .....	61
4.2.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	61
4.2.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....	62
4.2.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	63
4.2.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....	65
4.2.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....	66
4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	66
4.3.1. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi ..	67
4.3.2. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi ..	68
4.3.3. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için D-R (Dubinin–Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi.....	69
4.3.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri .....	70
<b>5. SONUÇ</b> .....	72
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	74
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri	19
Çizelge 2.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	36
Çizelge 2.3: Kromun Temel Özellikleri .....	49
Çizelge 2.4: Kromun bazı fiziksel özellikleri .....	49
Çizelge 3.1: Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri .....	52
Çizelge 3.2: Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler.....	57
Çizelge 3.3: Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler	58
Çizelge 3.4: pH' ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler .....	58
Çizelge 3.5: Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışma larına ait parametreler .....	59
Çizelge 3.6: Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler ...	59
Çizelge 4.1: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Adsorban Miktarı ve % Sorpsiyon Miktarları	62
Çizelge 4.2: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Temas Süresi ve % Sorpsiyon Miktarları ....	63
Çizelge 4.3: Cr(VI) ve Cr(Atık) için pH ve % Sorpsiyon Miktarları .....	64
Çizelge 4.4: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Derişim ve % Sorpsiyon Miktarları .....	65
Çizelge 4.5: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Sıcaklık ve Adsorplanan Miktar Değerleri ..	66
Çizelge 4.6: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir sabitleri .....	68
Çizelge 4.7: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich sabitleri .....	69
Çizelge 4.8: Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izoterminden hesaplanan değerler .....	70
Çizelge 4.9: Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termo- dinamik parametreler.....	71

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları .....	2
Şekil 2.2: Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı .....	4
Şekil 2.3: Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı .....	4
Şekil 2.4: Schiff bazlarının adlandırılması .....	7
Şekil 2.5: Mononükleer, binükleer, ve polimerik kompleks çeşitleri .....	9
Şekil 2.6: Metalleri yan yana tutabilen “Compartental” ligand çeşitleri .....	9
Şekil 2.7: ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazı .....	9
Şekil 2.8: Çeşitli Schiff baz ligandlarına örnekler .....	10
Şekil 2.9: Silika bazlı Schiff bazı yapıları .....	10
Şekil 2.10: Sterik itme sonucu O=N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi .....	11
Şekil 2.11: Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz; HB: asit) .....	11
Şekil 2.12: o-Hidroksi içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto tautomerizmi .....	12
Şekil 2.13: Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar .....	12
Şekil 2.14: Alifatik β-diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları .....	13
Şekil 2.15: Cu(II) kompleksinin yapısı .....	14
Şekil 2.16: Salisilaldoksim’in Ni(II) kompleksi .....	14
Şekil 2.17: Dört dişli salen katyonik kompleksi .....	15
Şekil 2.18: Dört dişli salen köprülü kompleksi .....	15
Şekil 2.19: Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali .....	16
Şekil 2.20: [Co(Salen)] <sub>2</sub> dimerik metal kompleksi .....	16
Şekil 2.21: Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri .....	17
Şekil 2.22: Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi .....	18
Şekil 2.23: 8-hidroksikinolin (8-HQ) .....	20
Şekil 2.24: Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisil aldehitin immobilizasyonu .....	21
Şekil 2.25: 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromo pentandionun immobilizasyonu .....	21
Şekil 2.26: Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar .....	23
Şekil 2.27: I-IV fazlarının sentez yöntemleri .....	25

<b>Şekil 2.28:</b> Resaceptofenon' un silika jel yüzeyine immobilizasyonu .....	26
<b>Şekil 2.29:</b> İmmobilizasyon ile elde edilen materyalin şematik gösterimi .....	27
<b>Şekil 2.30:</b> Si-APTS yüzey üzerine diuron'un immobilizasyon reaksiyonu .....	27
<b>Şekil 2.31:</b> (a) Silika destek üzerine (3-kloropropil) trimetoksisilan'nın bağlanması, (b) SiCl <sub>4</sub> üzerine 4-fenilasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon'nun immobilizasyonu	29
<b>Şekil 2.32:</b> (1) Silika üzerine CTS' nin bağlanması (2) SiCl <sub>4</sub> üzerine 2-amino metil pridin' in (AMP) immobilizasyonu .....	30
<b>Şekil 2.33:</b> Heterojen ve homojen yöntemlerle silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4- tiyadiazol-tiyol' ün bağlanması.....	31
<b>Şekil 2.34:</b> Faz I ve faz II' nin sentez şeması .....	32
<b>Şekil 2.35:</b> Kimyasal yolla modifiye edilmiş silika jelin oluşumu .....	33
<b>Şekil 2.36:</b> Adsorplanan ve Adsorplayan Katı .....	34
<b>Şekil 2.37:</b> Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik .....	39
<b>Şekil 2.38:</b> Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik .....	40
<b>Şekil 2.39:</b> SAM film oluşumunun gösterilmesi (Ulman ve ark.,1996) .....	45
<b>Şekil 2.40:</b> Alkantiyol' ün altın üzerine tekli tabaka oluşturması .....	46
<b>Şekil 2.41:</b> Oksid yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu .....	47
<b>Şekil 2.42:</b> Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması .....	48
<b>Şekil 3.1:</b> Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi .....	53
<b>Şekil 3.2:</b> Aktif silika jel (100µm)' ın SEM görüntüsü .....	53
<b>Şekil 3.3:</b> Silika jel yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu .....	54
<b>Şekil 3.4:</b> Si-CPTS ile 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino] benzoikasit immobilizasyonu ..	55
<b>Şekil 3.5:</b> 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit (100µm)' ın SEM görüntüsü	56
<b>Şekil 3.6:</b> Si-CPTS-AHAP (1µm)' ın SEM görüntüsü .....	56
<b>Şekil 4.1:</b> Si, Si-CPTS ve Si-CPTS-AHAP bileşiklerinin FT-IR Spektrumları .....	61
<b>Şekil 4.2:</b> Adsorban miktarının Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	62
<b>Şekil 4.3:</b> Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	63
<b>Şekil 4.4:</b> pH' ın, Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	64
<b>Şekil 4.5:</b> Konsantrasyonun Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	65
<b>Şekil 4.6:</b> Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	66
<b>Şekil 4.7:</b> Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonları için Langmuir İzotermi .....	67
<b>Şekil 4.8:</b> Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich İzotermi .....	68
<b>Şekil 4.9:</b> Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R İzotermi .....	69
<b>Şekil 4.10:</b> Cr(VI) ve Cr(Atık) ye ait logK <sub>D</sub> – 1/T grafikleri .....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<b>HCl</b>	Hidrojen Klorür
<b>NaOH</b>	Sodyum Hidroksit
<b>KCl</b>	Potasyum Klorür
<b>C</b>	Konsantrasyon
<b>q</b>	1 g katının tuttuğu iyon miktarı
<b>k</b>	Freundlich sabiti
<b>n</b>	Freundlich sabiti
<b>b</b>	Langmuir sabiti
<b>Q<sub>0</sub></b>	Doygunluk sabiti
<b>q<sub>m</sub></b>	Maksimum kapasite
<b>M</b>	Molarite
<b>g</b>	Gram
<b>L</b>	Litre
<b>m</b>	Adsorban miktarı
<b>C<sub>e</sub></b>	Metal iyonunun denge konsantrasyonu
<b>C<sub>0</sub></b>	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
<b>C<sub>s</sub></b>	Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu
<b>R</b>	Evrensel gaz sabiti
<b>k<sub>D-R</sub></b>	D-R izotermi sabiti

<b>T</b>	Sıcaklık (K)
<b><math>\epsilon</math></b>	Polanyi potansiyeli
<b>E</b>	Ortalama adsorpsiyon enerji
<b><math>\Delta S^{\circ}</math></b>	Entropi
<b><math>\Delta H^{\circ}</math></b>	Entalpi
<b><math>\Delta G^{\circ}</math></b>	Serbest enerji
<b><math>K_D</math></b>	Dağılma sabiti

### **Kısaltmalar**

### **Açıklama**

<b>CPTS</b>	3-kloropropil-trimetoksisilanın
<b>AHAP</b>	4 - [(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasıit
<b>AHAP-CPTS-Si</b>	4- [(2 -hidroksibenzilidin)amino]benzoikasıit 3-kloropropil trimetoksisilan- silika jel
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
<b>SEM</b>	TaramalıElektron Mikroskobu
<b>AAS</b>	Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması konusu, teknolojik olarak geniş bir araştırma sahasına sahip olmasının yanında maliyeti oldukça yüksek geri kazanım proseslerine ihtiyaç duymaktadır. Metallerin çoğunun farklı seviyede toksik özellik içermesi sebebi ile biyolojik sistemlere etkileri de farklı olmaktadır. Bu nedenle çevrenin temizlenmesi ve kirliliklerin azaltılması için analitik alanda farklı çalışmalar yapılmaktadır. Metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması için, çöktürme, reçine kullanımı, membran filtrasyon ve adsorpsiyon teknikleri gibi pek çok metod uygulamaya konulmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla adsorban madde olarak kullanılan bileşikler arasında, suda bulunan farklı iyonları adsorplama kapasiteleri sebebi ile aktif kömür ve çamur kullanılmıştır. Ancak bu adsorbanlar gözenek yapılarının uniform olmaması ve çok düşük seçiciliğe sahip olmaları gibi sebeplerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Bu düşüncelerden yola çıkarak çözücülerden ve sulardan değerli maddelerin geri kazanılması ve toksik özellik taşıyan maddelerin uzaklaştırılması için yeni adsorban geliştirme çalışmaları yapılmıştır (Prado ve ark., 2001; Sales ve ark., 2003). Katı destek madde üzerine kovalent bağlanma yolu ile gelişmiş ve yüksek seçiciliğe sahip adsorban materyaller elde edilebilmektedir. Bu sebeple inorganik oksitler ve organik polimerler kullanılmıştır ve bu yapılar çeşitli şelatlaştırıcı gruplar kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir (Borgo ve Gushikem, 2002; Prado ve Airoldi, 2000; Goswami ve Singh, 2002). Bu önemli destek maddeleri arasında silika jel, yüksek termal özelliği, kimyasal ve mekanik sağlamlığı ve fonksiyonel bileşikler ile kimyasal modifikasyona elverişli olması sebebi ile önemli bir yere sahiptir (Cestari ve ark., 2001). Destek maddelerin yüzeyleri üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran molekülleri bağlayarak, bu yapılar modifiye edilmektedir. Modifikasyon işlemleri için en önemli metotlardan birisi kendiliğinden toplanma (self assembly) işlemidir.

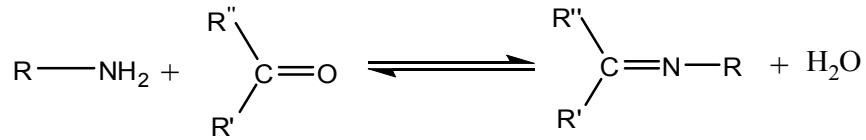


## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Schiff Bazları

#### 2.1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

İlk kez 1864' te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir (İkizler, 1993). Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan, N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH' larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



**Şekil 2.1.** N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları

Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin: hidroksilaminin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon ortamındaki suyun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan çıkarılan sonuç: diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır. Aromatik aldehitler düşük

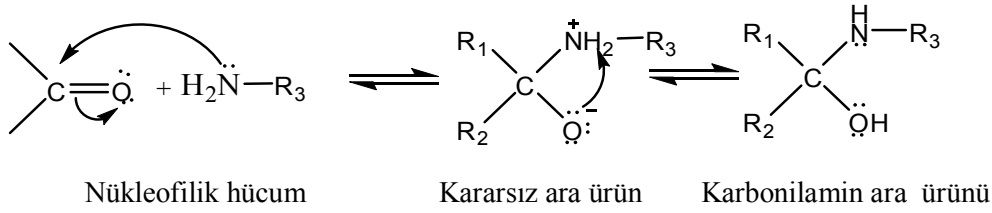
sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve ark. 1961). Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı oluşturdukları halde, ketonlardan Schiff baz elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gereklidir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman 1958 ve Pataı 1970). Schiff bazlarının metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer 1998).

### **2.1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması**

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

#### **1. Basamak: Katılma**

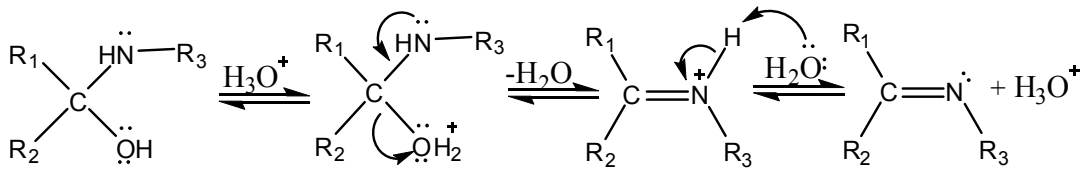
Birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen  $\pi$  bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün oluşturur. Bu ara üründe azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi olur. Oluşan karbonilamin orta derecede kararlı bir ara üründür.



**Şekil 2.1.** Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı

## 2. Basamak: Ayrılma

Karbonilamin ara ürününün azot ve oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asit oluşturulur. Protonlandırılmış karbonilamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden su ayrılır ve aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot  $\pi$  bağı oluşur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir.



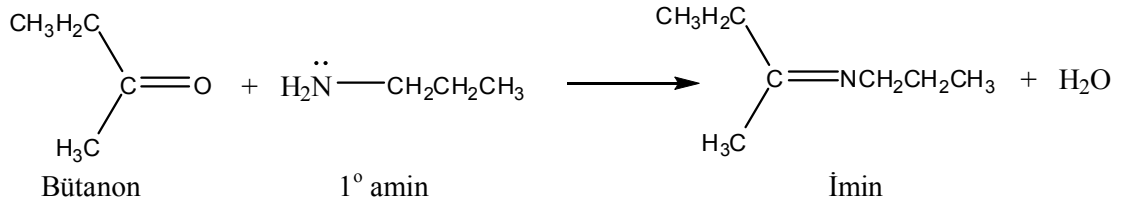
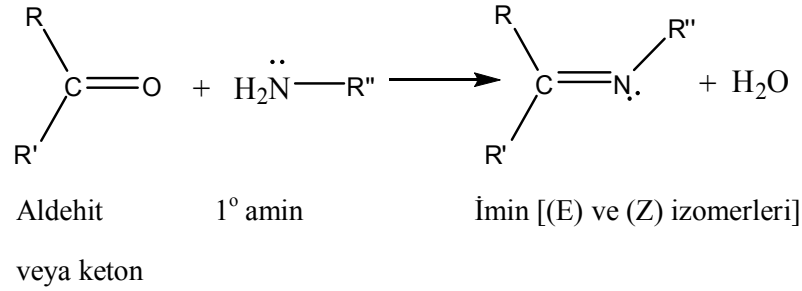
**Şekil 2.2.** Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumu pH' a bağımlı bir tepkimedir. Mekanizmanın birinci basamağında (Şekil 2.2.) protonlanmamış serbest amin karbonil grubuna katılır. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar çok azalır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyici basamak haline gelir (Fessender 2001). İkinci basamakta (Şekil 2.3.) protonlanmış -OH grubu H<sub>2</sub>O olarak ayrılır. İlk basamağın (amin katılmasının) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü -OH<sub>2</sub><sup>+</sup> zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H<sub>2</sub>O şeklinde kolayca ayrılabilir (Fessender 2001). Asitliğin yüksek olması 2. Basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun (optimum) pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH' tır (pH 3-5 arası). Uygun pH' da tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH' da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin vardır. Bu pH' da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de yeterli asit vardır (Fessender 2001). Schiff bazları oluşumunun ultraviyole ışık altında hızlandığı görülmüştür. Bu olayda aldehitin az bir kısmı ışık yardımıyla otooksidasyona

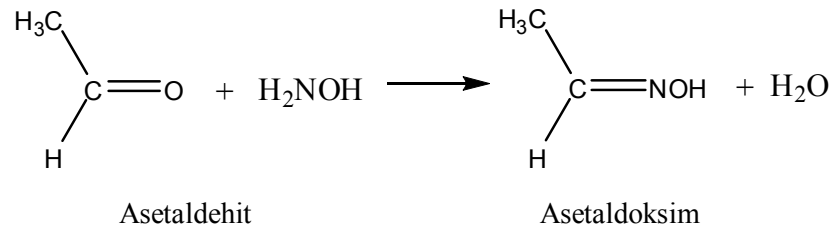
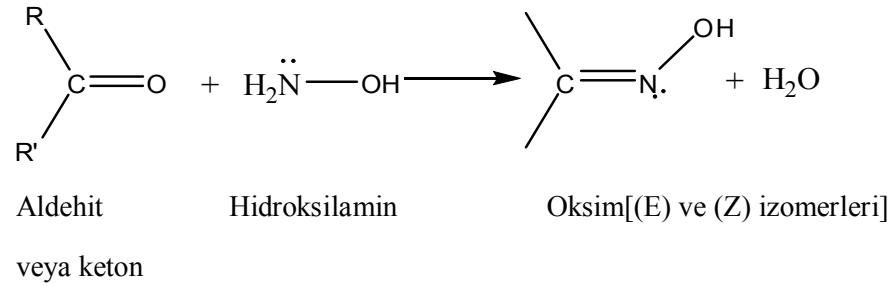
uğramakta ve oluşan asit, kondensasyon reaksiyonunda katalizör görevi görmektedir (Aydoğan 1993).

### Schiff Bazlarının Sentezi

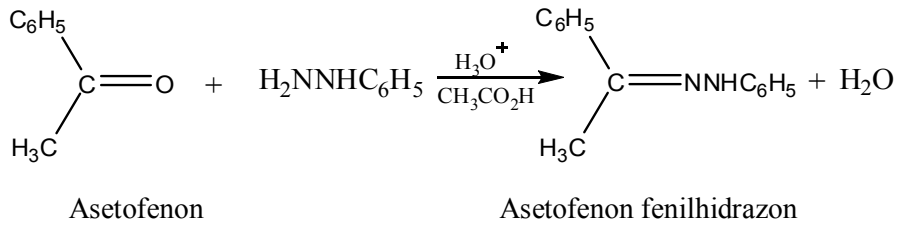
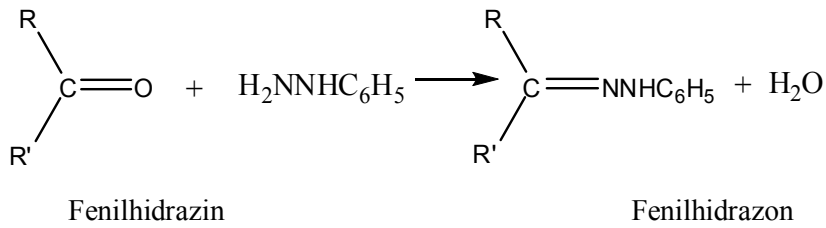
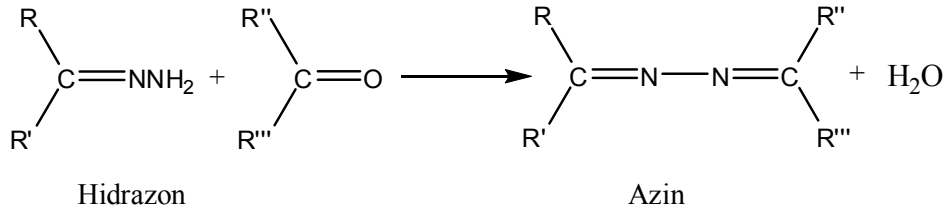
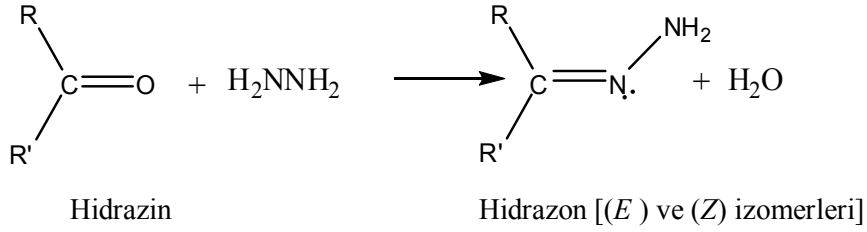
1. Aldehit veya ketonların birincil aminlerle reaksiyonundan



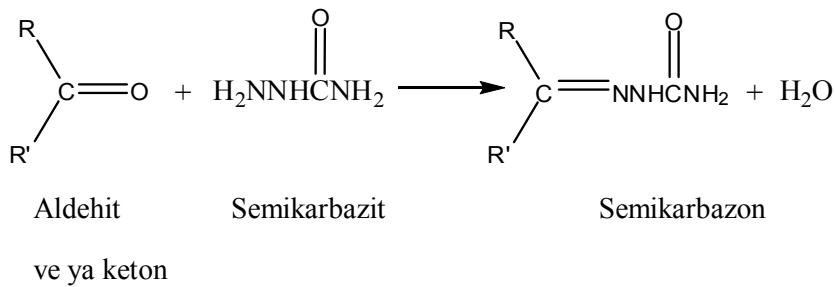
2. Aldehit veya ketonların hidroksilamin ile tepkimesinden

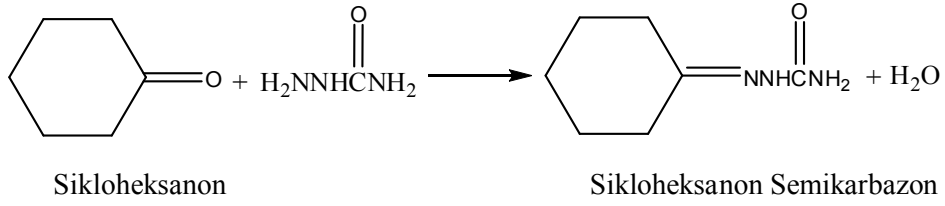


3. Aldehit veya ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile tepkimesinden



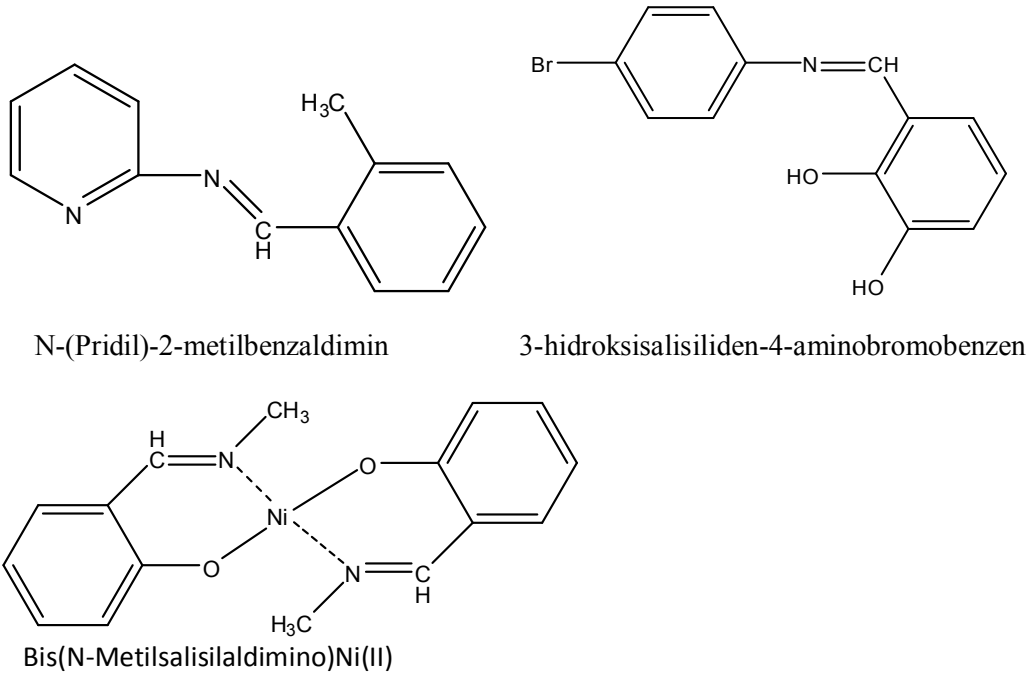
4. Aldehit veya ketonların semikarbazit ile tepkimesinden





### Schiff Bazlarının Adlandırılması

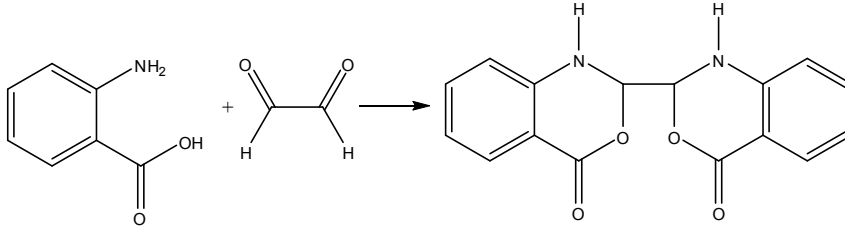
Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. Aşağıda bazı Schiff bazı türü bileşiklerin kimyasal yapısı ve adları verilmiştir.



Şekil 2.3. Schiff bazlarının adlandırılması

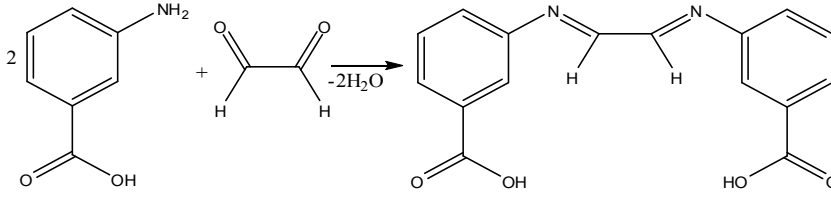
### Schiff Bazı Ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH ve -OCH<sub>3</sub> gibi gruplar bulunduranlardır (Pataı 1970). Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir.

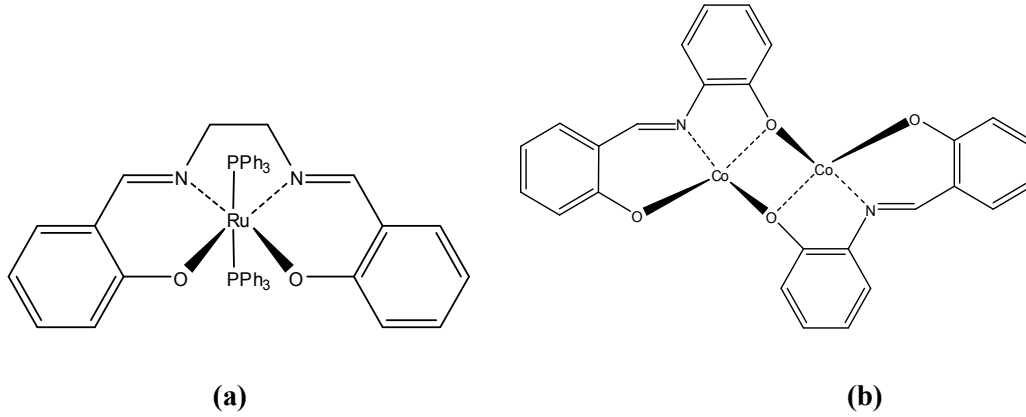


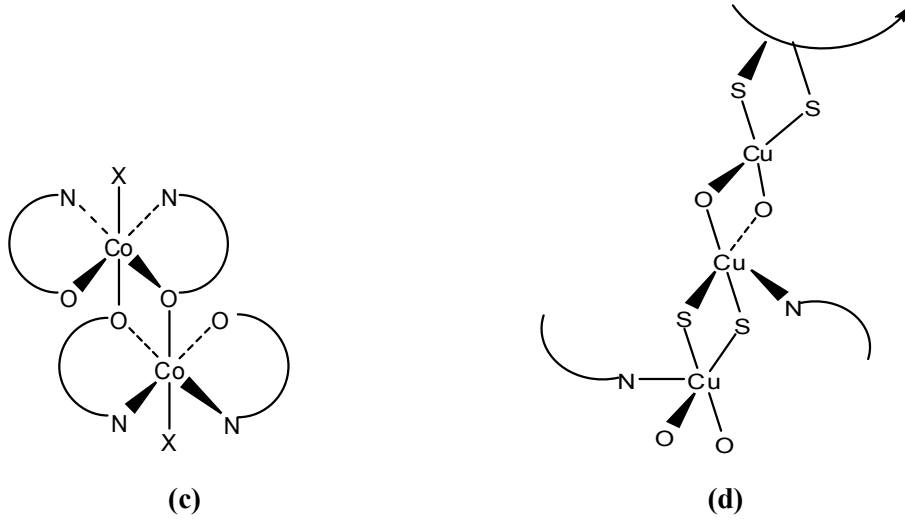
o-aminobenzoikası diketon 2,2-bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1 benzoksazin)

-OH, -NH<sub>2</sub>, -SH ve -OCH<sub>3</sub> gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir.



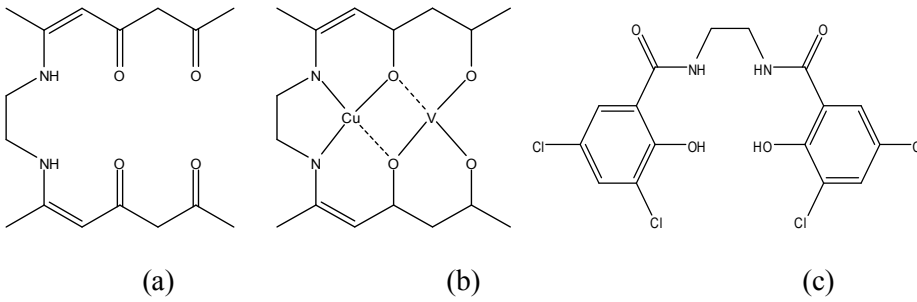
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin' dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandır. Diğer Schiff bazları mono-, di, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton ve ark., 1988). Hem mononükleer hem de dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (Şekil 2.5. a,b,c,d).





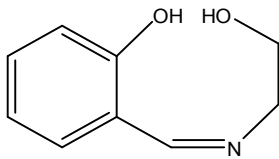
**Şekil 2.4.** Mononükleer, binükleer, ve polimerik kompleks çeşitleri

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II) ya da Mn(II) ile Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların  $\alpha,\omega$ -etilendiaminlerle kondensasyonundan elde edilebilir (Şekil 2.6. a,b,c).



**Şekil 2.5.** Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri

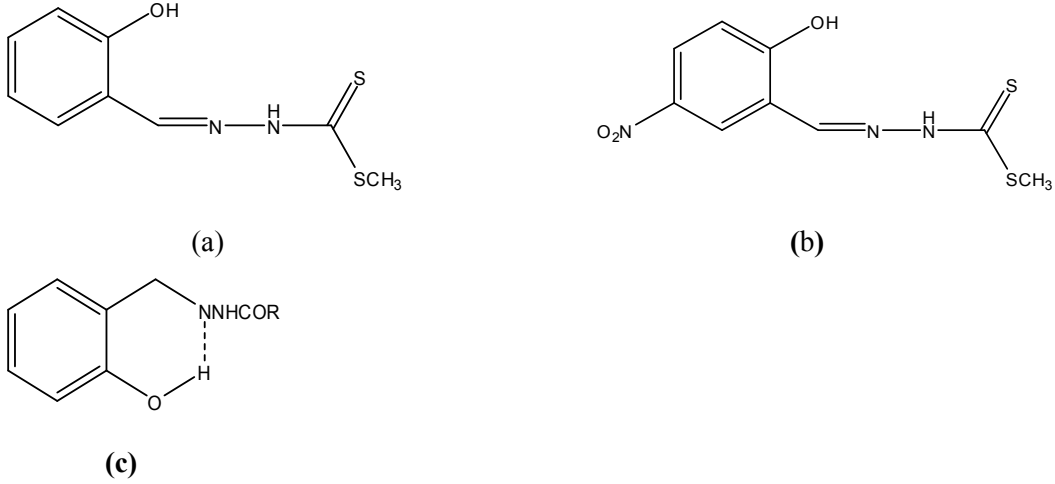
Binükleer Schiff baz komplekslerinin birçoğu, ONO ya da ONS donör atomları içeren üç dişli Schiff bazları tarafından hazırlanmaktadır. Bu Schiff bazları; salisilaldehit ya da asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller’ in kondensasyonundan elde edilirler (Şekil 2.7.).



**Şekil 2.6.** ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazı

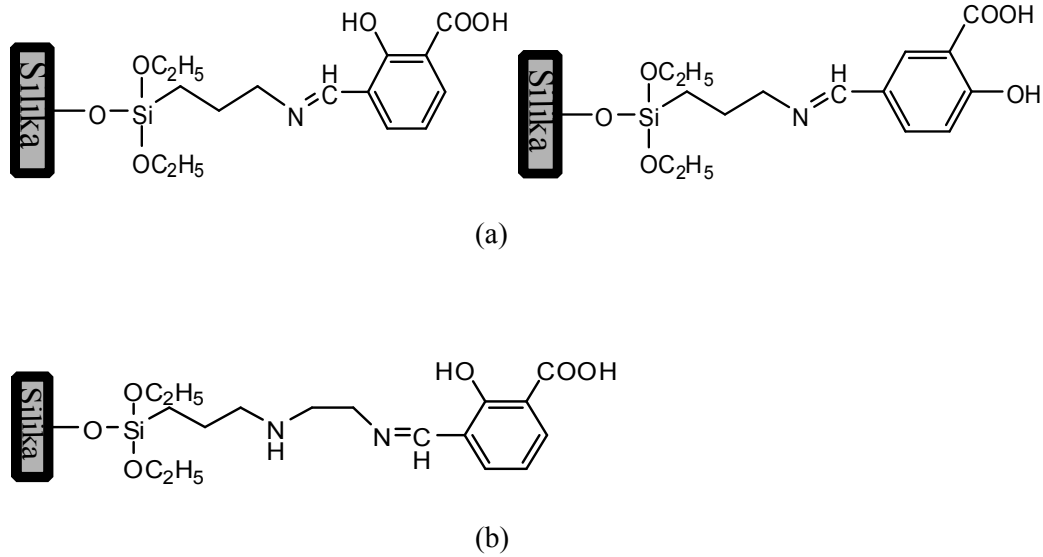


Salisilaldehit ile S-metilditiyokarbazit'in ve mutlak etanolde arilhidrazon' un kondensasyonu görülmektedir (Pataı 1970) (Şekil 2.8. a,b,c).



**Şekil 2.7.** Çeşitli Schiff baz ligandlarına örnekler

Literatürlerde daha önceden çalışılmış olan birçok silika bazlı Schiff bazları vardır. Bu tür Schiff bazlarına örnek olarak aşağıdakileri verebiliriz (Mahmoud ve ark. 1997) (Şekil 2.9. a,b).

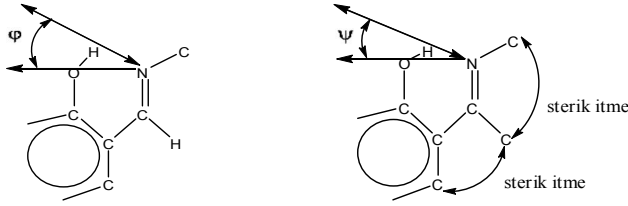


**Şekil 2.8.** Silika bazlı Schiff bazı yapıları

### Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı [O-H $\cdots$ N (enolform) veya O $\cdots$ H-N (keto form)] oluşmaktadır. Hidrojen bağının varlığı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR gibi spektroskopik analizlerde kanıtlanmıştır. Örneğin FT-IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde

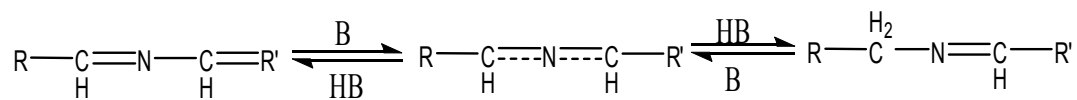
3600 cm<sup>-1</sup>' de görülen (-OH) gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm<sup>-1</sup> arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman 1961). Literatürlerde yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının güçlenmesine neden olmaktadır. Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan tanınmasının bir sonucudur (Filarowski ve ark., 1999).



**Şekil 2.9.** Sterik itme sonucu O...N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi

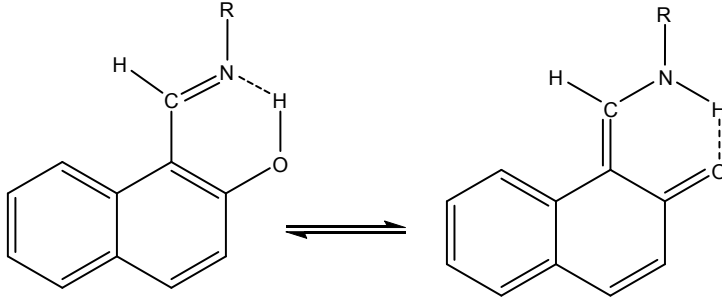
### Schiff Bazlarında Tautomerleşme

Atomlarının farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın, hızlı bir denge ile birbirine dönüşebilen izomere tautomer ve bu olaya da tautomerizm denir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 2.11.). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır.



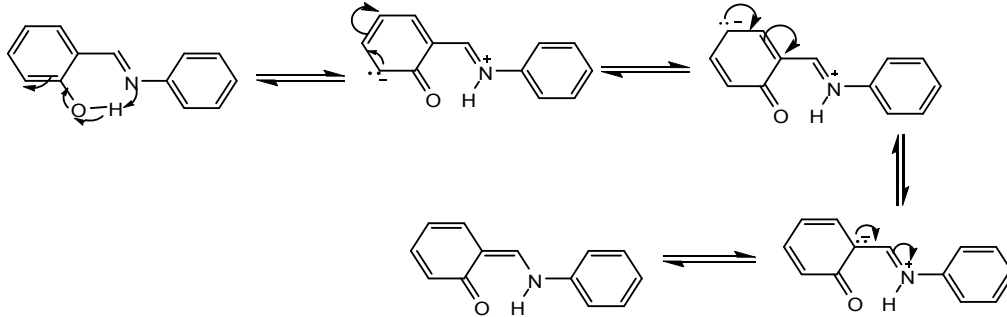
**Şekil 2.10.** Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz; HB: asit)

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir. o-Hidroksi içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır. Bu iki tautomerik formun varlığı <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-vis spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristallografisi yöntemi ile belirlenmiştir.



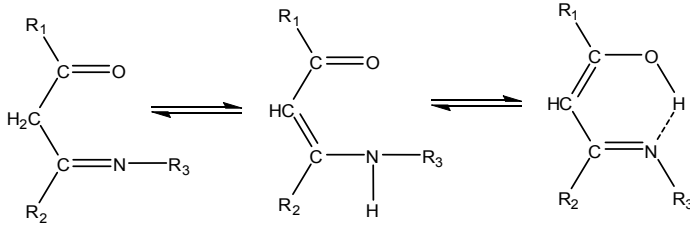
**Şekil 2.11.** o-Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki süstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre *o*- ve *p*- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı asitliğin artmasını sağladığı gibi, *keto* yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna geçmesine neden olur (Şekil 2.13.). Böyle bir proton transferi *keto* tautomer oranını artırmaktadır (Koll ve ark. 2002).



**Şekil 2.12.** Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterildi. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV-vis ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Alifatik  $\beta$ -diketonların monoazometinli türevleri, keto-imin, keto-enamin ve enol-imin olmak üzere üç tane tautomer formülüne sahiptir (Erşahin 2007).

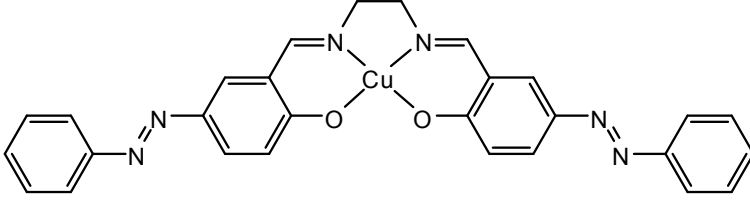


**Şekil 2.13.** Alifatik  $\beta$ -diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları

### Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır. Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yöneliktir. Ancak Hammett,  $\sigma_p$  sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiş ve aldehit halkasındaki para substituentler ile bir ilişkisinin varlığını göstermiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitüsyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir. Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının FT-IR spektrumları, karakteristik  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $\nu(\text{OH})$  frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $\nu(\text{OH})$  frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-şelat halka sisteminin yaklaşık  $2700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  aralığında bandı gözlenir ve  $3500\text{ cm}^{-1}$  in üzerinde  $\pi$  bağında -OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile -OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki  $-\text{N}=\text{C}-$  grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık  $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir (Kuşunlu 2008). Khandar ve ark. (2000) çalışmalarında, 5-fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin ile kondensasyon sonucu oluşan Schiff bazından  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ile [bis(5-fenilazosalisilaldehit)-etilendiimino] $\text{Cu}(\text{II})$  kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 1.16). Ligandların, FT-IR spektrumlarında titreşim bantları O-H  $3450\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{C-H}_{\text{arom}}$   $3050\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{C-H}_{\text{alif}}$   $2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{C}=\text{O}$   $1666\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{C}=\text{N}$   $1640\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır. Kompleksin, FT-IR spektrumunda ise  $\text{C}=\text{N}$   $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C-H}_{\text{alif}}$   $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C-H}_{\text{arom}}$   $3060\text{ cm}^{-1}$  de titreşim bantları gözlenmiştir. Ligandın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda

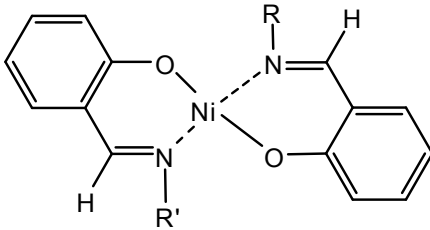
protonlarının kimyasal kaymaları; O-H 13.8 ppm (s,2H), CH=N 8.5 ppm, -CH<sub>2</sub> 4.04 ppm de (s,4H) gözlenmiş.



**Şekil 2.14.** Cu(II) kompleksinin yapısı

### Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir çift elektron (bağ yapmamış veya ortaklaşmamış elektron çifti) taşıması, bu grubun elektron verici olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksım kompleksleridir. Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 2.16.).



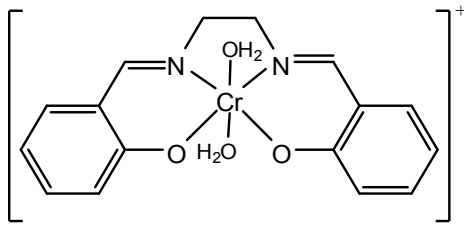
**Şekil 2.15.** Salisilaldoksım'ın Ni(II) kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substituentlerin karakterlerine de bağlıdır. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susceptibilitesinin ölçümüdür. Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> ve Pt<sup>2+</sup> iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler (Ni<sup>2+</sup>: [Ar] 3d<sup>8</sup> 4s<sup>0</sup> 4p<sup>0</sup>). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp<sup>2</sup> hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse, böyle bir kompleks kare düzlem

yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde tetrahedral yapıda ve paramagnetik bir kompleks oluşur (Bıçak 1980, Güler ve ark., 1998). Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir.

a) Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri:

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi  $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  kompleksini verebiliriz (Şekil 2.17.).

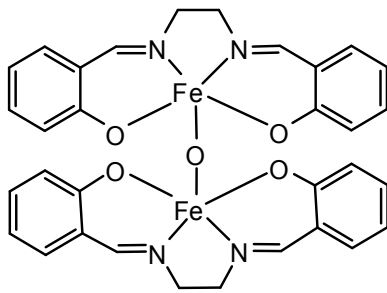


Şekil 2.16. Dört dişli salen katyonik kompleksi

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

b) Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

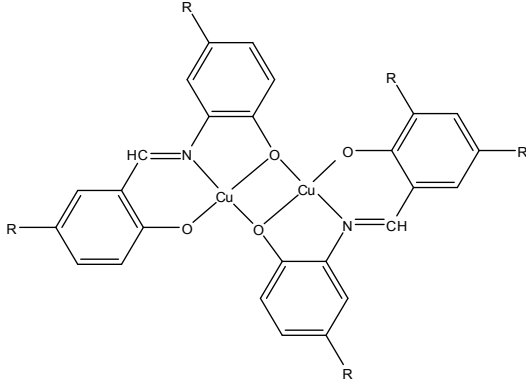
$[\{\text{Fe}(\text{Salen})\}_2\text{O}]$  bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil 2.18.).



Şekil 2.17. Dört dişli salen köprülü kompleksi

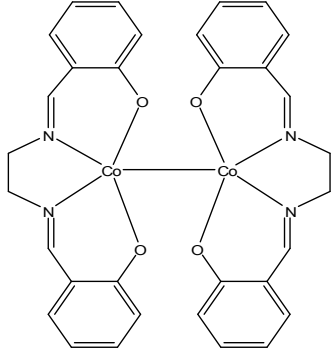
c) Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (İspir 2005) (Şekil 2.19.).



**Şekil 2.18.** Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

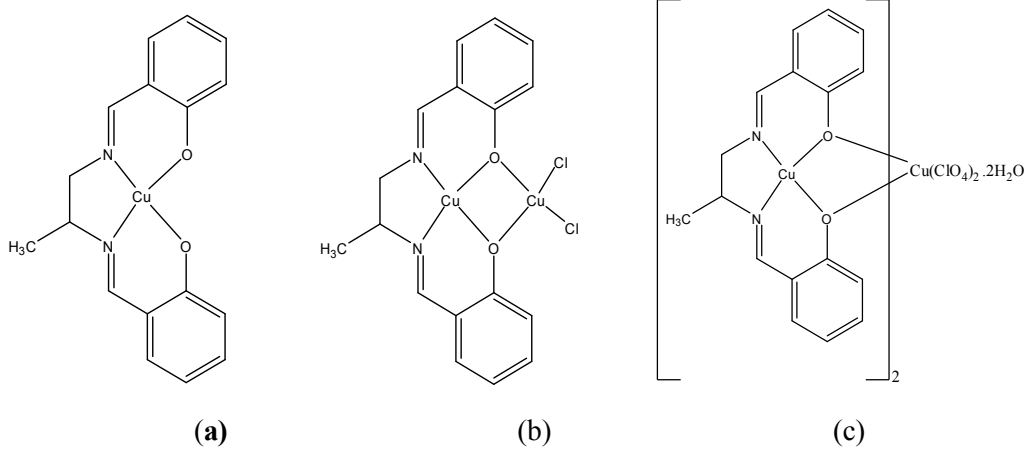
$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ ' nin monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark. 1999) (Şekil 2.20.).



**Şekil 2.19.**  $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$  dimerik metal kompleksi

d) Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin Şekil 2.21. (a)' daki bakır klorür ile reaksiyonundan, Şekil 2.21. (b)' deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden Şekil 2.21. (c) elde edilmiştir (Şekil 2.21.).



**Şekil 2.20.** Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri

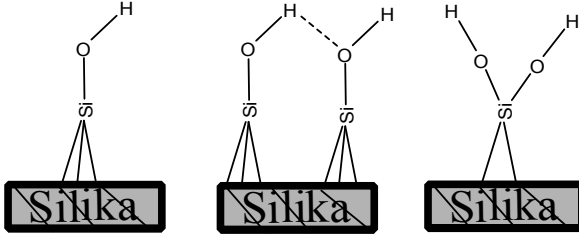
Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'nın mono ve bis şelat türevleridir (Koç 2006).

## 2.2. Silika jel Kimyası

### 2.2.1. Silika Jelin Yüzey Kimyası

Geniş spesifik yüzey alanı ile aktif silika yüzeyi, adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Aslında silika yüzeyinin şekli bilinmemesine rağmen bu özellikler oldukça fazla çalışılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel veya silika jelin yüzeyinin direkt olarak ölçülmesi atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) silika yüzeyinin özel bir probe ile taranmasına dayalı olarak yapılabilmektedir. Yüzeyde yapıya yüzey üzerinde oksijen atomuna sahip olan siloksan grupları ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) ya da silanol grupların ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) birkaç formundan biri ile sonlanır. Silanol grupları yüzey üzerinde üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil.2.22.).





İzole edilmiş silanol Vicinal silanol Geminal silanol

**Şekil 2.22.** Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi

İzole silanol gruplarına serbest silanol grupları da denilmektedir ve bu yapıda yüzeye üçlü bağla bağlanmış olan silikaya dördüncü bağ ile hidroksil (-OH) molekülü bağlanmıştır. Vicinal silanollere köprü silanol grubu da denilmektedir. Bu grupta iki tane izole silanol grubu -H bağı ile aralarında köprü kurularak oluşmaktadır. Üçüncü tür olan geminal silanoller, bir silika atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu üç farklı türde silanol grubunun enstrümental metotlar kullanılarak tayin edebileceği belirtilmiştir. İnfrared spektroskopisi kullanarak bu silanol gruplarının hangi adsorpsiyon bantlarında pik vereceği belirlenmiştir (Jal ve ark. 2004). Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir: Serbest silanol > Geminal silanol > vicinal silanol

### 2.2.2. Silika Jel Yüzeyinin İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Karakterizasyonu

Silika yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının hangi tür silanol grubuna ait olduğunun belirlenmesi için infrared spektroskopisi kullanılmaktadır. Farklı silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri Çizelge 2.1.' de belirtilmektedir.  $3747$ ,  $3680$  ve  $3535\text{ cm}^{-1}$  de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir. Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbanası  $\approx 3660\text{ cm}^{-1}$  de yer alır. Geminal silanolün absorbanası izole edilmiş silanolün absorbanası ile birleştiği için FT-IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü FT-IR absorbanası gösterir (Hatay 2006).

**Çizelge 2.1.** Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki (400-4000 cm<sup>-1</sup>) pik yerleri

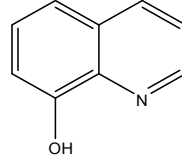
Silanol Türleri	Adsorpsiyon bandı, cm <sup>-1</sup>
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660 (geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400, 1627

### 2.2.3. Silika jel' in Yüzey Modifikasyonu

Silika jel yüzeyinin modifikasyonu, yüzeyin kimyasal bileşiminin tamamen değişmesine yol açan proseslerin tamamı ile ilgilidir. Adsorban yüzey ya fiziksel uygulamalar ile silika yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunun değişmesine yol açarak, ya da kimyasal uygulamalar ile silika yüzeyinin kimyasal yapısının değişmesi ile modifiye edilebilmektedir. Bu iki proses ile silika jel yüzeyi fiziksel olarak ve kimyasal olarak modifiye edilmiş olmaktadır. Silika yüzeyinde şelatlaşan moleküllerin kimyasal sorpsiyonu ile yüzeyin hareketsizlik, sağlamlık ve suda çözünmezlik gibi bazı özellikler kazandığı ve bu sebeple analitik uygulamalarda özellikle seçimlilik çalışmalarında kullanılabilceği belirtilmiştir (Jal ve ark. 2004). Yüzeylerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan en yaygın metodun immobilizasyon olduğu belirtilmiştir. Yüzey üzerindeki grupların adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, -H bağı oluşumu veya diğer etkileşimler ile kolay bir şekilde bağlanabileceği ve bu yolla kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler elde edilebileceği bildirilmiştir (Gübbük 2006).

#### **Fiziksel Modifikasyon**

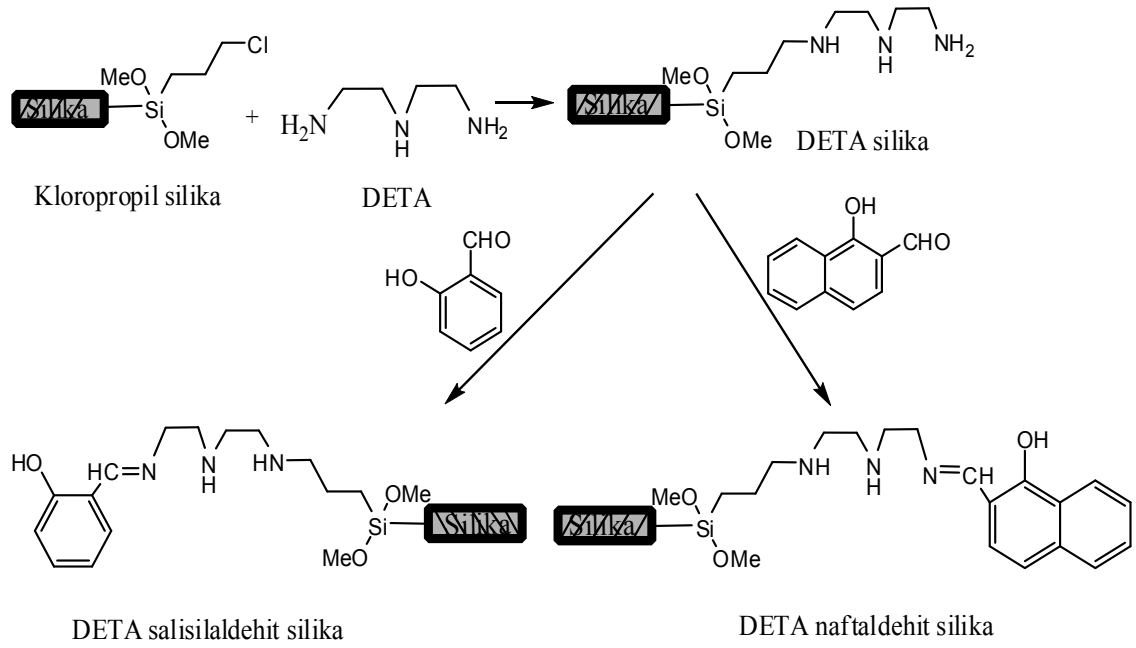
Bu metotta modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur. Fiziksel yolla silika jel yüzeyinin modifikasyonuna örnek verecek olursak: Kasahara ve ark. (1993), Pyell ve ark. (1992), 8-Hidroksikinolin'i (8-HQ) aktif silika ile basit bir şekilde karıştırarak silika jel üzerine immobilize etmişler.



**Şekil 2.23.** 8-hidroksikinolin (8-HQ)

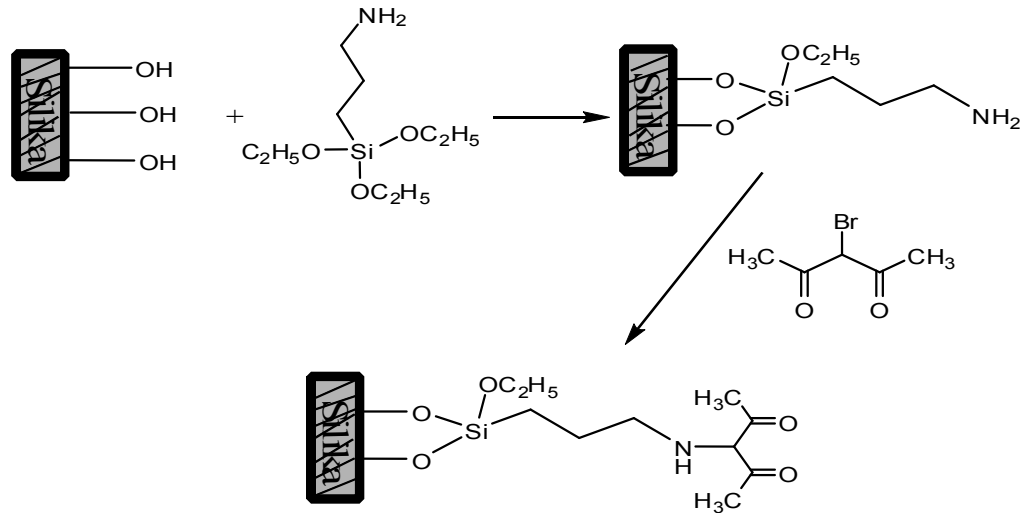
### **Kimyasal Modifikasyon**

Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Kovalent bağlanmada, silika jel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun uygun metotları, organik maddelerin immobilizasyonu için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Bu şekilde oluşan Si-O-Si-C kısmı (silika jel desteğine sağlam bağlanmayı ve modifikasyonu daha ileriye götürmeyi sağlar) bifonksiyonel doğaya ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnek verecek olursak: Soliman ve ark. (2001), mono ve bis-naftaldehit ve salisilaldehit Schiff baz ligandlarını silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. 3-kloropropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilen silika jelle dietilentriamini (DETA) muamele etmişler ve oluşan üründe 2-hidroksi-1-naftaldehit veya salisilaldehit ile immobilize etmişlerdir (Şekil 2.24.).



**Şekil 2.24.** Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisilaldehitin immobilizasyonu

Gambero ve ark. (1997), Silika jel yüzeyini  $\beta$ -diketonamin grupları ile kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye ettikleri silika jele 3-bromopentandionu immobilize etmişlerdir (Şekil 2.25.)



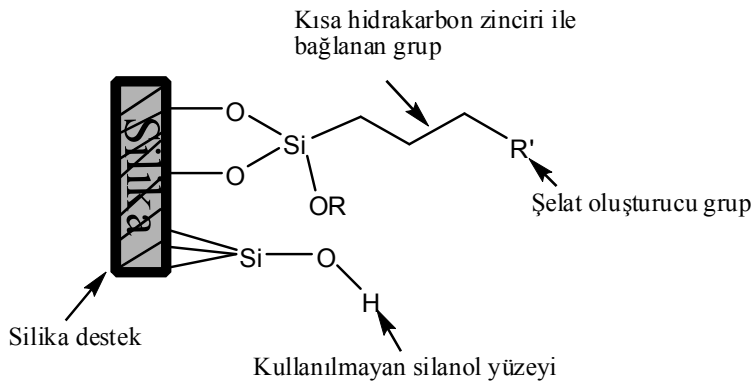
**Şekil 2.25.** 3-aminopropiltrimetoksisisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromo pentandionun immobilizasyonu

#### 2.2.4. İmmobilizasyonda Kullanılan Destek Katıları

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Bu güne kadar destek katısı olarak karides kabuğundan (kitin) bitki polenlerine, deniz kumuna, volkanik topraklara ve işlem görmüş deniz yosununa kadar değişen yüzlerce madde tanımlanmış ve kullanılmıştır (Gürten 2004). Son yıllarda, kromatografide kimyasal bağlı faz, kationların sulu ve susuz çözücülerden ekstraksiyonu, katalitik ve iyon değiştirici reaksiyonlar, elektronik, seramikler ve biyomühendislik gibi bir çok uygulama alanında, mekanik olarak stabil, sentetik veya doğal katı matrikslerin kullanımına eğilim olduğu bilinmektedir. Keşfedilen önemli özelliklerinden birisi, katı yüzeyinde eser element adsorpsiyonudur. Çözeltide metal iyonları ile kompleks oluşturan donör atomların ve/veya fonksiyonel grupların ve metal iyonlarının özellikleri, ekstraksiyonda primer faktördür. Şelat oluşumuna katılan donör atomlar genellikle fenol, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter, fosforil, amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril, amid, tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat, bisülfid gibi yapılarda bulunan oksijen, azot, fosfor ve sülfür atomlarıdır. Metal iyonlarına karşı immobilize olan fonksiyonel gruplar ile yüzeyin seçiciliği, modifiye edicilerin boyutu, yüklenen grubun etkinliği ve sert-yumuşak asit-bazın karakteristikleri gibi faktörlere bağlıdır. Uygun şartlar altında metal kompleksler oluşturmak için polimerik matrikse bazı spesifik fonksiyonel grupların bağlanması, metal türleri ile reaksiyon verme kabiliyetlerini belirler. Düşük kinetik, organik maddenin tersinir olmayan adsorpsiyonu, şişme, birçok kimyasal çevreye karşı duyarlılık ve modüler işlemden mekanik kararlılığın kaybı polimerik reçine tarafından sergilenen temel dezavantajlardır. Bu problemler polimerik reçinenin yerine inorganik destek maddelerinin kullanımını gerektirmektedir. İnorganik destek maddelerinin avantajlarından birkaçı aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- (a) İyi seçicilik
- (b) Şişmeme
- (c) Metal iyonlarının hızlı sorpsiyonu
- (d) İyi mekaniksel kararlılık

İnorganik yüzeylere şelat oluşturucu grupların direkt bağlanması yüzeyin inert olmasından dolayı zordur. Bununla birlikte, bu durum yüzey aktivasyonu/modifikasyonu ile aşılabılır. Silika yüzeyine fonksiyonel grupların kimyasal bağlanması, immobilize edilen molekülün yüzeyden ayrılması substrata molekülün güçlü bir kovalent bağ ile bağlanmasından dolayı engellendiği için, eşsiz bir avantaj sağlar. İyon-değiştirme reçineleri, selüloz, lifler, aktif karbon, kum, kil, zeolitler, polimerler, metal oksitler ve oldukça yaygın olarak kullanılan silika gibi katı matriksler üzerine, şelat oluşturucu organik reaktifler, polimerler, metal tuzları, doğal bileşikler ve bazı mikroorganizmalar gibi modifiye edicilerin immobilizasyonuna ait birçok kaynak bulunmaktadır. Gruplar veya bileşiklerin immobilizasyonu üzerine yapılan araştırmalar, modifiye edici ile destek maddesinin yüzeyi arasında gerçekleşen süstitüsyon reaksiyonuna bağlıdır. Aktif bir adsorbent iyi sorpsiyon kapasitesine, deneysel şartlar altında kimyasal kararlılığa ve özellikle mükemmel bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Farklı adsorbentler arasında, özellikle metallerle şelat olurturma yeteneği olan çeşitli organik bileşikler ile immobilize işlemi gerçekleştirilen silika jel büyük ilgi toplamıştır. Silika yüzey üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu çeşitli modifiye silika yapıların elde edilmesinde başarı ile kullanılmıştır. Silika yüzeyi, yüzeyde bir kovalent bağ oluşturmak için silan reaktifiyle etkileşir. Silika yüzeye organik fonksiyonel grupların bağlanması ile yüzey silanol organofilik özelliklere sahip olan yeni bir organofonksiyonel yüzeye kısmen dönüşmektedir. Böylece ligand-aşılı silika yüzeyi bir dizi özellikler kazanır. Silika yüzeyinde direkt olarak adsorplanan bir şelat molekülü silanol bölgede sterik engeller oluşturur ve yüzeye bağlanmaya gelen moleküllerin sayısını kısıtlar fakat silika yüzeye daha iyi bir adsorpsiyon özelliği de katabilir (Jal ve ark. 2004).



**Şekil 2.26.** Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar

Bu bağlamda, trimetoksi(merkaptopropil)silan ile modifiye edilmiş silikanın metal kompleks oluşturma özellikleri önemlidir (Arakaki ve ark. 2000). Çünkü:

- (a) Metal iyonları için immobilize edilmiş grubun eğilimi (istekliliği) güçlüdür.
- (b) Grubun hareketliliğini artıran, kısa hidrokarbon zincirinin sonuna bağlanan tiyol grubu, metal iyonları ile karşılaşma olasılığını artırır.
- (c) Propil zinciri silanol çevresinde sterik engel oluşturarak metal iyonları ile reaksiyon için silika yüzeyinden uzakta daha fazla kullanıma hazır tiyol grupları oluştururlar.

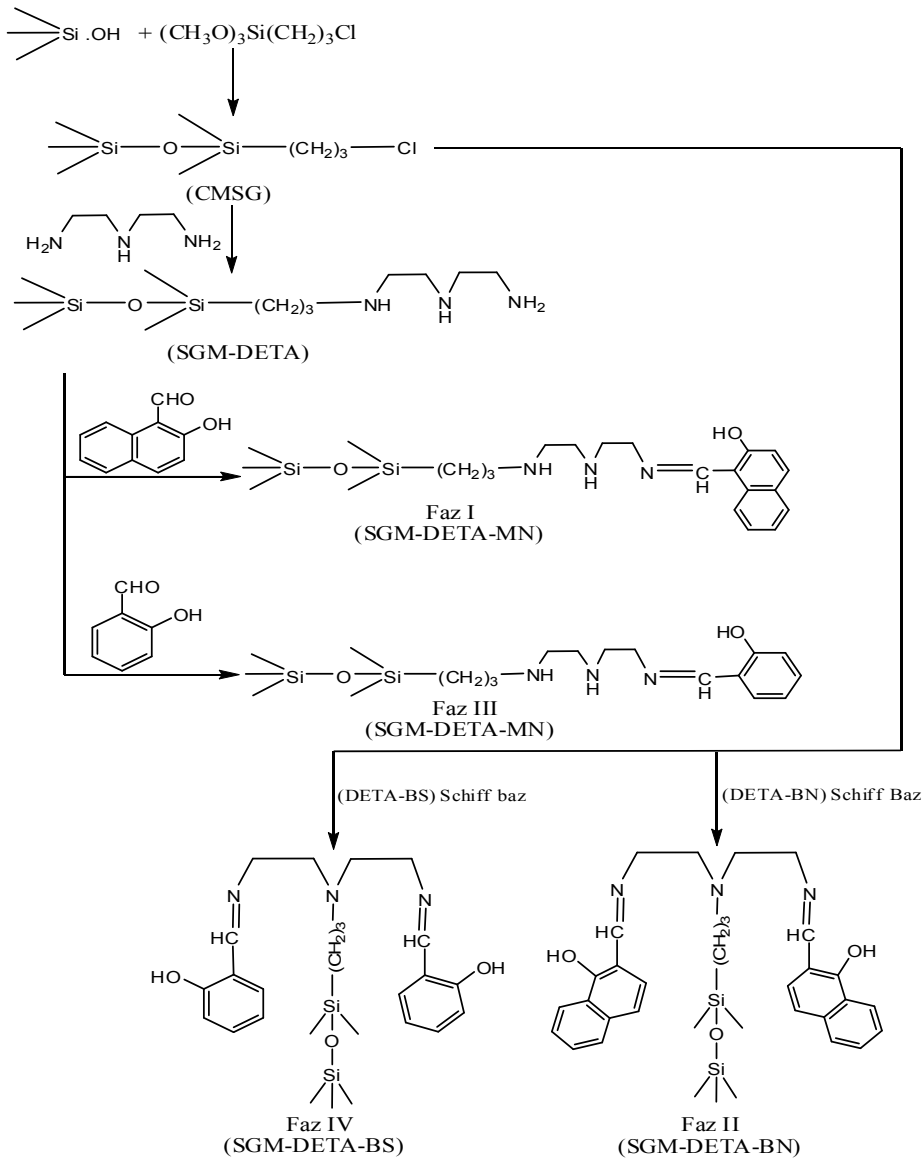
Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı özellikle silika üzerinde, son otuz yılda artmıştır, çünkü silika diğer organik/inorganik desteklere göre aşağıda listelenen bazı avantajlara sahiptir.

- (a) Silika üzerine immobilizasyon sonucunda, anorganik iskelet içinde pendat fonksiyonel gruplar sağlayan silanizasyon vasıtalarının çok sayıda türleri oluşur,
- (b) Silika yüzeyine bağlanma diğer organik polimerik desteklere nazaran daha kolaydır,
- (c) Yüzey çalışmaları için en popüler substratlardan biri silika jeldir. Silika jelin ticari olarak ilk kullanılan olması ve sonuçların analiz ve yorumunun kolay olmasını sağlayan sabit bileşimli oldukça spesifik yüzey alanına sahip olması popülaritesini artırmıştır,
- (d) Silika jel geniş kütle değişim karakteristiklerine ve şişmeme özelliğine sahiptir,
- (e) Silika destek organik çözücülere karşı büyük direnç gösterir,
- (f) Silika çok yüksek termal dirence sahiptir (Jal ve ark. 2004).

### **2.2.5. Silika Jel ile İlgili Yapılan Çalışmalar**

Soliman ve ark. 2001, silika jele immobilize edilmek üzere dört yeni metal şelat Schiff bazı (I-IV) sentezlemişler. Faz I ve III de elde edilen Schiff bazıları; dietilentriaminle modifiye edilen silika jel ile sırasıyla naftaldehit ve salisilaldehit' in etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Bununla birlikte faz II ve IV 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jel ile dietilentriamin' in bis-naftaldehit ve bis-salisilaldehit Schiff bazlarının etkileştirilmesiyle oluşturulmuştur. Böyle yeni fazların karakterizasyonu, bu fazların Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonlarının seçici ekstraksiyon

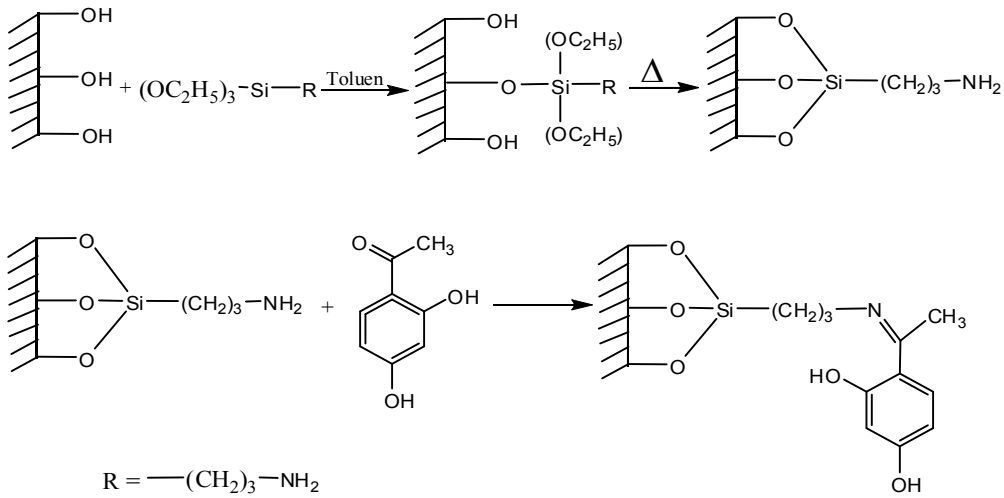
veya ayırmaya karşı yetenekleri çalışılmış, pH ve bağlanma zamanının bir fonksiyonu olarak hem banyo hem de kolon teknikleri ile değerlendirilmiştir. Faz III ve I Cu(II) ekstraksiyonuna karşı yüksek performans gösterdiği ve Cu(II) sorpsiyonların sırasıyla 0.957 ve 0.940 mmol g<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, faz IV ve II ise hem Cu(II) hem de Fe(III) iyonlarına karşı büyük affinite göstermiştir. Düşük pH' larda bütün fazlarda metal adsorpsiyonunun düşük verimde olduğu belirlenmiştir. III ve I fazlarının donör bölgelerinin (fenolik hidroksil grup oksijeni ile birlikte dietilentriamin ve azometin azotu) tam olarak aktif olduğu oysa IV ve II fazlarında sadece oksijen ve azometin azotu ile kısmen olarak aktif olduğu belirlenmiştir. Artan termal kararlılık sırası ise IV < I < I < III olarak verilmiştir.



Şekil 2.27. I-IV fazlarının sentez yöntemleri

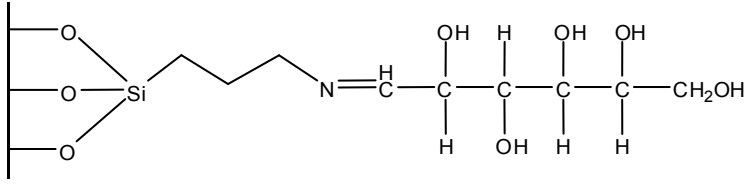


Goswami ve ark. 2002, yeni bir şelat oluşturucu destek maddesi sentezleyerek, elde ettikleri desteğin metal tutma özelliğini araştırmışlardır. 3-aminopropiltrioksosilan ile fonksiyonlaştırılan silika jel yeni bir ligand özelliği taşıyan yüzey hazırlamak için resacetophenone ile reaksiyona sokulmuştur. Sentezlenen bu maddenin flame AAS ile Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn ve Co tayini yapılmadan önce ön deriştirmesi ve ayrımı için  $^{13}\text{C}$ -NMR ve DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) kullanılmıştır. Kantitatif tutma için optimum pH değerleri Cu için 6.0-7.5, Pb için 5.5-7.5, Zn için 5.0-7.0, Co için 6.5-7.5, Ni için 6.0-7.5 ve Cd için 6.0-7.0 dır. Bütün metaller 3 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl veya  $\text{HNO}_3$  ile desorplanmıştır. Adsorbanın gramı başına metal iyonları tutma kapasitesi 57.8-365.0  $\mu\text{mol}$  olduğu belirlenmiştir. Bu metal iyonlarının tutunmasında  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaPO}_4$  elektrotları ve  $\text{Ca(II)}$  ve  $\text{Mg(II)}$  kanyonları için tolerans limitleri kaydedilmiştir. Ca, Co, Zn, Cu, Fe, ve Ni için ön deriştirme faktörleri sırasıyla 200, 300, 150, 250, 250, 200 ve 200 olarak bulunmuştur. Eğer metal iyonlarının toplam yükü tutma kapasitesinden daha az ise metallerim hepsinin tayini ve aynı anda zenginleştirilmesinin mümkün olabileceği kanısına varılmıştır.



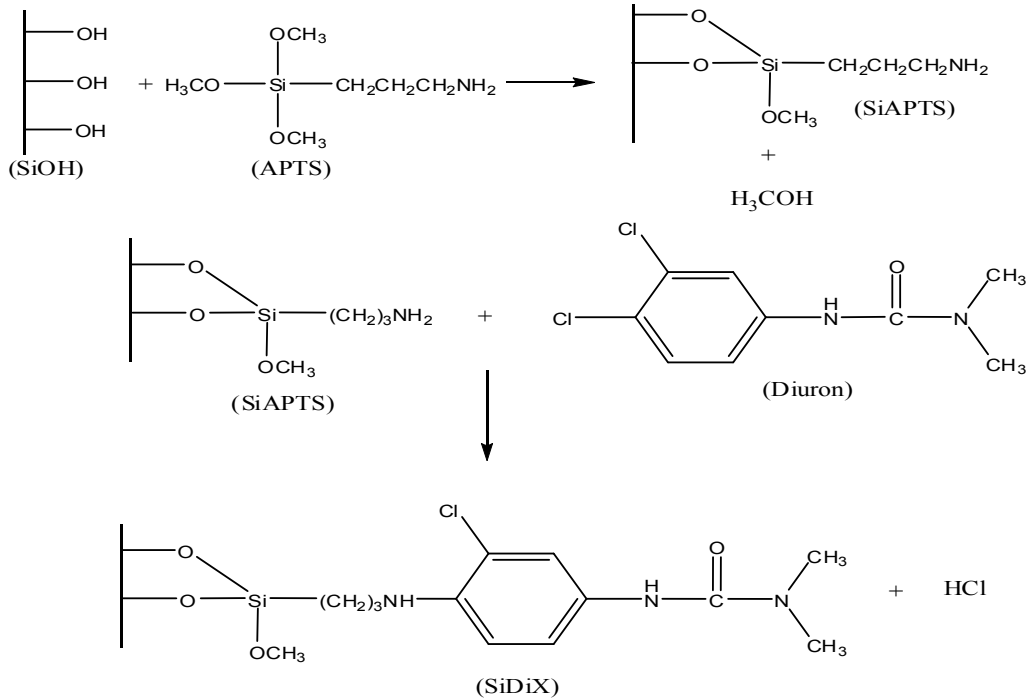
**Şekil 2.28.** Resacetofenon' un silika jel yüzeyine immobilizasyonu

Wang ve ark. 2005, SBA-15 destek maddesi üzerine aşılama metoduna göre fonksiyonlu polioliol maddesini immobilize etmişler ve elde ettikleri immobilize materyalin bor metaline karşı yüksek seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır.



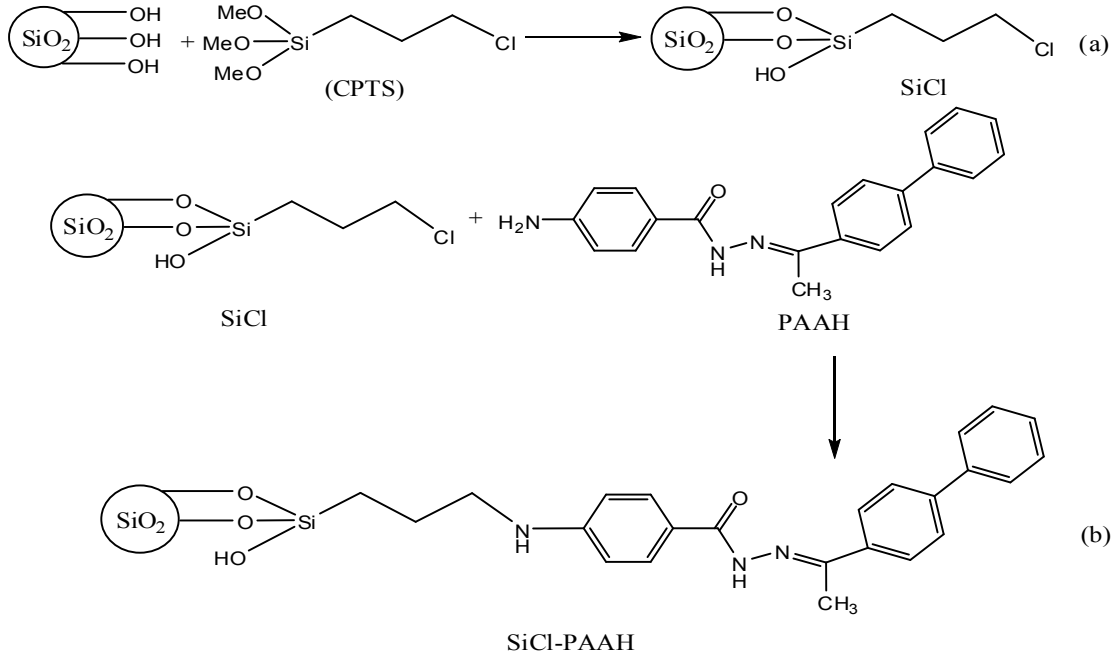
**Şekil 2.29.** Immobilizasyon ile elde edilen materyalin şematik gösterimi

SBA-15 maddesini destek maddesi olarak kullanma sebeplerinin, molekülün yapısı, hidrofilikliği, sağlamlığı, yeniden fonksiyonelleştirmeye uygun olması ve adsorban madde olarak kullanılabilmesi olarak belirtilmiştir. Poliöl ile fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 destek maddesinin bor izotoplarını ayırmada da kullanılabilmesinin uygun olduğunu belirtmişlerdir. Prado ve ark. 2001, ilk basamakta silanlama ajanı 3-trimetoksisilpropilamin ile silika jel reaksiyona sokulduktan sonra bu modifiye silika yapının üzerine 3-(3,4-diklorofenil)-1, 1-dimetilüre' yi (diuron) immobilize etmişlerdir. Pestisid, silanlama maddesinin mevcut amin gruplarına kovalent olarak bağlanmıştır (silikanın her bir gramı başına 1.03 mmol amin bağlanmış). FT-IR,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumlarından elde edilen veriler ile reaksiyonun pestisid' in aromatik halkasının para pozisyonu üzerindeki klor ile silikaya bağlanan amin grubunun azotu arasında gerçekleştiği kanıtlanmıştır.



**Şekil 2.30.** Si-APTS yüzey üzerine diuron' un immobilizasyon reaksiyonu

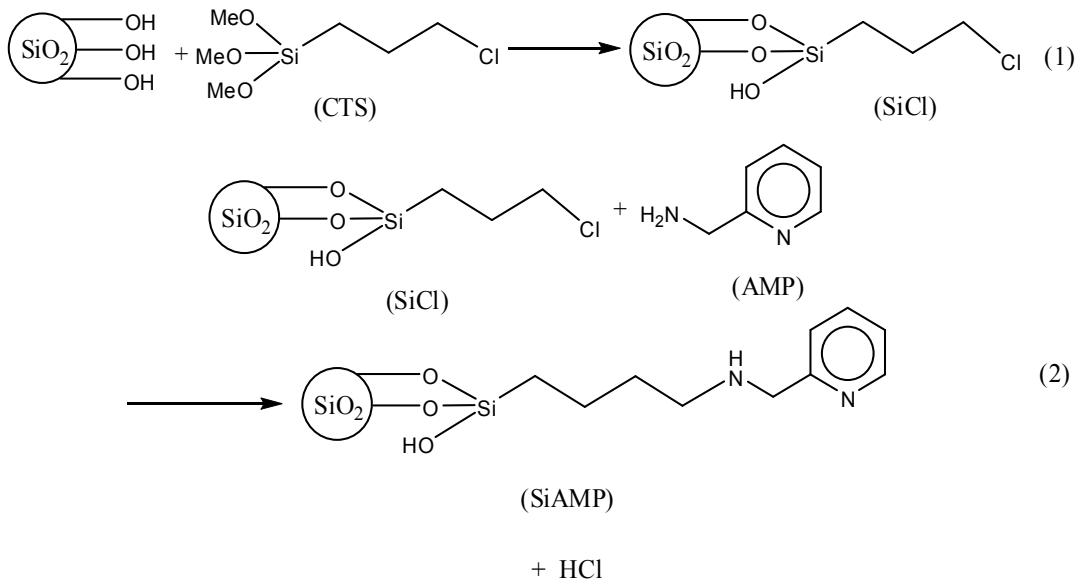
Jal ve ark. 2004, katı destek maddesi olarak özellikle silika jelin mekanik olarak sağlamlığından faydalanılması ve silika jel yüzeyine organik ligandın direkt veya kovalent olarak bağlanmasını ve bunun yanında eser elementlerin de bağlanabilirliğini araştırmışlardır. Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonunu incelemişlerdir. Modifiye yüzeyin karakterizasyon teknikleri silika yüzeyine organik veya inorganik çeşitli grupların bağlanması ile fonksiyonlu silika yapı sentezlenmesi için kullanılan metotları belirtmişlerdir. Çeşitli yapılarda modifiye silika yüzeylerinin analitik uygulamalarında özellikle kompleks karışımlardan eser elementlerin saf su elde edilebilecek kadar uzaklaştırılabileceğini önermişlerdir. Meyer ve ark. 2001, metal tuzların adsorpsiyonu için hazırladıkları poli(1,3-divinilimidazolid-2-bir)/silika, [poli BVU<sub>(kat)</sub>/silika] olarak adlandırdıkları katı adsorban yüzeyleri, farklı oranlarda polimer ihtivasi içerecek şekilde sentezlemişlerdir. Modifiye silika jeli 1,3-divinilimidazolid-2-bir bileşimini katyonik yüzey polimerizasyonu ile bağlayarak sentezlemişlerdir. Metal tuzları olarak, katalitik proseslerdeki önemleri sebebi ile susuz CoCl<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub>, CuI<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> tuzlarını tercih etmişlerdir. Kullandıkları metal tuzlarının poli BV<sub>(kat)</sub>/silika yüzeyi üzerine adsorpsiyonu UV-visible spektrometresi ile tayin etmişler ve Langmuir adsorpsiyon izotermine sonuçlarını uygulamışlardır. Sonuçta ne ham silika ne de poli-BVU reçinesi Cu<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup> metal iyonlarını adsorplamak için uygun bulunmazken poli BVU/silika monolayer yapısı metal tuzların adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur. Hatay ve ark. 2008, silika jel yüzeyini 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye ettikten sonra bu modifiye silika yapının üzerine 4-fenilasetofenon 4-fenilbenzoilhidrazon (PAAH) bileşimini immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye silika jeli sulu çözeltideki Cu(II), Ni(II) ve Co(II)' nin sorpsiyonunda kullanmışlardır.



**Şekil 2.31.** (a) Silika destek üzerine 3-kloropropiltrimetoksisilan' ın bağlanması, (b) SiCl üzerine 4-fenilasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon' un immobilizasyonu

Metal iyonlarının sorpsiyonuna, çözelti pH' ı, sorpsiyon zamanı, sıcaklık ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Sorpsiyon sürecinin karakteristikleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiş ve modifiye silika jel üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olduğu bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 0.012, 0.014 ve 0.018 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. D-R adsorpsiyon izoterminden, kimyasal etkileşimler ve şelat oluşturuçu etkilerin modifiye silika jel üzerine metal iyonlarının sorpsiyonuna da önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik veriler sorpsiyon sürecinin doğasını belirlemek için hesaplanmıştır. Bu parametrelerden, her bir metal iyonu için  $\Delta H^0$ ' ın endotermik veriler olduğu, modifiye silika jel üzerine her bir metal iyonun sorpsiyonu için  $\Delta S^0$  değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir. Negatif  $\Delta G^0$  değerleri bütün metal iyonları için sorpsiyon sürecinin kendiliğinden meydana geleceğini göstermiştir. Sales ve ark. 2004, silika jel üzerine şelat molekülü (AMP) immobilize etmeye çalışmışlardır. Bunun için ilk basamakta silanizasyonu başlatıcı madde 3-kloropropiltrimetoksisilan destek ile reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra şelat molekül, 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silikaya kovalent olarak bağlanmıştır. Şelat molekülün bağlanması silika jelin gramı başına 0.76 mmol

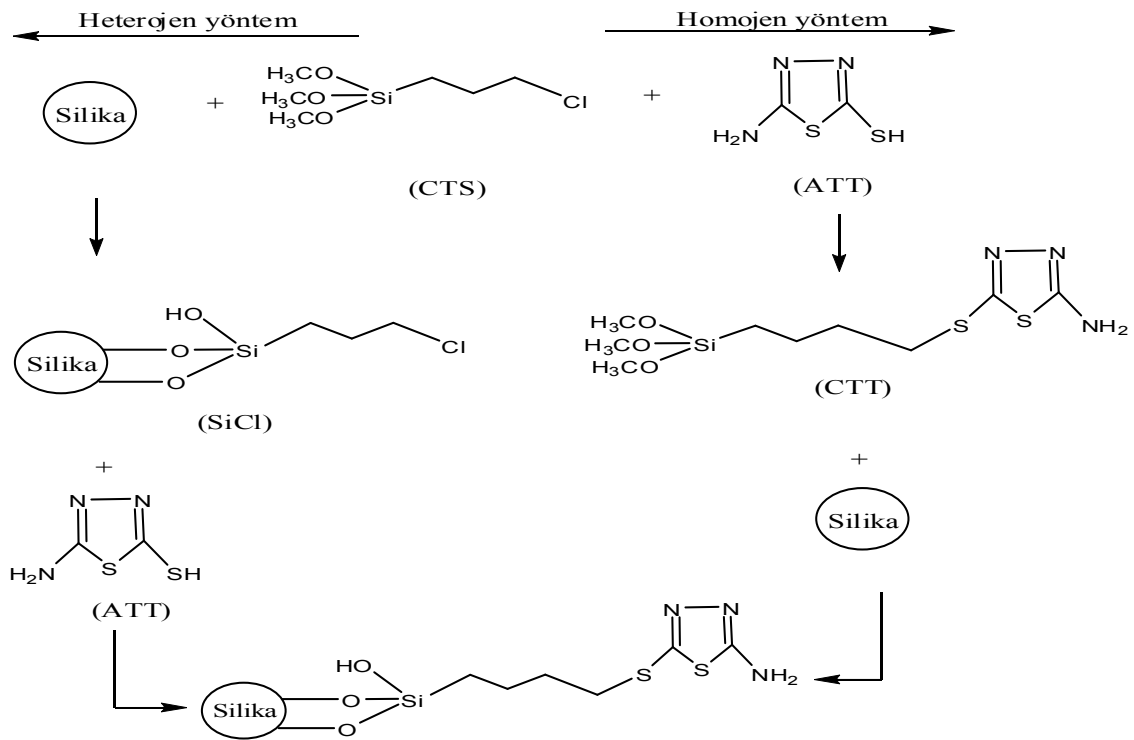
dür. İmmobilizasyon reaksiyonu infrared spektroskopisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile doğrulanmıştır. Elde edilen immobilize silika yüzeyi sulu çözeltiden katyonların adsorpsiyonu için kullanılmıştır. İki değerlikli katyonlar Cu, Co, Ni ve Zn için Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri sırasıyla 0.84, 0.67, 0.40 ve 0.22 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Katyon/yüzey etkileşimlerinin hepsi oluşturulan kompleksin bir termodinamik kararlılıkta olduğunu belirten entalpik ve entropik değerler göstermiştir.



**Şekil 2.32.** (1) Silika üzerine CTS' nin bağlanması (2) SiCl üzerine 2-amino metil pridin' in (AMP) immobilizasyonu

Mahmoud ve ark. 2004, yapmış oldukları çalışmada amin türevleri bağlanan dört silika jel fazını kimyasal immobilizasyon tekniği kullanarak hazırlamışlardır. Yüzey modifikasyonu kaplama değerleri termal desorpsiyon metoduyla 1.43-1.807 mmol/g, elementel analiz sonuçlarındaki N ve C içerikleri 1.089-24.56 mmol/g olarak tayin edilmiş. Amin türevlerinin immobilizasyonu ile ilişkili yüzey karakterizasyon sonuçları FT-IR ve sekonder iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ile desteklenmiştir. Modifiye edilen silika jel fazının Cu(II) ile etkileşiminin yüzey aydınlatılması ve onların termal kararlılığını değerlendirmek için bir metot olan elektron etki kütle spektroskopisi tarafından aydınlatılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel fazı için karakterizasyon metodu olarak potansiyometrik titrasyon uygulanmıştır. İki ve üç değerlikli metal iyonlarını, modifiye edilmiş silika jel fazıyla birleştirerek, seçicilik özelliklerini, dağılma katsayısını ve ayrılma faktörünü belirlemişlerdir. Bu değerlendirme sonuçlarından, diğer metal iyonlarıyla kıyaslanan Cd ve Pb için bağlanan bu dört fazın daha yüksek seçicilik

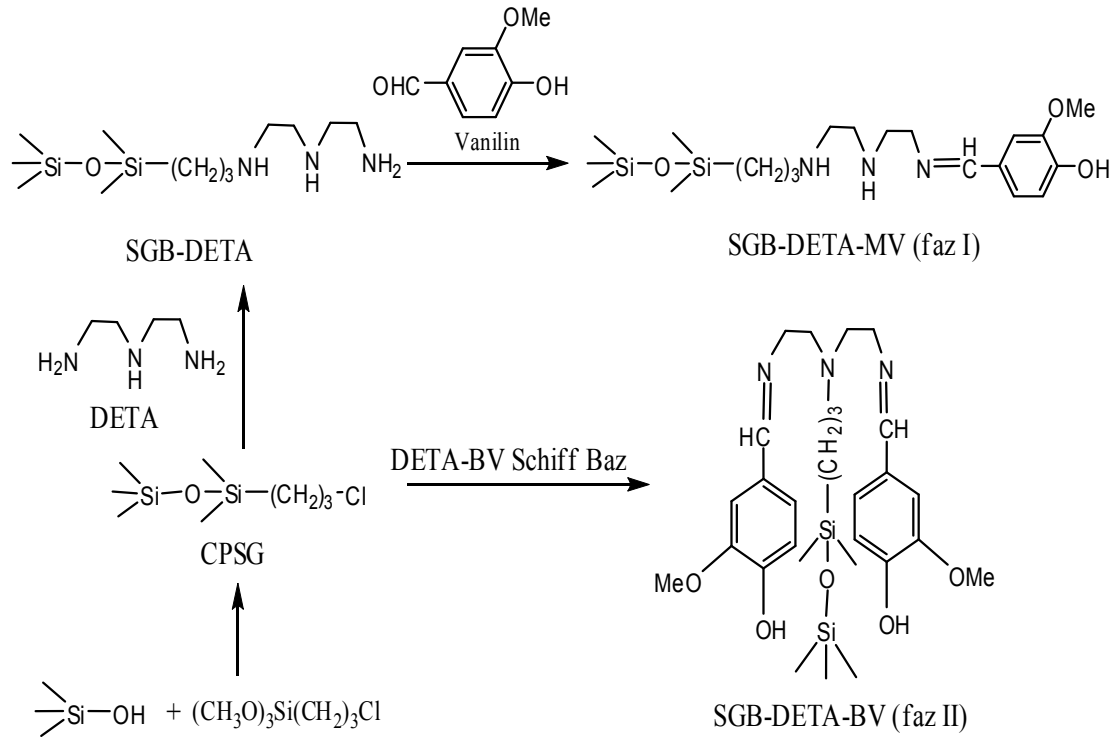
gösterdiği bulunmuş. Prado ve ark. 2004, CTS ile modifiye ettikleri silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-tiyol bileşiğini homojen ve heterojen yöntemler ile bağlamışlardır. Silika modifikasyon metodolojilerinin her ikisinde de sırasıyla Si-CTT ve Si-ATT isimli benzer ürünler oluşturmuşlardır. Bu materyallerin karakterizasyonu FT-IR, Raman spektroskopisi, yüzeysel alan, elemental analiz,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Elemental analiz verileri, Si-CTT materyalinde yüzeydeki ATT miktarının Si-ATT' den daha yüksek (sırasıyla 0.73 ve 0.65 mmol g $^{-1}$ ) olduğunu kanıtlamıştır. NMR, Raman ve FT-IR spektroskopisi her iki yüzey üzerinde de ATT' nin immobilizasyonunun gerçekleştiğini doğrulamıştır.



**Şekil 2.33.** Heterojen ve homojen yöntemlerle silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-tiyol' ün immobilizasyonu

Etienne ve ark. 2003, aminopropil fonksiyonlaştırılan silika'nın çeşitli örneklerini, silika jel yüzeyi üzerine organosilan öncüsü APTES' i aşilayarak hazırlamışlardır. Maddelerin amin grup içeriği reaksiyon ortamında (toluen) APTES' in miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır. Karakterizasyon işleminde N $_2$  adsorpsiyon, XPS, FT-IR cihazları kullanılmıştır. Sulu çözeltideki reaktivite, asit baz titrasyonu, amin gruplarının protonlanması, Hg(II) türleriyle bu grupların kompleksleşmesi yoluyla belirlenmiştir. Sulu ortamdaki APTES' in kararlılığı çözünen Si veya amin içeren türlerin kantitatif

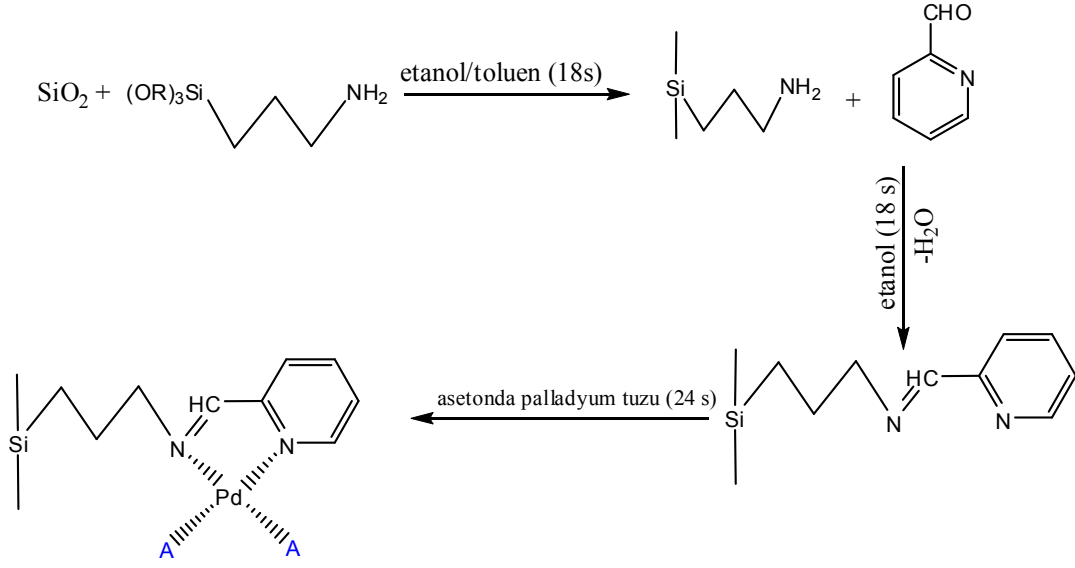
analizi tarafından zamanın bir fonksiyonu olarak çeşitli pH' larda araştırılmıştır. Chang ve ark. 2008, sulu çözeltilerden Cr(III)' ün selektif ekstraksiyonu için bir metod tarif etmişlerdir. Ekstraksiyonda kullanmak için faz I ve II' de sentezledikleri vanilin türevli immobilize silika yapıları kullanmışlardır. Cr(III)' ün eser seviyelerinin etkili adsorpsiyonu için deneysel şartlar, banyo ve kolon prosedürlerini kullanarak farklı deneysel parametrelere göre optimize edilmiştir. Yeni sorbentler üzerinden Cr(III)' ün ayrımı için optimum pH değerinin 4.0 ve sorbent yüzeylerden Cr(III)' ün tam ayrıştırılması için 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl'den 2.0 mL kullanılmıştır. Cr(III)' e karşı faz I' in tutma kapasitesi 0.700 mmol g<sup>-1</sup> ve faz iki için 0.538 mmol g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Metot memnun edici sonuçlar ile su örnekleri ve biyolojiksel materyallerde Cr(III)' ün belirlenmesi için uygulanmaktadır.



**Şekil 2.34.** Faz I ve faz II' nin sentez şeması

Clark ve ark. 2000, kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel üzerinde, katalizör etkisi gösteren bir seri paladyum katalizörü hazırlamışlar ve aril iyodürler ile olefinlerin Heck reaksiyonlarında yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Katalizörler birçok kez bu reaksiyonlarda aktivite ve seçicilikleri bozulmadan

kullanılmışlardır.



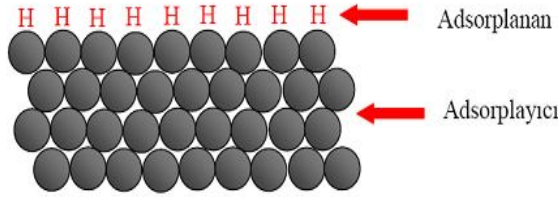
**Şekil 2.35.** Kimyasal yolla modifiye edilmiş silika jelin oluşumu

Claudio ve ark. 2001, 2-{2-{3(trimetoksisilil)propilamino}etil}iyol}-etantiyol ürününü elde etmek için silanlama ajanı 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS) ile etilensülfite reaksiyona sokmuşlardır. Ürünü sol-jel prosesini kullanarak silika jele bağlamışlardır. Yeni sentetik silanlama ajanı iki kükürt ve bir azot atomu içeren bir ligand özelliği taşımaktadır. Potansiyel olarak sulu çözeltiden iki değerlikli katyonları adsorplama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece bütün katyonlar için kesikli metodu kullanarak benzer kemisorpsiyon izotermeleri elde edilmiş ve veriler Langmuir eşitliğine uyarlanmıştır. Maksimum tutulma kapasitesi aralığı  $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$  şeklinde bulunmuştur. Cu, Co, Ni için entalpi değerleri sırasıyla  $-7.40 \pm 0.01$ ,  $-1.50 \pm 0.10$  ve  $-0.35 \pm 0.02$   $\text{kJ mol}^{-1}$  olarak, gibbs serbest enerjisi değerleri  $-25.8 \pm 0.1$ ,  $-35.1 \pm 0.10$  ve  $-30.8 \pm 0.1$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , entropi değişimi ise  $62 \pm 1$ ,  $42 \pm 1$  ve  $100 \pm 1$   $\text{J/mol K}$  olarak bulunmuş. Bütün termodinamik değerler şelat oluşturma prosesi için önerilen katyon-temelli etkileşimlerin kendiliğinden gerçekleşme ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.



### 2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Sausture yapmış, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Yörükoğulları, 1997). Çözeltideki adsorpsiyon mekanizması 1785 yılında incelenmeye başlanmıştır. Günümüzde ise birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde önemli bir işlem olarak adsorpsiyon mekanizması tanımlanmaktadır (Weber, 1972). Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Bu ara yüzey bir sıvı ile gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorplayan, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan denir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Herhangi bir fazda bulunan atom veya moleküller, diğer fazdaki atom veya moleküller arasında homojen şekilde yer değiştirmesine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte oluyorsa buna da sorpsiyon denir.



Şekil 2.36. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı

Şekil 2.36' da adsorpsiyon örneği görülmekte ve adsorplanan madde ile adsorplayan katı arasındaki ilişki gösterilmektedir. Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınlama v.b.) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve ark., 1984). Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli

adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi 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, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur (Gezici, 2004). Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemden önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

### **2.3.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması**

Adsorblayan madde yüzeyi ile adsorblanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekteşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

#### **Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda (fizisorpsiyon ya da Van der Waals adsorpsiyon) adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon hızı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler.

#### **Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ' den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100–500 kJ).

Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bunun yanısıra Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel 1991).

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5–10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10–100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sifıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilirler	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki tepkimenin ürünü olabilir

## **İyonik Adsorpsiyon**

Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözültideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, bazen birlikte veya ard arda oluşurlar.

### **2.3.2. Adsorpsiyonun Özellikleri**

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

- Diğer şartlar aynı olmak üzere, yükü büyük olan iyon yükü küçük olan iyonlara göre daha kolaylıkla adsorbe edilir.
- Bir iyonun adsorblanması, çözültideki konsantrasyonuyla belirli bir orana kadar artar. Daha sonra doymuşluğa ulaşır.
- Adsorbe edenin bağlı yüzeyinin artması da, adsorpsiyonu artırır. Bağlı yüzey; maddenin miktarı sabit kalmak şartıyla yüzeyinin artmasıdır.
- Aynı grup içinde iyon yarıçapı küçük olan, daha kolaylıkla adsorbe edilir. Örneğin; alkaliler arasında  $Li^+$  en kolay,  $Cs^+$  ise en güç adsorbe edilir.
- Özel şartlarda moleküller de adsorbe edilirler.

### **2.3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler**

**Ortam pH' ı:** Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

**Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

**Yüzey Alanı:** Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey ve Milis, 1973).

**Adsorplanan Madde Türü:** Adsorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorblama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında, duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir.

**Çözücü Türü:** Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak adsorblanırlar.

#### 2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorlanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir. Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla ( $C_e$ ) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en bilinen modelleridir (Ünlü 2004).

##### **Freundlich İzotermi**

Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

Burada

q: 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarını,

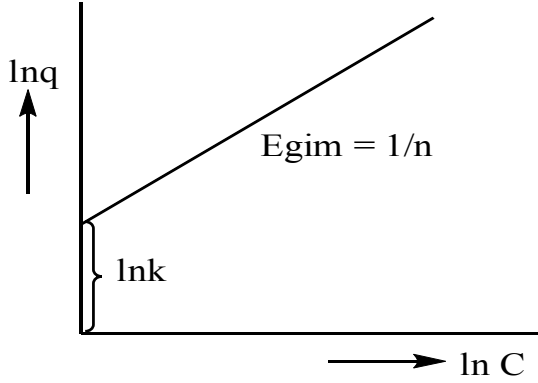
C: adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonunu,

k ve n: ampirik parametreleri göstermektedir.

Yukarıdaki bağıntı:

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C \quad (2.2)$$

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



Şekil 2.37. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

### Langmuir İzotermi

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

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad (2.3)$$

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

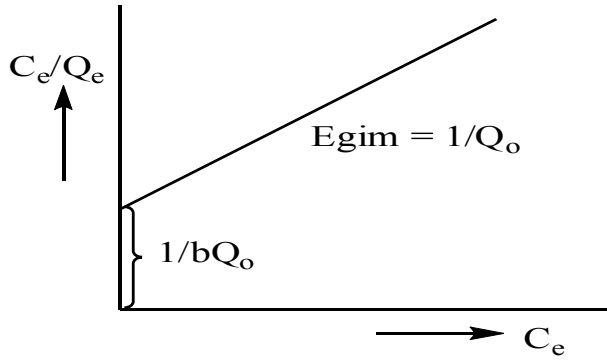
$C_e$  : Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol çözeltide kalan bileşen / L çözelti )

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

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

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

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir. Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.



Şekil 2.38. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

### **Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi**

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermez. Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan, 2001). Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho ve ark., 2002). D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro gözenekler olarak tanımlanırlar. 2–50 veya bazen de 2–100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süper mikro gözenekler olarak

nitelenirler. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ( $F(r) \propto 1/r^3$ ) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorplananın yakın olması büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar (Ünlü 2004). D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir. D-R izotermi;  $\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2$  ( 2.4) denklemi ile tanımlanır. Bu denklemde;

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

$q$ : adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı (mmol İyon/gAdsorban)

$q_m$ : adsorbanın maksimum kapasitesi (mol İyon/gAdsorban)

$C$ : metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

$k$ : D-R izotermi sabiti

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

$T$ : sıcaklık (K)

$\ln q - \varepsilon^2$  grafiğinin eğiminden  $k$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ $k$ ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ),  $E = (2k)^{-1/2}$  (2.5) formülünden hesaplanabilir.  $E$  değerinin  $8-16$  kJmol<sup>-1</sup> değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir.  $E$  değerinin  $8$  kJmol<sup>-1</sup>'den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir.  $E$  değerinin  $16$  kJmol<sup>-1</sup>'den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir ( Ünlü. N., 2004).

## 2.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

### 2.4.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım gösterebilir. W. Gibbs (Atkins 2001) tarafından şu sonuç bulunmuştur: yüzey gerilimini



azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu ifade etmiştir. Bu tipteki adsorbsiyon genel olarak şu özellikleri gösterir.

— Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha güçlü adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir.

— Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli çözücüye oranla daha fazla adsorblanır.

— Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözülmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

— Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak desorbsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

#### **2.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon**

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

#### **2.5. Adsorpsiyonun Termodinamiği**

Standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişim ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Ünlü, 2004).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.7)$$

Burada:

$\Delta G^\circ$  = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

$\Delta H^\circ$  = Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^\circ$  = Entropi değişimi, J/mol K

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti =  $8,314 \cdot 10^{-3}$  kJ/mol K

$K_D$  = Dağılma sabitidir (L/mmol).

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

Burada:

$C_0$ : Başlangıç çözeltili konsantrasyonudur (mol/L)

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

V = Çözelti hacmi ( $\text{cm}^3$ )

m = adsorban miktarı (g)

Eşitlik (2.6) ve (2.7)' dan ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (2.8)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak  $\log K_D$ ' ye karşı  $1/T$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ/2.303R$  ve kesim noktasından da  $\Delta S^\circ/2.303R$  değerleri elde edilir. Bu şekilde Van' t Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.  $\Delta H^\circ$ ' ın pozitif değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir.  $\Delta G^\circ$ ' nin negatif değeri adsorpsiyonun doğasının kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak  $\Delta G^\circ$ ' nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir.  $\Delta S^\circ$ ' nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözeltili/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarakta  $\Delta S^\circ$  değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002; Ünlü , 2004).

## **2.6. Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar**

### **2.6.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)**

Herhangi bir dış müdahale olmadan atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve belli unsurların kendilerini düzenli ve fonksiyonel varlıklar olacak şekilde düzenlemeleridir. Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır:

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

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

### **2.6.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları**

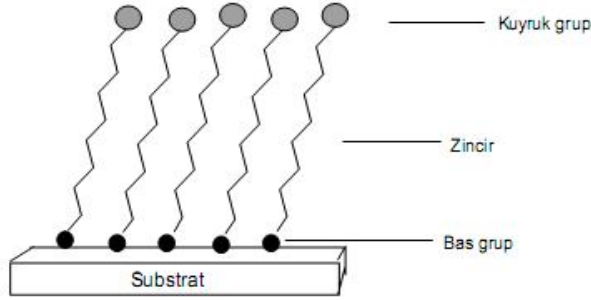
Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları Şunlardır:

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

### **2.6.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer)**

Yüksek derecede moleküler düzen ve yönelime sahip moleküllerden oluşan tekli tabakalar olarak adlandırılır. Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri

üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş grup, zincir ve kuyruk gruptur (Şekil 2.39). Baş grup, molekülün fonksiyonel grubu olup film-substrat ara yüzeyini oluşturan kısımdır. Kuyruk grup molekülün fonksiyonel grubunu teşkil eden, film ucu ve çevreyle ara yüzey oluşturan bölgedir. Zincir kısım ise filmin diğer moleküllerle olan etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman ve ark.,1996).



**Şekil 2.39.** SAM film oluşumunun gösterilmesi (Ulman ve ark.,1996)

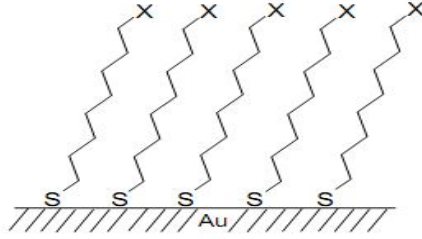
Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Bunlara bazı örnekler: Moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH' a duyarlı aygıtlar,  $\mu\text{m}$  veya nanometre boyutunda desenli yüzeyler, iletken moleküler teller ve foto dirençler, yüzeydeki biyomolekül immobilizasyonu, biyomembran uygulamaları ve model substratlar olarak kullanımındır. Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemleri substrat ve bağlanan maddenin genel kimyasal grubuna göre sınıflandırılmaktadır. Bu şemada takip edilen kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerinin üç genel tipi vardır.

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

### **Metal Üzerine Organosülfür**

Sülfür bileşenleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Bain ve ark., 1989). Au üzerine alkantiyol tekli tabakaları en çok araştırılan ve anlaşılan bölümdür. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri Au üzerine alkan tiyolların iyi tanımlanan sırada olması, vakumda buharlaştırmayla Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama

kolaylığıdır. Alkantiyol tekli tabakaları  $\mu\text{M}$ ' dan  $\text{mM}$ ' a değişen tiyol konsantrasyonları ile etanol çözeltilisinden depolanmıştır (Allara ve ark., 1985). Au yüzeyine tiyol baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ meydana gelmesiyle olmaktadır. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğunu göstermektedir (Flynn ve ark., 2003).



**Şekil 2.40.** Alkantiyol' ün altın üzerine tekli tabaka oluşturması (Flynn ve ark., 2003)

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

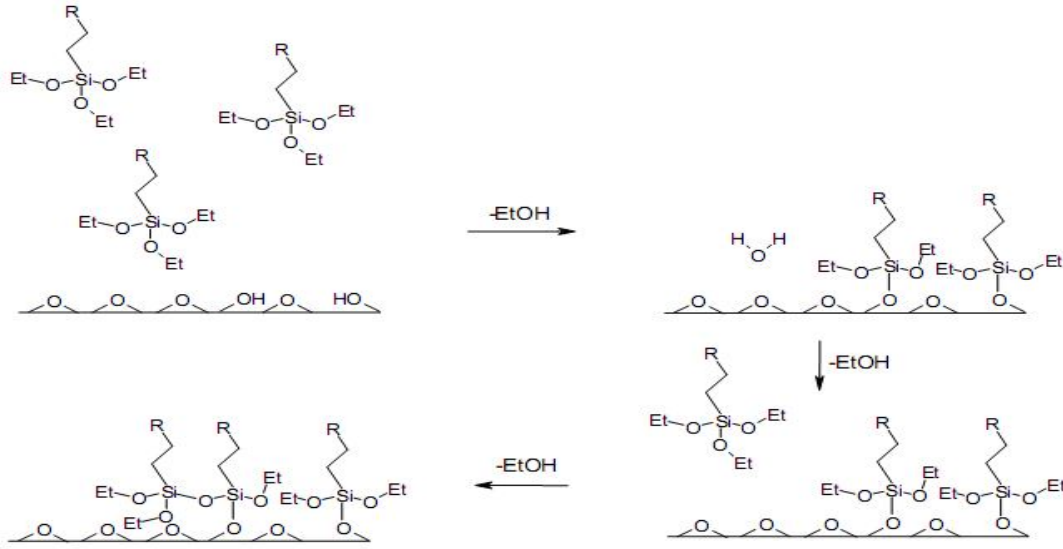
Belli fonksiyonelleştirici gruplar:

— $\text{CH}_3$ ; — $\text{OH}$ ; — $\text{COOH}$ ; — $(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$   
— $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ ; — $\text{OSO}_3\text{H}$  şeklinde verilebilir.

### **Oksit Yüzeyleri Üzerine Organosilikon**

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, oksit yüzeyleri üzerine organosilikon moleküllerinin bağlanmasıdır. Organosilikon bileşenli kemisorpsiyon için hidroksillenmiş bir yüzey gerekir. Hidroksillenen oksid yüzeyleri, üzerine kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılabilir. Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltriklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , silika jel oksidleri içeren çoğu oksid yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Hidroksil yerleri bittikten sonra film, oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon boyunca ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si

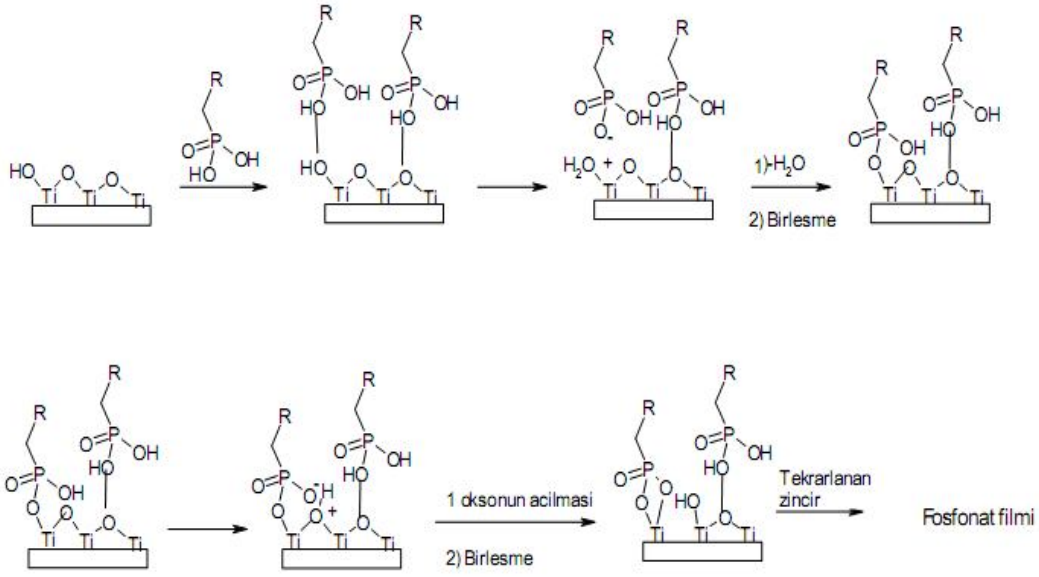
oluşturmak için çapraz bağlanır (Ulman,1991). Oksid yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemleri sulu ortamlarda kararsızdır.



Şekil 2.41. Oksid yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu (Ulman,1991)

### Oksit Yüzeyleri Üzerine Organooksiasit Tekli Tabakaları

Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerinin pek çok örneği vardır. Organooksiasit olarak genellikle karboksilik asit ve fosfonik asit kullanılır. Oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşumu asit baz reaksiyonlarının oluşumu olup bir yüzey tuzu üretilir. Çünkü fosfonik asitler alkali ve geçiş metalleri için güçlü ligand özellikleri gösterir. Fosfonik asit kendiliğinden toplanan tekli tabakaları yüksek yüzey alanlı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> substratlar üzerine oluşturulmaktadır. Fosfonat tekli tabaka filminin oluşumu için önerilen mekanizmanın genel şeması Şekil 2.42.' de gösterilmiştir (Gawalt ve ark., 1999).



Şekil 2.42. Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması ( Gawalt ve ark., 1999)

## 2.7. Krom ve Özellikleri

Krom 1797 yılında Sibirya’ da bir maden yatağında Fransız kimyager Louis Nicolas Vauquelin tarafından bulunmuştur. Krom bileşiklerinin çok çeşitli renklerde olmasından dolayı Yunanca’ da renkli anlamına gelen ‘*chroma*’ ismi verilmiştir. Krom dünyada bulunan en yaygın elementlerden yirmi birinci ve en çok bulunan geçiş elementlerinden ise altıncıdır (Kıdımın, 2009; Mohan ve Pittman, 2006). Krom doğada kararlı halde bulunan dört izotopa sahiptir: <sup>50</sup>Cr, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr ve <sup>54</sup>Cr’ dir. Bunların doğada bulunma oranları sırasıyla, 4.31%, 83.76%, 9.55% ve 2.38% şeklindedir. Ayrıca kromun <sup>48</sup>Cr, <sup>49</sup>Cr, <sup>51</sup>Cr, <sup>55</sup>Cr ve <sup>56</sup>Cr şeklinde radyoaktif beş izotopu daha vardır. Bunların yarılanma ömürleri sırasıyla; 23 saat, 41.9 dakika, 2.7 gün, 3.5 dakika ve 5.9 dakikadır (De la Guardia ve Morales-Rubio 2003). Kromun bazı temel özellikleri ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.3. ve 2.4.’ de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Kromun temel özellikleri

İsim, Sembol ve Atom numarası	Krom, Cr, 24
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	6, 4, d
Atom ağırlığı	51.9961 g/mol
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>

**Çizelge 2.4.** Kromun bazı fiziksel özellikleri

Faz	Katı
Yoğunluk(25°C)	7.19 g/cm <sup>3</sup>
Sıvının Yoğunluğu	6.3 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	1907°C (2180 K)
Kaynama Noktası	2671°C (2944 K)
Ergime Isısı	21.0 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	339.5 kJ/mol
Molar Isı Kapasitesi(25 °C)	23.35 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

### 2.7.1. Kromun Zararları Etkileri

Kromun doğada en çok bulunabilen Cr(III) ve Cr(VI) formu birbirlerinden çok farklı etki gösterirler. Cr(III) canlı organizmalar için temel bir elementtir. Çalışmalarda, Cr(III) memeli canlıların normal glikoz, kolesterol ve doymuş yağ asidi metabolizmalarını devam ettirmeleri için eser miktarda da olsa gerekli olduğunu gösterilmiştir. Ancak sınırı aşıldığında insan ve hayvan bedeninde negatif etkiye sebep olabilmektedir. Cr(VI) ise yüksek oksidasyon potansiyelinden ve biyolojik membranların içerisine girme kabiliyetine sahip olmasından dolayı oldukça zehirli ve kanserojenik bir krom türüdür. Cr(VI)' ya aşırı maruz kalma ve soluma gibi durumlar kroma bağlı ülser, deride deformasyon, akciğer kanseri gibi solunum yolları



kanserlerine sebep olabilir. Cr(VI)' nın yutulmasının ise karaciğer, böbrek, dolaşım ve sinir sistemi dokularında ve kan organellerinde zararlı etkiler oluşturduğu ve mide kanserine sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Cr(VI)' nın DNA üzerinde mutajenik etkilerinin olduğu ve askorbik asit (C vitamini) metabolizmasında askorbat-Cr(III)-DNA çapraz bağlarına ve Cr(III)-DNA ikili bağlarına zarar verdiği gözlenmiştir (Eyüpoğlu, 2007).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

İmmobilizasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- 3-kloropropil-trimetoksisilan (%98), CPTS (Merck)
- Silika jel 60 (0.063–0,2 mm) (Merck)
- Çözücüler: Etanol, kuru toluen, dimetilamin (Merck)
- Deneyleerde kullanılan 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit ticari olarak alınmıştır. (Merck)
- Metanol (Merck)
- %99 Etanol (Merck)
- Dietileter %99 (Yıkama çözeltisi) (Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- KCl (potasyum klorür) (Sigma)
- CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck)
- Cr (Atık) Konya sanayi bölgesinden bulunan araç motoru parçaları üretim yerlerinden temin edilmiştir.
- Saf su
- NaOH (Sodyum Hidroksit ) (Merck)
- HCl (Hidrojen klorür), %37 (Merck)

##### 3.1.2. Kullanılan Aletler

**İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi:** Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 cihazı ile alındı.

**pH metre:** Hazırlanan metal iyonu çözeltileri PHM 210 Meter Lab. pH metre cihazı ile ayarlanmıştır.

**SEM:** Taramalı Elektron Mikroskobu (JSM-5600)

**Analitik Terazii:** Analitik Terazii 0.0000 hassasiyette sahip Metler Toledo JB1603-C/FACT marka hassas terazidir.

**Manyetik Karıştırıcı:** Deneyleerde kullanılan manyetik ısıtıcılı karıştırıcı IKA RCT classic marka cihazdır.

**Su Banyosu:** Sıcaklık çalışmalarında Polyscience marka su banyosu kullanıldı.

**Saf Su Cihazı:** Ultra Saf Su Cihazı (Millipore) kullanıldı.

**Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS):** Metal iyonları için AAS ölçümleri ise bir Unicam 929 AA spektrofotometresi ile 324.8 nm dalga boyunda hava-asetilen alevinde yapıldı.

**Vakumlu Etüv:** Vakumlu Etüv (Nüve) kullanıldı.

**Karıştırıcı:** Shaker (Karıştırıcı) (Heidolph Unimax 2010) ile karıştırma işlemi yapıldı.

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması

#### 3.2.1.1. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

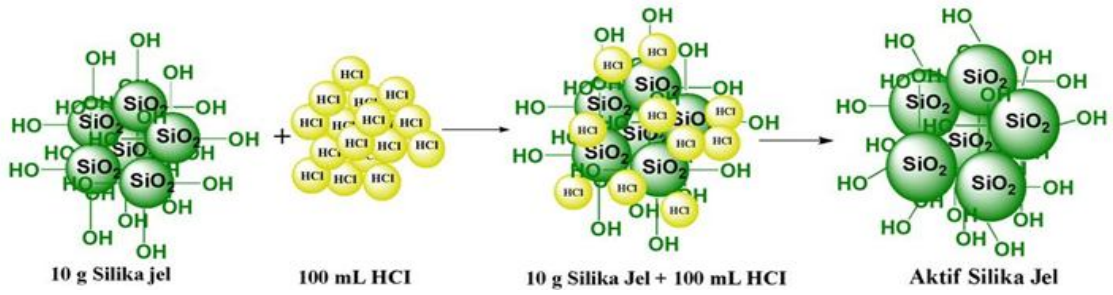
Öncelikle aşağıda belirtilen özelliklere sahip ve ticari olarak temin ettiğimiz silika jel yüzeyi aktifleştirildi. Destek maddesi olarak kullanılan silika jelin özellikleri Çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Destek maddesi olarak kullanılan silika jelin özellikleri

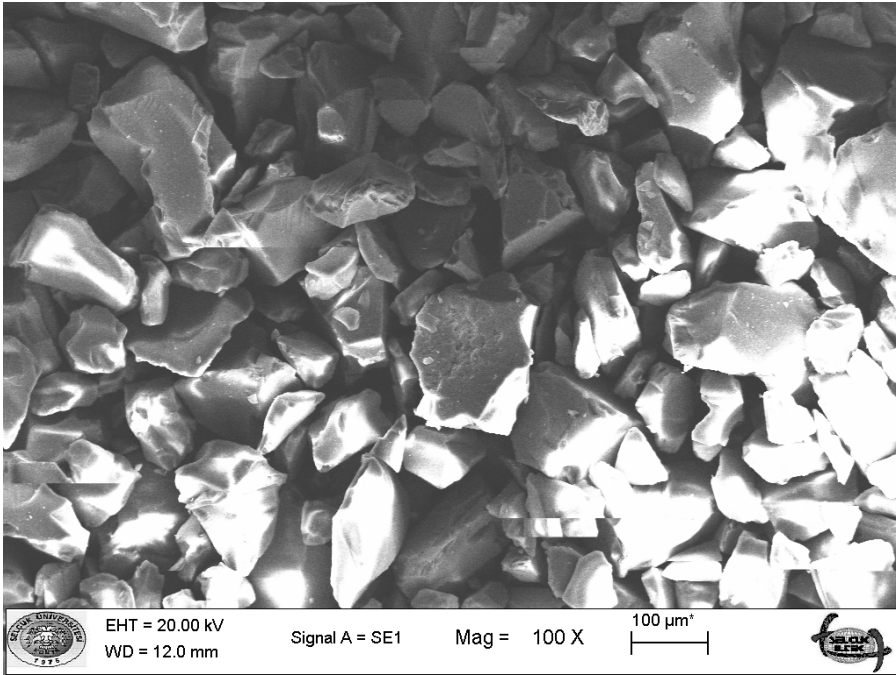
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	480-540
Çapı (mm)	0.063-0.2
Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0.74-0.84
Parçacık boyutu(µm)	70-180

Ticari silika jelden 10 gram alınarak bir balona aktarıldı ve üzerine 100 mL HCl ilave edildi. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 72 saat boyunca 100 °C' de karıştırıldı. Daha sonra karışım vakumda süzüldü ve HCl tamamen uzaklaşmaya kadar bol su ile

yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir vakumlu etüvde 24 saat boyunca 170 °C’ de bekletilerek aktif hale getirildi. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılması veya denemeler yapılmadan önce kurutulması gerektiği için aktif silika jel kurutulup kullanılmıştır (Garg ve ark. 1999). Silika jelin aktifleştirilmesi Şekil 3.1.’ de şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca SEM görüntüsü Şekil 3.2.’ de verilmiştir.



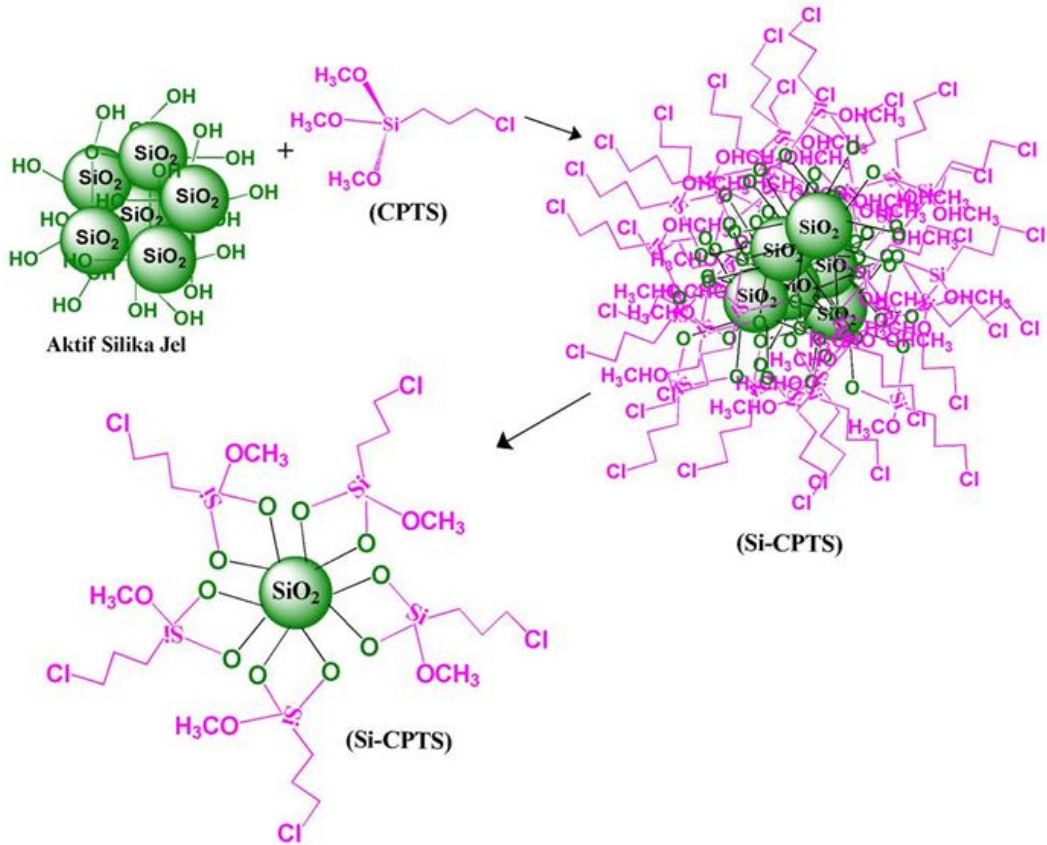
Şekil 3.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi



Şekil 3.2. Aktif silika jel (100µm)’ in SEM görüntüsü

### 3.2.1.2. Silika Jel Yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan ile Modifikasyonu

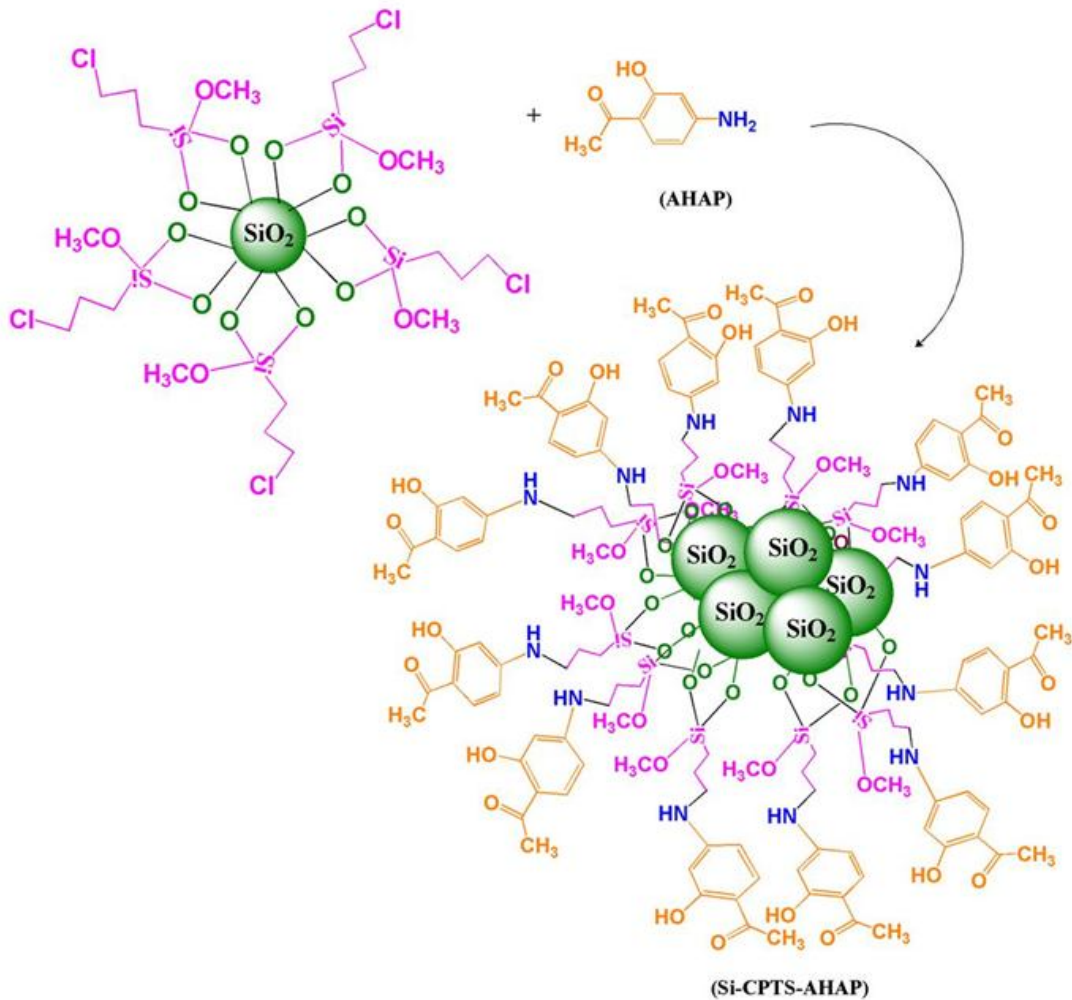
Aktif silika jelden 10 g alınarak 100 mL kuru toluen içeren balona ilave edildi. Bu karışımın üzerine 15 mL 3-kloropropil-trimetoksisilan (CPTS) eklendi ve 110 °C’ de 96 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jel süzüldü. Ürün 30 mL toluen, 30 mL etanol ve 30 mL eter ile yıkandıktan sonra 60 °C’ ye ayarlanan vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen modifiye silika jel Si-CPTS olarak adlandırılmıştır (Prado ve ark. 2001; Sales ve ark. 2004). Silika jel yüzeyinin CPTS ile modifikasyonu Şekil 3.3.’ de gösterilmiştir.



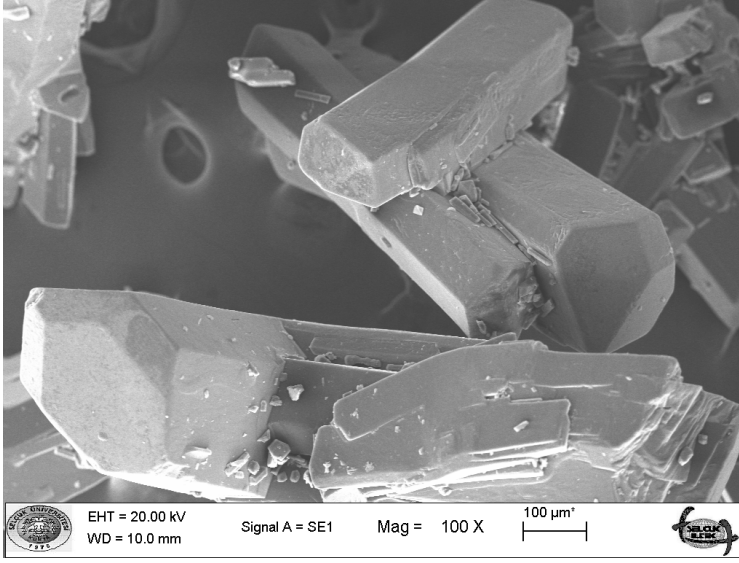
Şekil 3.3. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu

### 3.2.1.3. 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit Modifiye Edilmiş Silika Jel Yapısına İmmobilizasyonu

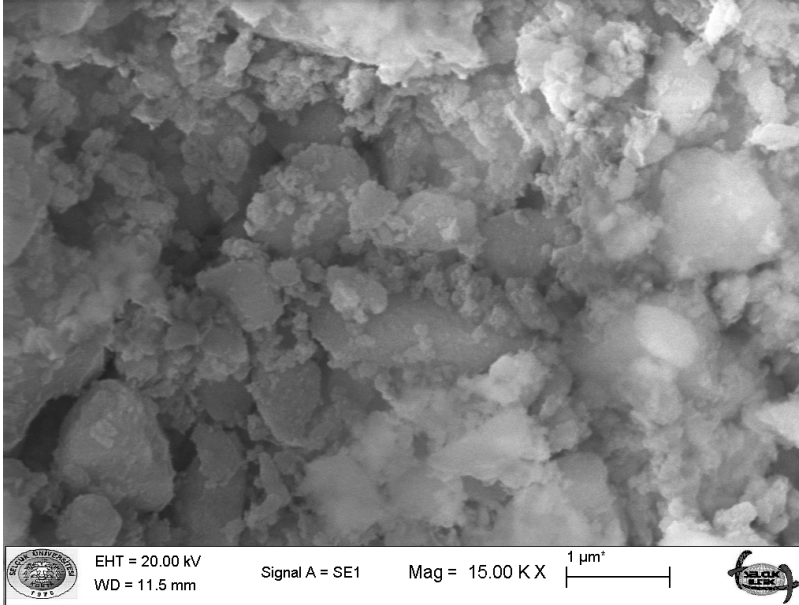
10 gram modifiye edilmiş olan silika jel ve 60 ml toluen 100 ml' lik bir balona aktarıldı. Üzerine sentezlediğimiz 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 0.5 gramı ilave edildi ve 110 °C' de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı. 96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakumda süzüldü. Elde edilen ürün 50 ml toluen ve 50 ml etil alkolle iyice yıkandı. Daha sonra 60 °C altında vakumlu etüvde kurtulup desikatörde bekletildi. Si-CPTS ile AHAP immobilizasyonu Şekil 3.4.' te gösterilmiştir. Şekil 3.5.' de AHAP' ın SEM görüntüsü verilmiştir. İmmobilizasyondan sonra elde edilen bileşiğin (Si-CPTS-AHAP) SEM görüntüsü Şekil 3.6.' da gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Si-CPTS ile 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino] benzoikasit immobilizasyonu



**Şekil 3.5.** 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit (100µm)' ın SEM görüntüsü



**Şekil 3.6.** Si-CPTS-AHAP (1µm)' ın SEM görüntüsü

### 3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cr(VI) iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan Cr(VI) stok çözeltisi derişimi  $1.10^{-3}$  M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik  $HNO_3$  (%65'lik) ilave edilmiştir.

Daha sonra son hacim 1000 mL' ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4°C' de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir. Ortamın pH' ını ayarlayabilmek için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde KCl ilave edilerek sağlanmıştır.

### 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, değişen adsorban miktarının tutulan metal iyonu miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Denemelerde  $1.10^{-4}$  M konsantrasyondaki 10' ar mL Cr(VI), Cr atık metal iyonu çözeltileri, adsorban miktarı değişen çözeltilerle muamele edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu, pH ve etkileşim süresi sabit tutulmuştur. Çizelge 3.2.' de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

Metal İyonu	Ana Çöz.Kon.(M)	Ana Çöz. pH	Adsorban Miktarı(g)	Etkileşme Süresi(Saat)
Cr(VI)	$1.10^{-4}$	5.0	0.01; 0.015; 0.025; 0.05; 0.075	24 Saat
Cr (Atık)	Atık			

#### 3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, farklı temas sürelerinde çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak, 0.01 g adsorbana  $1.10^{-4}$  M konsantrasyondaki Cr(VI) ve Cr atık metal iyonu çözeltilerinden 10' ar mL ilave edilmiştir. Çizelge 3.3.' de gösterilmiştir.



**Çizelge 3.3.** Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal iyonu	Ana çöz.Kon.(M)	Ana çöz. pH	Adsorban Mik.(g)	Etkileşme Süresi(Dakika)
Cr(VI)	$1.10^{-4}$	5.0	0.01	30; 60; 90; 120; 150; 180
Cr (Atık)	Atık			

### 3.3.3. pH' ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak bu işlemde sadece çözeltilerin pH' ları değiştirilmiştir. Metal çözeltilerinin pH' ı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle ayarlanmıştır. Çizelge 3.4.' te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.4.** pH' ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal iyonu	Ana çöz.Kon.(M)	Ana çöz. pH	Adsorban Mik.(g)	Etkileşme Süresi(Dakika)
Cr (VI)	$1.10^{-4}$	2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0	0.01	120
Cr (Atık)	Atık			

### 3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarı, pH ve etkileşim süresi sabit alınarak, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu değiştirmek suretiyle adsorpsiyon denge çalışması yapılmıştır. Bu denemelerin sonucunda Cr(VI) ve Cr atık metal iyonları için adsorpsiyon izotermi çizilerek metal iyonları tutulma mekanizması hakkında fikir edinilmiştir. Çizelge 3.5.' de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

Metal iyonu	Ana çöz.Kon.(M)	Ana çöz. pH	Adsorban Mik.(g)	Etkileşme Süresi(Dakika)
Cr(VI)	8; 12; 20; 40	5.0	0.01	120
Cr (Atık)	Atık			

### 3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklık deneyleri için  $1.10^{-4}$  M konsantrasyondaki 10' ar mL Cr(VI) ve Cr atık metal iyon çözeltilerine, 0.05 g adsorban ilave edildi. Devirdaimli su banyosu kullanılarak 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklarda denemeler yapıldı. Adsorban-metal çözeltisi karışımları süzülerek ayrıldı. Çizelge 3.6.' da gösterilmiştir.

**Çizelge 3.6.** Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)	Sıcaklık (°C)
Cr(VI)	$1.10^{-4}$	5.0	0.05	120	20; 30; 40; 50
Cr (Atık)	Atık				

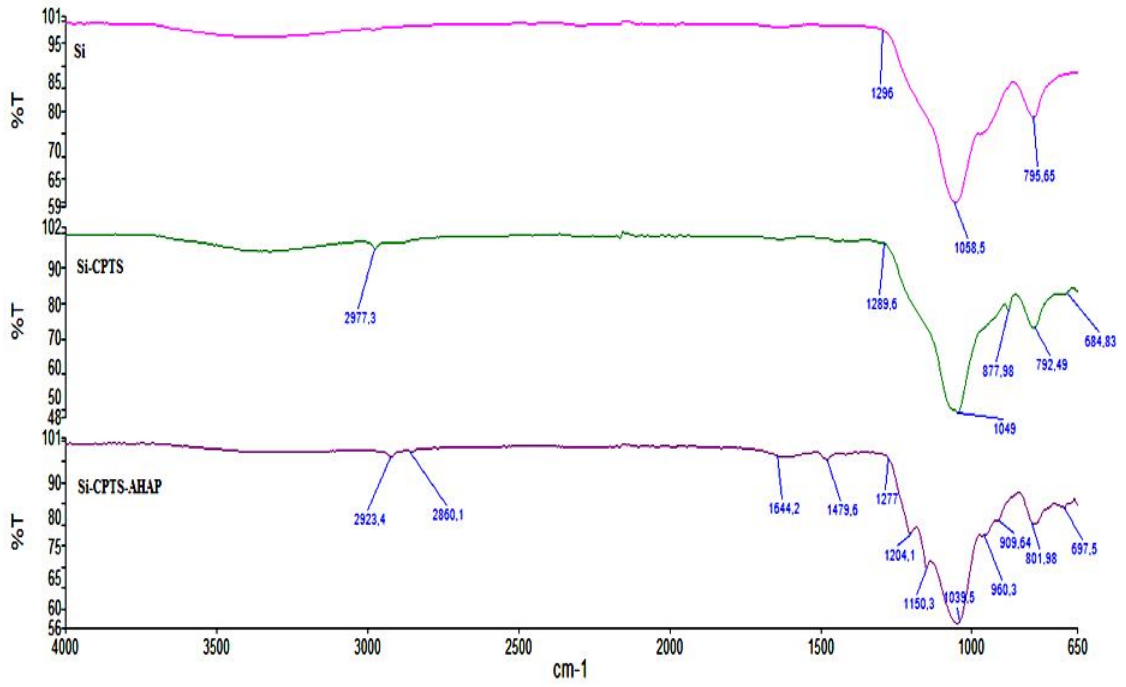
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Silika jelin yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilan'ın modifikasyonu ve daha sonra bu yüzeye kimyasal yolla 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit' in immobilizasyonu IR (Infrared spektroskopisi) yöntemiyle karakterize edilmiştir. SEM görüntüsü çekilmiştir. Hazırlanan bu adsorban maddenin Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyonuna ilişkin parametreler araştırılmış ve adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Bunun için adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorbana ait Cr(VI) ve Cr(atık) için adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, kullanılan adsorbana ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

### 4.1. Silika Jel Yüzeyinin CPTS İle Modifikasyonu ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit ile İmmobilizasyonu

#### 4.1.1. FT- IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Silika jel (Si), Si-CPTS ve Si-CPTS-AHAP bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Bu spektrumlara göre siloksan' a ait Si-O-Si dalga sayısı  $1058\text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Silanol içindeki OH gerilme titreşimlerinin  $795\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında düşüş olduğu görüldü. Dolayısıyla Si-CPTS içindeki  $\text{CH}_2$ ' nin dalga sayısı  $2977\text{-}2885\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlendi.  $1617\text{ cm}^{-1}$  de C=N gerilmesinin görülmesi Si-CPTS ve AHAP içerisinde birincil amin gruplarının olduğunu ve organik bileşiklerin elde edildiğini gösterir. Benzen halkasındaki C=C gerilmesi  $1544\text{-}1479\text{ cm}^{-1}$  arasında, -C-OH bandının piki  $1150\text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



**Şekil 4.1.** Si, Si-CPTS ve Si-CPTS-AHAP bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

## 4.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

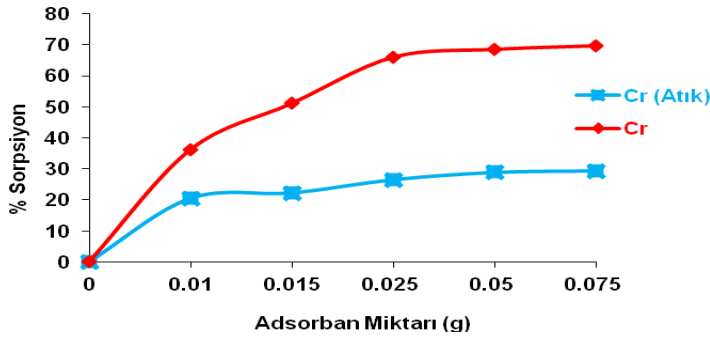
### 4.2.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Yapılan denemelerde adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan  $1.10^{-4}$  M Cr(VI) ile Cr(Atık) metal iyon çözeltilerinden 10' ar mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban çözeltileri ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Elde edilen verilerden Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için adsorban miktarlarına karşı % sorpsiyon miktarları hesap edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1.' de gösterilmiştir. Şekil 4.2.' de Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0.05 gram adsorban miktarı Cr(VI) ve Cr(Atık) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür.

Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.

Adsorban Miktarı (g)	% Sorpsiyon Cr (Atık)	Adsorban Miktarı (g)	% Sorpsiyon Cr (VI)
0.01	20.5623	0.01	36.1816
0.015	22.3145	0.015	51.1005
0.025	26.6163	0.025	65.9836
0.05	28.9767	0.05	68.5331
0.075	29.4633	0.075	69.6470

**Çizelge 4.1.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için Adsorban Miktarı ve % Sorpsiyon Miktarları



**Şekil 4.2.** Adsorban miktarının Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

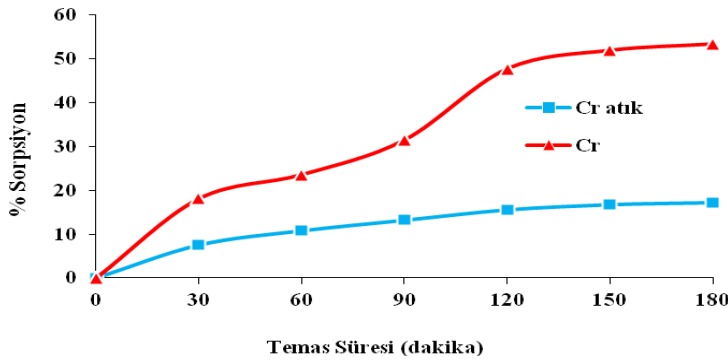
#### 4.2.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonları için optimum tutulma süresinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.  $1.10^{-4}$  M Cr(VI) ile Cr(Atık) metal iyon çözeltilerinde 10'ar mL alınarak, 0.01 g adsorbanlar üzerine ilave edilerek 3 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Elde edilen verilerden temas süresine karşı % sorpsiyon miktarı hesap edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2.' de gösterilmiştir. Şekil 4.3' de görüldüğü gibi Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyon çözeltileri adsorban ile etkileşme süresi arttıkça tutulan iyon miktarı da artmakta ve belli bir değerden sonra temas süresi ne kadar artırılırsa artırılınsın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cr(Atık) metal iyonu için 120 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 120 dakikadan sonra

Cr(Atık) metal iyonunun adsorbanda tutulan iyon miktarlarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cr(VI) metal iyonları 150 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 150 dakikadan sonra Cr(VI) metal iyonlarının adsorbanda tutulan iyon miktarlarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonları için sistem dengeye ulaşana kadar temas süresinin artmasıyla tutulan iyon miktarı da artmakta, sistem dengeye ulaşıldıktan sonra tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır.

Temas Süresi (dk)	% Sorpsiyon Cr (Atık)	Temas Süresi (dk)	% Sorpsiyon Cr (VI)
30	7.5671	30	18.1144
60	10.8276	60	23.6084
90	13.2353	90	31.5266
120	15.6194	120	47.7557
150	16.8096	150	51.9850
180	17.2565	180	53.4147

**Çizelge 4.2.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için Temas Süresi ve % Sorpsiyon Miktarları



**Şekil 4.3.** Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(Atık) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi

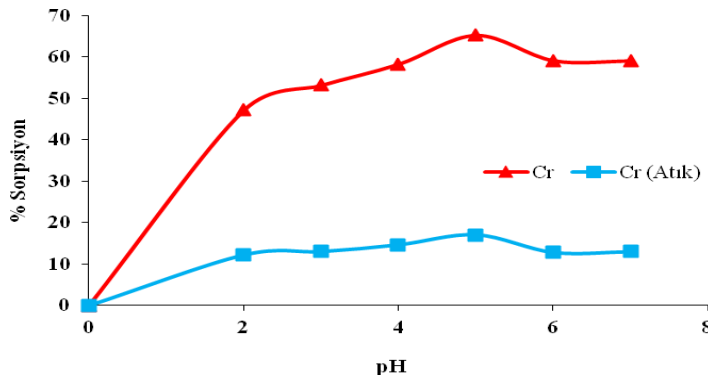
#### 4.2.3. pH' ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

AHAP bileşiği ile immobilize edilmiş modifiye silika jelin Cr(VI) ve Cr(Atık) iyon sorpsiyonları farklı pH' larda ölçülmüştür. pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH' ı 2–7 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen verilerden pH' a karşı % sorpsiyon

miktarları hesap edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3.' de gösterilmiştir. Adsorbanın metal tutma miktarının ortamın pH değişiminden önemli derecede etkilendiği Şekil 4.4.' de görülmektedir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için düşük pH' larda adsorbanın metal iyonlarını sorpsiyonu oldukça düşüktür. Bunun nedeni pH azaldıkça, ortamdaki  $H_3O^+$  konsantrasyonu artar ve metal iyonları ile yarışmaya girer. Bunun yanı sıra düşük pH 'larda hidrojen iyonlarının adsorbana tutunmalarına bağlı olarak, yüzeyin daha pozitif hale gelmesinin pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engellediği düşünülmektedir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için pH 5' de maksimuma ulaşmıştır. Bu bize pH 5' de optimum çalışma ortamı sağlamaktadır.

pH	% Sorpsiyon Cr (Atık)	Temas Süresi (dk)	% Sorpsiyon Cr (VI)
2	12.1705	2	47.1685
3	12.9863	3	53.1701
4	14.6110	4	58.2830
5	17.0178	5	65.2621
6	12.7676	6	59.1367
7	12.9608	7	59.0982

**Çizelge 4.3.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için pH ve % Sorpsiyon Miktarları



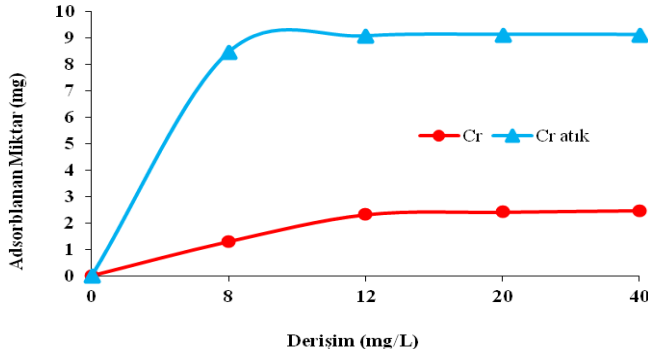
**Şekil 4.4.** pH' m, Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyon üzerine etkisi

#### 4.2.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak metal tutma işleminin mekanizması hakkında fikir edinebilmek için ana çözülden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler yardımı ile denemeler yapılmıştır.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  metal tuzları ve Cr(Atık) çözeltisi kullanılarak adsorban ve metal katyonları arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4' te gösterilmiştir. Şekil 4.5' de Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonuna karşı konsantrasyonun etkisi görülmektedir. 0.01 g sabit miktarda adsorban miktarının, konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığı ve adsorbanın metal tutma kapasitesinin dolmasıyla konsantrasyon artışının adsorpsiyona etki etmediği gözlenmektedir. Yani belli bir konsantrasyondan sonra adsorban maddenin metal tutma kapasitesi dolduğu için konsantrasyon artışının tutunmayı etkilemediği gözlenmektedir.

Derişim	% Sorpsiyon Cr (Atık)	Adsorban Miktarı (g)	% Sorpsiyon Cr (VI)
8	4.4523	8	0.7305
12	12.0597	12	1.7112
20	20.1198	20	2.1313
40	21.1148	40	2.1078

Çizelge 4.4. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Derişim ve % Sorpsiyon Miktarları



Şekil 4.5. Konsantrasyonun Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyon üzerine etkisi

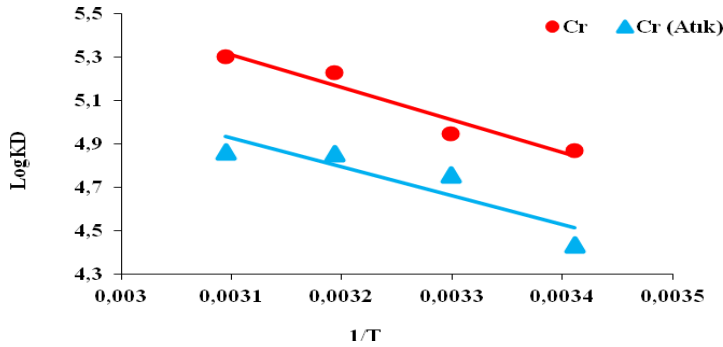


#### 4.2.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Burada dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50°C) sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5.' de gösterilmiştir. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi sabit adsorban için Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Sıcaklık	Adsorplanan Miktar (mg) Cr (Atık)	Sıcaklık	Adsorplanan Miktar (mg) Cr (VI)
293.15	7.1519	293.15	1.7269
303.15	12.2204	303.15	1.9227
313.15	18.5846	313.15	2.7596
323.15	19.6539	323.15	2.9879

Çizelge 4.5. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Sıcaklık ve Adsorplanan Miktar Değerleri



Şekil 4.6. Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

#### 4.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon kinetiği Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm eğrileri yardımı ile elde edilmiş ve bu suretle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmıştır ve elde edilen değerler her adsorpsiyon izotermine ait bölümde ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon için geliştirilen D-R izotermelerinden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

#### 4.3.1. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

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

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad (2.3)$$

Denklemden:

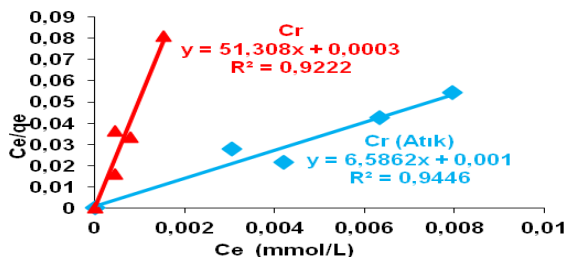
$q_e$ : Denge, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

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

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

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

Şekil 4.7’ de görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağlamaktadır. Bu bize Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Çizelge 4.1’ de Cr(Atık) için hesaplanan b değerinin oldukça büyük olmaması adsorbanın adsorplama yeteneğinin Cr(VI) iyonlarına göre düşük konsantrasyon aralığında çok iyi olmadığını göstermektedir. Bunun nedeni Cr(Atık) çözültisi içerisinde farklı Cr iyonları içermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonları için Langmuir İzotermi

**Çizelge 4.6.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir sabitleri

Metal	b(L/mmol)	Q <sub>0</sub> (mmol Co/g adsorban)	R <sup>2</sup>
Cr(VI)	398.808	0.174	0.9222
Cr(Atık)	197.290	0.060	0.9446

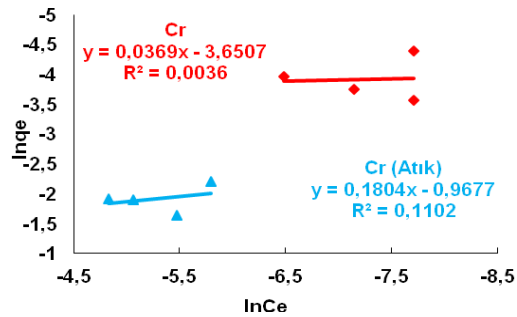
#### 4.3.2. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

$$q = k \cdot C^{1/n} \quad (2.1)$$

q: 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı, C: Adsorban ile dengede bulunan madde miktarı, k ve n ampirik parametrelerdir.

Yukarıdaki formül  $\ln q = \ln k + 1/n \ln C$  şeklinde de yazılabilir. Buna göre;  $\ln q - \ln C$  grafiğinin eğimi  $1/n$  değerine,  $\ln q$  eksenini kesim noktası ise  $\ln k$  değerine eşittir.  $\ln C - \ln q$  grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde, çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu düşünülür. Ayrıca aktif bölgelere tutunmuş türler arasında çeşitli etkileşmelerin de olabileceği düşünülür.

Şekil 4.8' de Cr(VI) ve Cr(Atık) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izotermden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich İzotermi

Şekil 4.8' de Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi eğri doğrusallığa yakındır. Yani Cr(VI) ve Cr(Atık) için deneyler Freundlich izotermine uyum göstermektedir. Ancak eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının Langmuir izotermine göre düşük olması Cr(VI) ve Cr(Atık)' nin adsorbsiyonun Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izotermine uyum gösterdiğinin kanıtıdır. Yani Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorbana çok tabakalı tutunma yerine daha çok tek

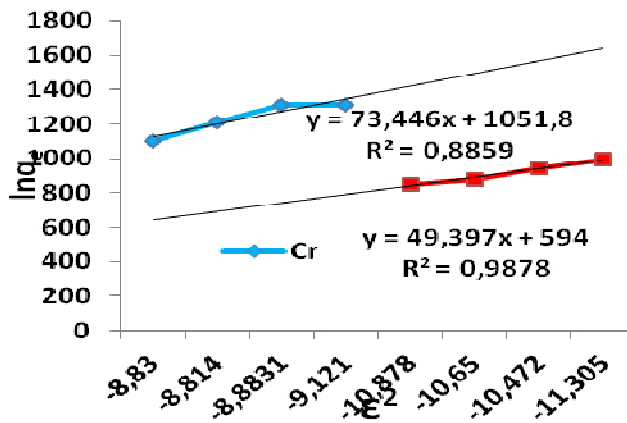
tabakalı olarak tutunmuştur. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich sabitleri Çizelge 4.2.' de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich sabitleri

Metal	k	n	R <sup>2</sup>
Cr(VI)	0.50	0.0369	0.0036
Cr(Atık)	0.10	0.1804	0.1102

### 4.3.3. Cr(VI) ve Cr(Atık) Metal İyonları için D-R (Dubinin–Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi

D-R izotermi eş boyutlu / tek tip gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermidir. Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermez fakat D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark.,2003; Kilislioğlu, 2004). D-R izotermi ile ilgili detaylı bilgi teorik kısımda verilmiştir. Bu bakımdan çalışılmış olan adsorbanlarda meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için D-R izotermi çizilmiştir. D-R izotermi  $\ln Q$  ya karşı  $\varepsilon^2$  değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada  $\varepsilon$  Polanyi potansiyeline karşılık gelmektedir. Adsorban olarak kullanılan Si-CPTS-AHAP' da meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.9' da Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izotermi çizilmiştir.



**Şekil 4.9.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R İzotermi

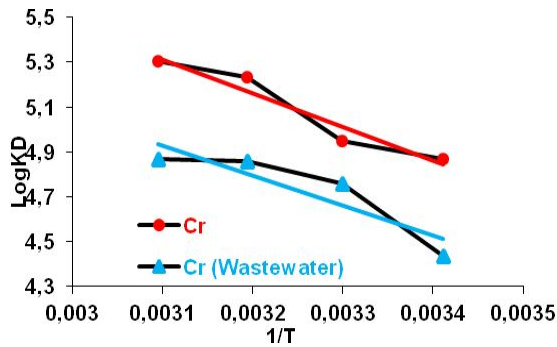
**Çizelge 4.8.** Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

Metal	E (kJmol <sup>-1</sup> )	k (mol <sup>2</sup> k <sup>-1</sup> J <sup>-2</sup> )	q <sub>m</sub> (mmolg <sup>-1</sup> )
Cr(VI)	50	0.0002	0.133
Cr(Atık)	20.41	0.0012	0.061

Çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin 8 kJmol<sup>-1</sup>, den daha düşük seviyelerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E değerinin 8–16 kJmol<sup>-1</sup> aralığı iyon değişim mekanizmasına (Mahramanlıoğlu ve ark., 2002). E değerinin 16 kJmol<sup>-1</sup>, den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit immobilize edilen silika jelin adsorbanının Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

#### 4.3.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Si-CPTS-AHAP üzerine Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (20, 30,40 ve 50 °C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır. Bu amaca yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı  $\log K_D$  değerleri  $1/T$ ’ ye karşı grafiğe geçirilmiştir.Şekil 4.10’ da elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$ , kesim noktasından  $\Delta S^0$  değerleri elde edilmiştir. Daha sonra  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).



**Şekil 4.10.** Cr(VI) ve Cr(Atık) ye ait  $\log K_D - 1/T$  grafikleri

Şekil 4.10' da görüldüğü gibi adsorbanlarda Cr(VI) ve Cr(Atık) için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır. Çizelge 4.4' de görüldüğü gibi  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri pozitif,  $\Delta G^0$  değerleri negatiftir.  $\Delta S^0$  değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir.  $\Delta H^0$  değerlerinin pozitif olması Cr(VI) ve Cr(Atık) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu doğrulamaktadır Her ne kadar kemisorpsiyon ısı 20.9-418,4 kJmol<sup>-1</sup> (5.0-100 kcalmol<sup>-1</sup>) arası olarak tanımlanıyorsa da genellikle 80-120 kJmol<sup>-1</sup> arasında değişir (Sağ ve ark., 2000).  $\Delta H^0$  değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve  $\Delta H^0$  adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

**Çizelge 4.9.** Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Metal	$\Delta H^0$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta G^0$ (kJmol <sup>-1</sup> )			
			297	303	313	323
Cr	28.75	142.19	-12.93	-13.19	-12.87	-13.03
Cr(Atık)	25.59	124.15	-10.81	-11.99	-12.65	-13.07

## 5. SONUÇ

Silika jelin yüzeyinde kimyasal modifikasyon için kullanılabilir çok sayıda hidroksil grubu olması ve bunların amino silanlara karşı oldukça duyarlı özellik göstermektedir. Bu amaçla silika jelin yüzeyi önce 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye kovalent yolla 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit bileşiği immobilize edilmiştir. Adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiş ve bu amaçla hazırlanan  $1.10^{-4}$  M Cr(VI) ve Cr(Atık) metal çözeltilerinden 10' ar mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,025 gram adsorban miktarı  $1.10^{-4}$  M Cr(VI) ve Cr(Atık) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Cr(VI) ve Cr(Atık) için 0,025 gram kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.  $1.10^{-4}$  M Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyon çözeltileri, 0,01 gram adsorbanlar üzerine ilave edilerek 3 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyon çözeltileri adsorban ile etkileşme süresi arttıkça tutulan iyon miktarı da artmakta ve belli bir değerden sonra temas süresi ne kadar artırılırsa artırılın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonu için pH= 5' de sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır.  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  metal tuzu kullanılarak adsorban ve metal kationları arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve 0.01 g sabit miktarda adsorban miktarının, konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığı ve adsorbanın metal tutma kapasitesinin dolmasıyla konsantrasyon artışının adsorpsiyona etki etmediği gözlemlenmiştir. Dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50 °C) sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonu adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sabit adsorban için Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları

Langmuir izotermine uyan sorpsiyon davranışı sergilemişlerdir. D-R izotermelerinden, Cr(VI) ve Cr(Atık)'nin ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile tutuldukları anlaşılmıştır. Burada hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır. AHAP-Si üzerine Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (20, 30,40 ve 50 °C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır.  $\Delta H^0$  değerlerinin pozitif olması Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır. D-R izotermeleri sonuçları ve  $\Delta H^0$  adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel gurupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.



## 6. KAYNAKLAR

- Allara, D. L. ve Nuzzo, R. G., 1985. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir*, 1, 52–66.
- Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Simoni, J. A., Airoidi, C., 2000. Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface-adsorption of divalent cations and calorimetric data. *J Colloid Interf. Sci.*, 228, 46-51.
- Atkins, P., W., 2001. *Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres*, Tokyo 1998; I. Baskı, Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., *Bilim Yayıncılık*.
- Aydoğan, F., 1993. Metil-Substitue kinolinkarboksaldehitten Schiff bazlarının sentezi. *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Ewall, J., Whitesides, G.M. ve Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1986. *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul*.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1986. *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul*.
- Bıçak, N., 1980. 1,2-Asenaftendion'un primer aminlerle doğrudan ve metal iyonları varlığındaki reaksiyonları. *Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Bilman, J. H., and Tai, K. M., 1958. Reduction of Schiff Bases, II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds. *J Org Chem.* 23, 535–539.
- Birbiçer, N., 1998. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Momplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Borgo, CA, Gushikem, Y., 2002. Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup> from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, 343-347.
- Cestari, A.R., Viera, E.F.S., Nascimento, A.J.P., Oliveira, F.J.R., Bruns, R.E., Airoidi, C., 2001. New factorial desing to evaluate chemisorption of divalent metals on aminated silicas. *J Colloid and Interfaces Sci.*, 241, 45-51.
- Ceyhan, Ö., 2001. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite. *D., Turk J Chem*, 25, 193-200, TÜBİTAK.

- Chang, X., Li, Z., Cui, Y., Zhu, X., Zang, Z., 2008. Silica gel-immobilized-vanillin derivatives as selective solid-phase extractants for determination of chromium (III) in environmental samples by ICP-OES. *Microchem J.*, 90, 71-76.
- Clark J. H., Macquarrie, D. J. and Mubofu E. B., 2000. Preparation of novel silica-supported palladium catalyst and its use in the Heck reaction. *Green Chem.*, 4, 53-55.
- Claudio Airoidi and Luiza N. H. Arakaki., 2001. Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions. *Polyhedron*, 20, 929-936.
- Cotton, F. A., and Wilkinson, G., 1988. "Advanced Inorganic Chemistry". *John Wiley-Sons*, New York, U.S.A. 725.
- De la Guardia, M. ve Morales-Rubio, A., 2003, Sample Preparation of Trace Element Analysis, *Elsevier, Netherlands*, Bölüm 35, 1115.
- Erşahin, F., 2007. 3-metil salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Etienne, Mathieu., Walcarius, A. Lain., 2003. "Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium". *Talanta*, 59, 1173-1188.
- Eyüpoğlu, V., 2007, Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Kromun Ekstraksiyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 21-22.
- Fessender, Ralph, J., Fessender, Joan., 2001. *Organik Kimya*, 6. Baskı.
- Filarowski, A., Glowiak, T., Koll, A., 1999. Strengthening of the intramolecular O....H.....N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion. *J Mol Struct*, 484, 75-89.
- Flynn, N. T., Tran, T. N. T., Cima, M. J., ve Langer, R., 2003. Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media. *Langmuir*, 19, 10909–10915.
- Gambero, A., Kubota, L. T., Gushikem, Y., Airoidi, C., Granjerio, J. M., Taga, E. M., Alcantara, E. F. C., 1997. Use of chemically modified silica with b-diketoamine groups for separation of a-lactoalbumin from bovine milk whey by affinity chromatography. *J Colloid Interf Sci.*, 185, 313-316.
- Garg, B. S., Sharma, R. K., Bhojak, N., Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*, 61:94-114.

- Gawalt, E. S., Lu, G., Bernasek, S. L., and Schwartz, J., 1999. Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, 15, 8929–8933.
- Gezici O., 2004. Hümik Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Goswami, A., Singh, A.K., 2002. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelting matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometri determination. *Analytica Chimica Acta*, 454, 229-240.
- Goswami, A., Singh, A.K., 2002. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelting matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometri determination. *Analytica Chimica Acta*, 454, 229-240.
- Göde, F., 2002. Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Gübbük, İ. H., 2006. “Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları”. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Güler, E., Sevindir, H.C., Kurbanov, S., Mirzaoğlu, R., 1998. Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) complexes of the Schiff bases derived from Delta(3)-tetrahydrobenzaldehyde and 2-methyl-Delta(3)-tetrahydrobenzaldehyde and glycine. *Synth React Inorg M*, 28 (2): 295-301.
- Gürten T., 2004. “Katı desteğe sabitlenmiş (immobilize) metal komplekslerinin sentezi ve uygulama özelliklerinin araştırılması”. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Hatay İ., 2006. Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Hatay, I., Güp, R., Ersöz, M., 2008. Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector. *J Hazard Mater*, 150, 546-553.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1–33.
- Humphrey, A. G., and Milis, N. F., 1973. Adsorption, Biochemical Engineering. *2nd ed, Academic Press*, Tokyo, 434.

- İkizler A., 1993. "Organik Kimyaya Giriş". *Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi*, 3. Baskı, Trabzon. 200-201.
- İspir E., 2005. Si İçeren Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Jain, C. K., Sharma, K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon. *Adsorption Models and Kinetics, Water Air and Soil Pollution*. 137, 1.
- Jal, P. K., Patel, S., Mishra, B. K., 2004. "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions". *Talanta*. 62, 1005-1028.
- Kasahara, I., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Taguchi, S. and Goto, K., *Bunseki Kagaku*, 1993. 42, p. 107.
- Khandar, A. A., Nejadi, K., 2000. Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldehyde Schiff base ligands. - crystal structure of Cu5PHAZOSALTN.CHCl3. *Polyhedron*, 19, 607-613.
- Kıdıman, F. B. 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 3.
- Kilislioğlu, A. ve Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 50,155.
- Koç, Z. E., 2006. Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi. *Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bil. Enst.*, Konya.
- Koll, A., Filarowski, A., Glowiak, T., 2002. "Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases". *J Mol Struct*. 615, 97-108.
- Kurşunlu, A. N., 2008. Bazı klorlu Schiff bazlarının sentezi ve immobilizasyon uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Mahmoud, Mohamed E., El-Essawi, Mohyi M., Kholeif, Sherif A., Fathalla, Eiman M. I. 2004. Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases immobilized-amine derivatives. *Anal Chim Acta.*, 525, 123-132.
- Mahmoud, Mohamed, E., Soliman, Ezzat, M., 1997. "Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III)". *Talanta*, 44, 15-22.

- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth. *J. Fluorine Chem.*, 115,41.
- Meyer, T., Prause, S., Spange, S., Friedrich, M., 2001. Selective ion pair adsorption of cobalt and copper salts on cationically produced poly(1,3-divinylimidazolid-2-one)/silica hybrid particles. *J Colloid Interf Sci.*, 236, 335-342.
- Mohan, D. ve Pittman, Jr. C. U., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762–811.
- Patai, S., 1970. The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group, London.
- Pekin, B., 1996, *Fizikokimya 2*, Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Prado G.S. Alexandre, Sales A.A. Jose, Carvalho M. Rogerio, Rubim C. Joel, Airoidi Claudio, 2004. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiazdiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. *J Non-Cryst Solids*, 333, 61-67.
- Prado, A. G. S., Airoidi, C., 2001. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Analytica Chimica Acta*, 432, 201-211.
- Prado, A. G. S. and Airoidi, C., 2000. The pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) immobilized on silica gel surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236,161-165.
- Pratt, E. F., and Kamlet, M. J., 1961. Reaction Rates by Distillation, IX The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J Org Chem* 26, 4029–4032.
- Pyell, U., Stork, G., Fresenius, J., 1992. *Anal. Chem.* 342, 342.
- Sağ, Y., Kutsal, T., 2000. Determination of the Biosorption heats of Heavy Metal Ions on Zoogloea Remigera and Rhizopus arrhizus, *Biochemical Engineering Journal*,6,145.
- Sales, J. A. A., Airoidi, C., 2003. Epoxide silylant agent etylenediamine reaction product anchored on silica gel-thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solidliquid interface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330,142-149.
- Sales, J. A. A., Faira, P.F., Prado, A. G. S., Airoidi, C., 2004, Attachment of 2-aminomethylpyrrodine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. *Polyhedron*, 23, 719-725.
- Singh, M. S. ve Singh P. K., 2003. Hexacoordinate Organosilicon (IV) Compounds with a Tetradentate Azomethine Ligand. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 2, 271–280.

- Soliman E. M., Mahmoud M. E., Ahmed S. A., 2001. Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's bases towards some heavy metal ions. *Talanta*, 54, 243-253.
- Tümer, M., Koksall, H., Sener, M, K., Serin, S., 1999. Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands. *Transit Metal Chem*, 24, 414-420.
- Ulman, A., 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films. *Boston, MA. Academic Press*.
- Ulman, A., 1996. Wetting studies of molecularly engineered surfaces. *Thin Solid Films*.(1-2)273 48-53.
- Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Wang, M., Liechti, K. M., Wang, Q., White, J. M., 2005. Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity. *Langmuir*, 21, 1848-1857.
- Weber, W. J. J., 1972. *Physicochemical Process For Water Quality Control*. Wiley, New York, Pg 199–219.
- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. *Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Yayınları*, 58s.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Şerife KAYMAZ  
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.04.1988 / KARAMAN  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 0 533 030 75 93  
e-mail : serife.kaymaz@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Balıkesir Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2010
Lise	Karaman Özel Başarı Fen Lisesi	2006

### İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2013	Karaman Merkez Ziraat Odası Şemsi Bayraktar Toprak Analiz Laboratuvarı	Kimyager