

**SİLİKA JEL YÜZEYİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ
SCHIFF BAZININ İMMOBİLİZASYONU VE
SANAYİDE KULLANILAN KROMUN
ABSORBLANMASI**

Eren KARAKUŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ekim-2014

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

**SİLİKA JEL YÜZEYİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ SCHİFF BAZININ
İMMOBİLİZASYONU VE SANAYİDE KULLANILAN KROMUN
ABSORBLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Eren KARAKUŞ**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya**

Tez DanıŐmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2014

TEZ ONAYI

Eren KARAKUŞ tarafından hazırlanan“ Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi schiff bazının immobilizasyonu ve sanayide kullanılan kromun absorblanması ” 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)

Yrd. Doç. Dr.. Oktay TALAZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Erdem UZUN
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

Tez Savunma Tarihi:.././2014

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

**12-YL-13 NO'LU, 'KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOMİSYONU'TARAFINDAN DESTEKLENMİŞTİR.**

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.

Eren KARAKUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİLİKA JEL YÜZEYİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ SCHIFF BAZININ İMMOBİLİZASYONU VE SANAYİDE KULLANILAN KROMUN ABSORBLANMASI

Eren KARAKUŞ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ekim, 2014, 60 sayfa

Bu çalışmada öncelikle silika jel yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilanın bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşturulmuştur. Hazırlanan modifiye silika jelin uç fonksiyonel grubuna 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon 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 ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan metal iyonlarının adsorban üzerine adsorpsiyon reaksiyonlarının endotermik olduğu tespit edilmiş ve ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Silika jel, Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Termodinamik.

ABSTRACT

Ms. Thesis

SILICA GEL SURFACE ACTIVATION SCHIFF BASE IMMOBILIZATION AND USED IN THE INDUSTRY TO BE ABSORBED IN CHROME

Eren KARAKUŞ

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

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

January, 2014, 60 pages

In this study, firstly monolayer was composed with modifying of 3-chloropropyl-trimethoxysilane compound to the surface of silica gel. Convenient functional group of 4-phenylacetone-4-aminobenzohydrazon 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 ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0 values of adsorption were estimated. It was determined from results handled that adsorption reactions of metal ions on adsorbent was endothermic and ΔS^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 çalışmaların 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 bu konu doğrultusunda hem çalışmaların yönlendirilmesini hem de araştırma noktasında laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen iyi niyetli ve sabırlı bir şekilde göstermiş olduğu bütün katkılarından dolayı Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu öğretim görevlisi Ali BİLGİÇ' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen başta Y. Lisans arkadaşım Şerife KAYMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan eşime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Eren KARAKUŞ

Ekim, 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Krom ve Özellikleri	3
2.1.1. Kromun çevrede ve sularda bulunan formları	4
2.1.2. Kromun Zararları Etkileri	5
2.1.3. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar	6
2.2. Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar	7
2.2.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)	7
2.2.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (self assembled monolayerlar (SAMs))	7
2.2.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler	9
2.2.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakanın, Adsorban Yüzeyine Göre Sınıflandırılması	13
2.2.4.1 Metal yüzeyler üzerine organosülfür	13
2.2.4.2 Oksit yüzeyleri üzerine organosilan	14
2.2.4.3. Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları	15
2.3 Schiff Bazları	16
2.3.1 Schiff bazlarının sentezi	17

2.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri	19
2.4. Adsorpsiyon	20
2.4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması.....	21
2.4.2. Adsorpsiyonun Özellikleri	23
2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler	24
2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi	24
2.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	28
2.5.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon	28
2.5.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon	29
2.6. Adsorpsiyonun Termodinamiği	29
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2. Kullanılan Aletler	31
3.2. Metot.....	32
3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması	32
3.2.1.1. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi	32
3.2.1.2. Silika Jel Yüzeyinin 3-kloropropil-trimetoksisilan ile Modifikasyonu	33
3.2.1.3. 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon Modifiye Edilmiş Silika Jel Yapısına İmmobilizasyonu	34
3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	35
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	36
3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	36
3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	37
3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	37
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	38

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Silika Yüzeyinin Karakterizasyonu	39
4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon.....	39
4.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	41
4.2.1. Si-CPTS-ANNN'ye Cr(VI) Metal İyonu Kompleksi.....	41
4.2.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	42
4.2.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	43
4.2.4. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	43
4.2.5. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	44
4.2.6. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	45
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	46
4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	46
4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	47
4.3.3. D-R (Dubinin –Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.3.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	50
5. SONUÇ	52
6. KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Kromun temel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2: Kromun bazı fiziksel özellikleri	3
Çizelge 2.3: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	22
Çizelge 3.1: Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler	36
Çizelge 3.2: Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler	37
Çizelge 3.3: pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler.....	37
Çizelge 3.4: Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon ait parametreler	38
Çizelge 3.5: Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler ..	38
Çizelge 4.1: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir sabitleri	47
Çizelge 4.2: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich sabitleri	48
Çizelge 4.3: Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izoterminden hesaplanan değerler	49
Çizelge 4.4: Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Kromun asidik çözeltilerde Frost diyagramı	4
Şekil 2.2: Cr(VI)'nın pH'ya karşı fonksiyonu(İyonik şiddet: 0,01 M ve Cr(VI)=1,0 mg/L)	5
Şekil.2.3: Cr(VI) veya Cr(III)'ün belirlenmesinde uygulanan teknikler	6
Şekil 2.4: Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi	8
Şekil 2.5: Altın yüzeyine kovalent bağlanma ile enzim bağlanarak oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.6: Cam yüzeyi üzerine oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi. ...	12
Şekil 2.7: Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanmış tekli tabaka yapı	12
Şekil 2.8: (3-MPTS) molekülü ile silika jel yüzeyinin modifikasyonu	14
Şekil 2.9: 3-kloropropiltrimetoksisilan molekülü ile modifiye edilmiş silika jel	15
Şekil 2.10: Asetamid fosfonik asit molekülü ile fonksiyonlandırılmış silika jel	16
Şekil 2.11: Schiff bazlarının sentezi	17
Şekil 2.12: Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları	18
Şekil 2.13: Adsorplanan ve Adsorplayan Katı	21
Şekil 2.14: Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik	25
Şekil 2.15: Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik	26
Şekil 3.1 : Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi.....	33
Şekil 3.2: Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu	34
Şekil 3.3: Si – CPTS – ANNN İmmobilizasyonu	35
Şekil 4.1: Aktif Silika Jel'e ait SEM görüntüsü.	39
Şekil 4.2: Si-CPTS-ANNN'ye ait SEM görüntüsü	40
Şekil 4.3: Si – CPTS – ANNN -Cr kompleksi	41
Şekil 4.4: Adsorban miktarının Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	42
Şekil 4.5: Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	43
Şekil 4.6: pH'm, Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları adsorpsiyonu üzerine etkisi.	44
Şekil 4.7: Konsantrasyonun Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine Etkisi.....	45
Şekil 4.8: Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi .	45
Şekil 4.9: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir İzotermi	47

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.10: Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich İzotermi	48
Şekil 4.11: Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R İzotermi	49
Şekil 4.12: Cr(VI) ve Cr(Atık)'a ait logKD – 1/T grafikleri	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
HCl	Hidrojen Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
KCl	Potasyum Klorür
C	Konsantrasyon
q	1g katının tuttuğu iyon miktarı
k	Freundlich sabiti
n	Freundlich sabiti
b	Langmuir sabiti
Q₀	Doygunluk sabiti
q_m	Maksimum kapasite
M	Molarite
g	Gram
L	Litre
m	Adsorban miktarı
C_e	Metal iyonunun denge konsantrasyonu
C₀	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
C_s	Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu
R	Evrensel gaz sabiti
k_{D-R}	D-R izotermi sabiti

T	Sıcaklık (K)
ϵ	Polanyi potansiyeli
E	Ortalama adsorpsiyon enerji
ΔS°	Entropi
ΔH°	Entalpi
ΔG°	Serbest enerji
K_D	Dağılma sabiti

Kısaltmalar

Açıklama

CPTS	3-kloropropil-trimetoksisilanın
TRI	4,4'-((1Z,8Z)-2,5,8-triazanona-1,8-diene-1,9-diyl)diphenol
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması konusu, teknolojik olarak geniş bir araştırma sahasına sahip olmasına rağmen maliyeti oldukça yüksek geri kazanım proseslerine ihtiyaç duymaktadır (Bascetin ve ark. 2003).

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 uygulanmaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla adsorban madde olarak kullanılan bileşikler arasında, suda bulunan farklı iyonları adsorplama kapasiteleri sebebiyle aktif kömür, kırmızı çamur, alümina kullanılmaktadır. 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 güncelliğini korumaktadır (Prado 2001, Sales 2003, Zolfigol, ve ark. 2002). Katı destek madde üzerine kovalent bağlanma yolu ile gelişmiş ve yüksek seçiciliğe sahip adsorban materyaller elde edilmektedir. Bu sebeple inorganik oksitler ve organik polimerler kullanılmıştır ve bu yapılar çeşitli şelatlaştırıcı gruplar kullanılarak kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir (Borgo ve Gushikem 2002, Zaporozhets ve Tsyukalo 2002, Prado ve Airoidi 2000, Goswami ve Singh 2002).

Bu önemli destek maddeleri arasında silika jel, yüksek ısı özelliği, kimyasal ve mekanik sağlamlığı ve fonksiyonel bileşikler ile kimyasal modifikasyona elverişli olması sebebiyle önemli bir avantajdır. (Santos ve ark. 2002, Viera ve ark. 1999, 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 işlemidir. Kendiliğinden toplanma, atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve bazı belli yapıların herhangi bir dış müdahale

olmaksızın kendilerini düzenli bir molekül geometrisine sahip olacak şekilde düzenlemeleri, işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada aktif hale getirilmiş silika jel yüzeyine silanlama reaktifi olan 3-kloropropil-trimetoksisilan bileşiği bağlanmış ve daha sonra bu yapının fonksiyonel uç grubundan 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği immobilize edilmiştir. Oluşturulan bu yeni yapı inferared spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edildikten sonra adsorpsiyon çalışmasında adsorban madde olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, pH, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Krom ve Özellikleri

Krom 1797 yılında Sibiry'a'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 and Pittman, 2006). Krom doğada kararlı halde bulunabilen dört izotopa sahiptir: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr ve ^{54}Cr 'dir. Bunların doğada bulunma oranları sırasıyla, 4.31%, 83.76%, 9.55% ve 2.38% şeklindedir. Ayrıca kromun ^{48}Cr , ^{49}Cr , ^{51}Cr , ^{55}Cr ve ^{56}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 2.1 ve 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. 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 ¹ 3d ⁵

Çizelge 2.2. Kromun bazı fiziksel özellikleri

Faz	Katı
Yoğunluk (25°C)	7,19 g/cm ³
Sıvının Yoğunluğu	6,3 g/cm ³
Erime Noktası	1907°C (2180 K)
Kaynama Noktası	2671°C (2944 K)
Ergime Isısı	21,0 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	339,5 kJ/mol
Molar Isı Kapasitesi (25°C)	23.35 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

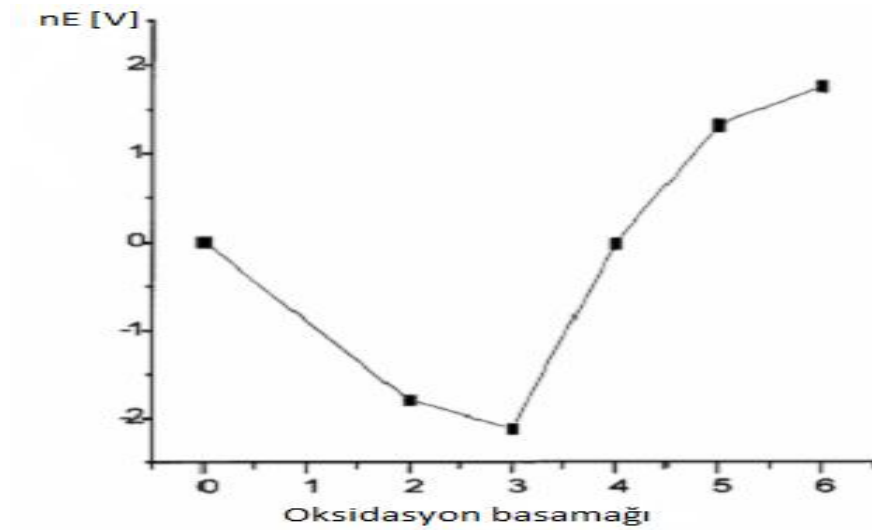
2.1.1. Kromun çevrede ve sularda bulunan formları

Krom 0 ile 6 arasında oksidasyon basamaklarına sahip birçok kimyasal formda bulunabilmektedir. Ancak doğada en kararlı olanı ve en çok bilineni +3 ve +6 değerlikli kromdur. Cr(IV) ve Cr(V), Cr(III) ve Cr(VI)'nın yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında sadece ara ürünler olarak bulunurlar.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi kromun en kararlı oksidasyon basamağı Cr(III)'tür. Cr(III)'ün daha düşük veya daha yüksek basamaklara dönüşmesi için oldukça büyük enerji gerekmektedir. Cr(III)/Cr(II) metal iyonu çiftinin standart potansiyelinin (E^0) negatif olması Cr(II)'nin Cr(III)'e kolayca yükseltgendiğini gösterir. Cr(II) türleri sadece ortamda yükseltgeyici bulunmadığı durumlarda kararlı olabilmektedir (Kotas ve Stasicka 2000).

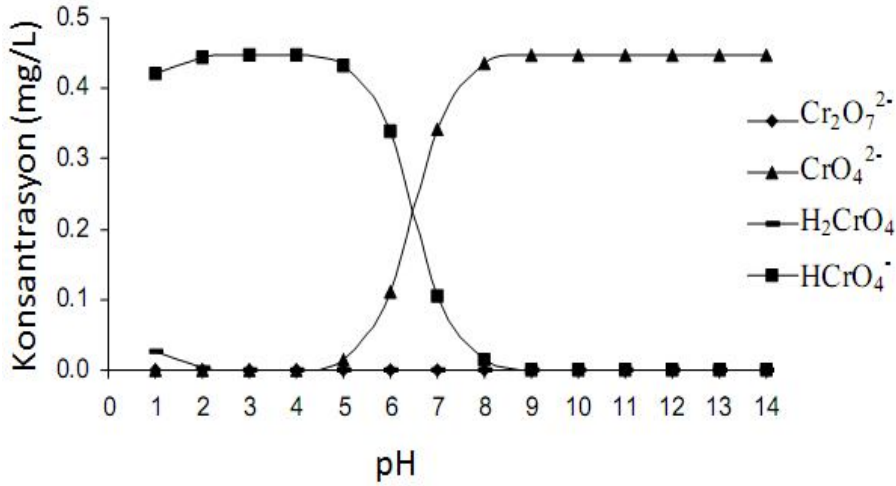
Yine Şekil 2.1'de gösterildiği gibi Cr(VI), asidik çözeltilerde oldukça yüksek indirgenme-yükseltgenme potansiyeline sahiptir. Bu da Cr(VI)'nın elektron verici maddelerin varlığında çok güçlü yükseltgen ve kararsız olduğunu gösterir.

Cr(VI), hem ortamın pH'sına hem de ortamdaki Cr konsantrasyonuna bağlı olarak CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ veya $Cr_2O_7^{2-}$ formlarında bulunabilir. Şekil 2.2'de pH'ya bağımlılığı gösterilmiştir. H_2CrO_4 güçlü bir asittir. $pH > 1$ olduğu zaman kromun protondan arındırılmış formları görülmektedir. $pH > 7$ olduğunda çözeltide sadece CrO_4^{2-} iyonları görülmektedir. pH 1 ile 6 arasında ise $HCrO_4^-$ baskındır.



Şekil 2.1. Kromun asidik çözeltilerde Frost diyagramı (Kumral, 2007)

Cr(VI) bileşikleri oldukça çözüdür ve bu yüzden çevrede oldukça hareketlidir. Fakat Cr(VI) elektron verici maddelerin varlığında kolayca Cr(III)'e indirgenir. Bu elektron vericiler organik madde veya indirgenmiş inorganik türler olabilmektedir ve hem toprakta, hem suda ve hem de atmosferde bolca bulunabilmektedirler (Kumral, 2007).



Şekil 2.2. Cr(VI)'nın pH'ya karşı fonksiyonu (İyonik şiddet: 0,01 M ve Cr(VI)=1,0 mg/L) (Kumral, 2007)

2.1.2. Kromun Zararları Etkileri

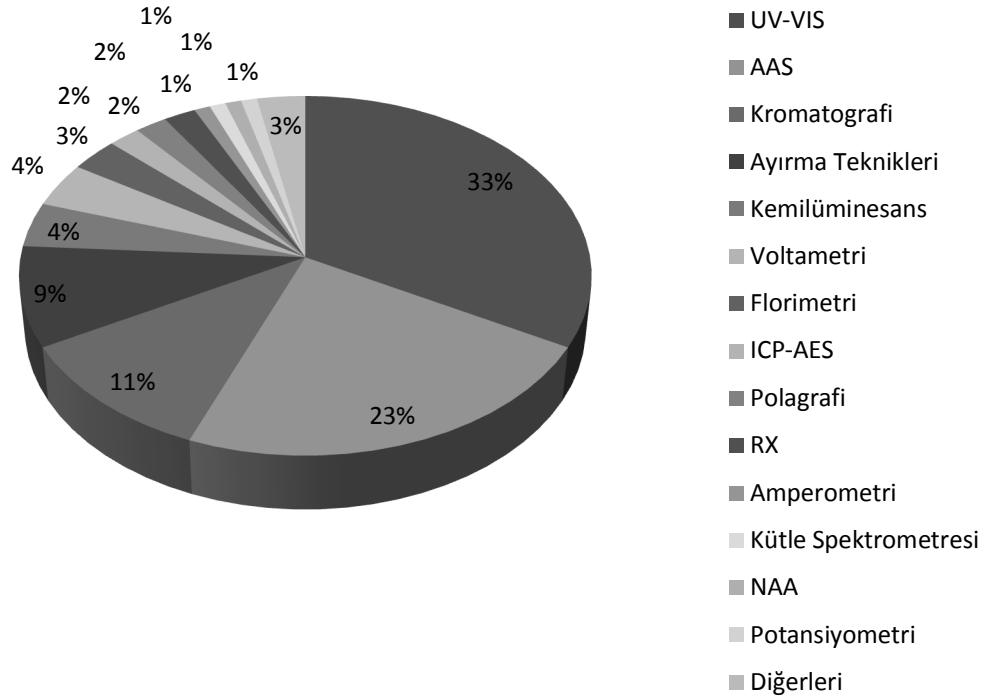
Kromun doğada en çok bulunabilen Cr(III) ve Cr(VI) formu birbirlerinden çok farklı etki gösterirler. Cr(III) canlı organizmalar için temel bir elementtir. Çalışmalarda, Cr(III) memeli canlıların normal glikoz, kolesterol ve doymuş yağ asidi metabolizmalarını devam ettirmeleri için eser miktarda da olsa 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 solunum 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).

2.1.3. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar

Cr(VI) ve/veya Cr(III)'ün belirlenmesi için uygulanan yöntemlerin hepsi Şekil 2.3'de özetlenmiştir. En sık kullanılan yöntem alevli veya fırınlı olabilen atomik spektrometre teknikleridir ve yaklaşık %23'tür. Diğer tekniklerden UV-VIS spektrometresi %33 veya kromatografi teknikleri %11 oranında kullanılmaktadır. Ayrıca iyi seçicilik, düşük belirleme limitleri ve hızlı numune analizi gibi avantajları olan ICP-OES tekniği de gerekli durumlarda kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Cr(VI) veya Cr(III)'ün belirlenmesinde uygulanan teknikler(Kumral, 2007; Marques, 2001)

2.2. Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar

2.2.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)

Atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve bazı belli yapıların herhangi bir dış müdahale olmaksızın kendilerini düzenli bir molekül geometrisine sahip olacak şekilde düzenlemeleri işlemi kendiliğinden toplanma(self assembly) olarak tarif edilmektedir. Kendiliğinden toplanma, bir destek maddesi yüzeyine nanometre boyutta moleküllerin kovalent olarak bağlanarak yeni yapı oluşturulması işlemidir.

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örneklerden bazıları aşağıda sıralanmıştır;

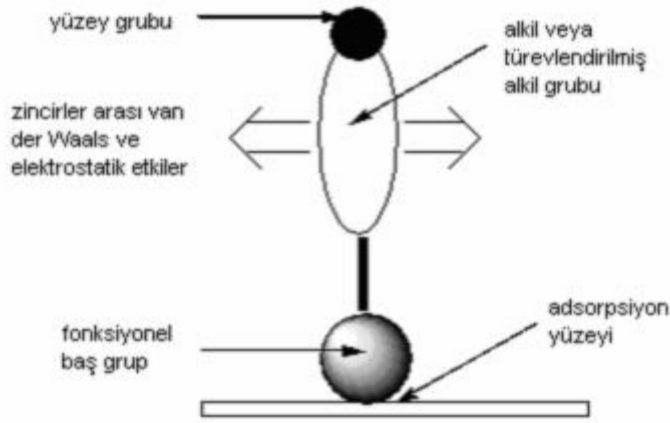
- Kristallerin büyümesi
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi
- Sıvı kristallerin oluşumu
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmaları

2.2.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (self assembled monolayerlar (SAMs))

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, organik çözücü içinde çözülmüş olan yüzey aktif maddelerin (surfaktanlar) çözeltisine katı adsorban maddenin daldırılması ile kendiliğinden meydana gelen moleküler yapılardır ve üç kısımda incelenebilir. Bu moleküler gruplar;

- Fonksiyonel başgrup
- Alkil zincirleri
- Yüzey grubu

olmak üzere isimlendirilmişlerdir (Ulman, A., 1991).



Şekil 2.4. Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi.

Şekil 2.4. üzerinde gösterilen ilk grup, yüzey üzerindeki kimyasal sorpsiyon ile çoğu egzotermik olan reaksiyonları gerçekleştiren fonksiyonel baş gruptur. Yüzey ile molekül arasındaki kuvvetli çekim sonucu, fonksiyonel baş grup ile yüzey arasında kimyasal bir bağ meydana gelir. Eğer hidroksilleşmiş yüzeyler üzerinde alkil-tri(kloro, amino) silan bileşiklerinden biri bağlı ise kovalent Si-O bağı, altın yüzeyi üzerinde alkentiol bileşiği bağlı ise Au-S bağı, AgO/Ag yüzeyi üzerine karboksilik asit bileşiği bağlı ise iyonik –CO₂⁻Ag⁺bağı, bir miktar polarlık içermekle beraber, kovalent olarak meydana gelmektedir. Adsorban yüzey ile fonksiyonel baş grup arasındaki egzotermik etkileşiminin sonucu, moleküller yüzey üzerinde kendilerine bağlanmak için uygun bir yer bulmaya çalışır ve bu moleküller çözelti ortamında diğer molekülleri de iterek yüzeye adsorbe olmasını sağlar. Moleküler seviyede kendiliğinden toplanma olayının açıklanabilmesi için, son bağlanan grupların bazı yüzey hareketlerini gerçekleştirdiğini kabul etmek gerekir. London kuvvetleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi çekim güçleri, birbirine yeteri kadar yakın olan moleküllerin kendiliğinden bir araya gelerek köprü kurmaları neticesinde yüzeye uniform yapıda bağlanmasını sağlar (Gooding ve ark., 1997).

Tekli tabakalar üzerinde bulunan ikinci moleküler kısım alkil zincirleridir. Amphifilik hidrokarbon moleküllerinin kendiliğinden toplanması olayını sadece alkil zincirleri arasındaki etkileşim ile açıklamak mümkün olmayacağı için kimyasal sorpsiyon etkisi de düşünülmelidir. Bu gruba bağlı olan bir sonraki grup tekli tabakanın yüzeyini oluşturur. Basit alkil zincirlerinin (C_nH_{2n+1}) oluşumunda en etkili kuvvet Van der Waals etkileşimleridir. Diğer taraftan, bazı durumlarda, alkil zincirlerine polar bir grup

bağlanırsa, Van der Waals çekimlerinden daha önemli bir etki olan elektrostatik çekimler oluşmaktadır.

Tekli tabakaların üçüncü moleküler kısmı, uç kısımda yer alan ve fonksiyonelliği olan gruptur. Bu yüzey gruplarının oda sıcaklığında düzenli yapıda olmadığı, metil uçlu tekli tabaka yapılarında helyum kırınımı ve FTIR çalışmaları ile hidrosil uçlu yapılarda ise yüzey karakterizasyon çalışmaları ile açığa çıkarılmıştır (Ulman, A., 1991).

Katı destek maddelerden oluşmuş adsorban yüzeyler üzerine nanometre kalınlığında düzenli bir yapıya sahip organik filmlerin oluşturulması konusunda çalışmalar giderek yaygınlaşmıştır. Fonksiyonlu yüzeylere sahip tekli tabakalar (kendiliğinden oluşan tekli tabakalar), silan, -NH₂, -COOH, -SH gibi fonksiyonel grup bulunduran bileşiklerin Au, Cu, Ag, Pt, Hg, GaAs, cam, SiO₂ gibi destek yüzeyler üzerine immobilizasyonu ile oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu fonksiyonel yüzeyler, optik, manyetik, elektronik ve yüzey özelliklerinden faydalanılarak kataliz, yenilenebilir güç kaynakları, kimyasal sensörler, korozyon önleyici kaplamalar, nanoelektronik cihazların üretimi ve nanoteknoloji gibi çok geniş bir alanda kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca tekli tabakalar, günümüzde yaygın olarak toksik metallerin seçimli adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır. Bunun için destek madde yüzeyinin seçicilik özellikleri çeşitli organik moleküller ile modifiye edilerek arttırılabilmektedir (Chaki ve ark., 2001).

2.2.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler

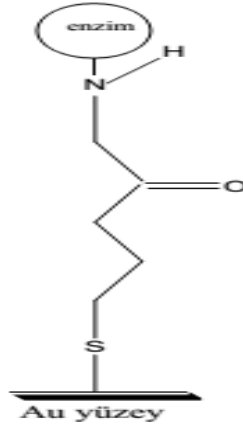
Farklı yüzeyler üzerinde moleküler yapıda tekli tabaka oluşturma çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. İnce film oluşturmak için destek madde olarak, cam, quartz, alüminyum, krom, kalay gibi metallerin oksit formları ve (Al₂O₃/Al gibi) hidrofilik yüzeyler kullanılmıştır. Bunların yanında günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılan destek maddelerden biri de silika jeldir.

Adsorban yüzeylerinin kullanımdan önce çok dikkatli bir şekilde temizlenmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu işlem hem yüzeydeki kirlilikleri uzaklaştırmaya hem de yüzeyi hidrofilik hale getirmeye yardımcı olmaktadır. Cam veya silika jel gibi -Si içeren destek maddelerinin yüzeyleri genellikle 1 saat 120 °C de 4:1 oranında derişik H₂SO₄ ve H₂O₂

karışımı ile (pirana çözeltisi) muamele edilerek temizlenmektedir (Kim ve ark., 1999; Flink ve ark., 2001; Li ve ark., 2004).

Bunun yanında 4 M NaOH ile veya derişik HCl ile bu yüzeylerin muamelesi sonucunda temizlenmiş yüzeyler elde edilebilmektedir (Blount ve ark., 1980). Temizlenmiş silikon destek maddesini saf su içinde bekletilerek saklanması halinde temizlendikten 48 saat sonra bile hala hidrofilikliğini büyük oranda koruduğu belirtilmiştir. Silisyum dioksit (SiO_2) yüzeylerin pirana çözeltisi ile muamele edilmesi ile oluşan Si-OH gruplarının konsantrasyonunun, alkil zincirlerinin konsantrasyonuna eşit olduğu bulunmuştur (Ulman, 1996).

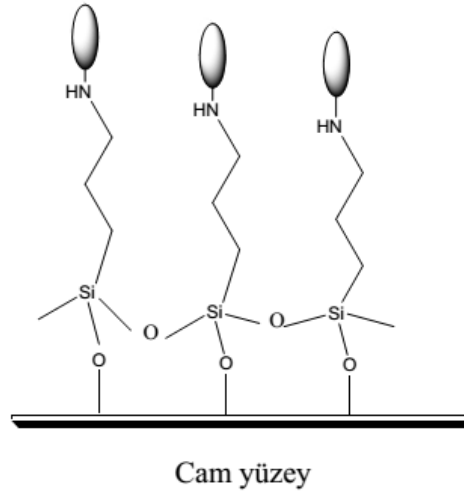
Altın yüzeyler spektroskopi çalışmaları için uygun bir destek maddesi oluşturmaktadır. Temizlenmiş altın yüzeyleri kolaylıkla kirlenebilir, bunun sonucunda oluşan filmler homojen olmayan değişken özellikli yüzeyler içerir. CVD (Chemical Vapour Deposition) prosesi ile cam yüzeyler üzerine altın moleküllerinin tekli tabaka oluşturma çalışmaları için, buharlaştırılmış altın molekülleri cam gibi katı bir destek yüzey üzerine yoğunlaştırılır. Daha sonra temizleme prosedürü olarak, su veya etanol ile bu maddeler muamele edilebilir. Eğer daha fazla temiz bir yüzey gerekli ise altın yüzeylerinin çok kısa bir süre pirana veya diğer temizleyici çözeltiler ile muamele edilebileceği belirtilmiştir. Ancak bu işlem yüzeylerin kalınlığını değiştirip uniform yapıyı bozabileceği için çok dikkatli uygulanması gerekmektedir (Berchmans ve ark., 2000). Au tekli tabaka yapıları bu şekilde temizlemenin yanında, CCl_3CH_3 ile 30 dakika muamele ederek veya argon plazması ile kısa sürede (3-5 dakika) temizlenebilir. Fakat her iki temizleme prosedürü de organik kirlilikleri yüzeyden temizlemesine rağmen hidrofilik yüzeyler oluşmasını sağlamazlar. Altın yüzeyi üzerine tekli tabaka oluşturma çalışmaları yapılmış (Gooding ve Hibbert, 1997), ve sonucunda kovalent bağlanma ile adsorban yüzeye glikoz oksidaz bileşiği bağlanarak enzim elektrodu oluşturulmuştur.



Şekil.2.5.Altın yüzeyine kovalent bağlanma ile enzim bağlanarak oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

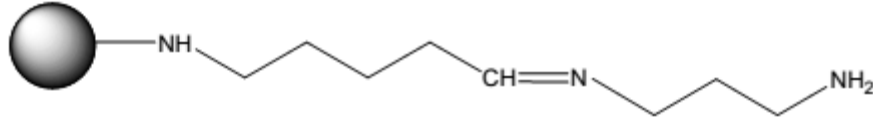
Gümüş, (Ag/Si) yüzeyleri adsorban madde olarak kullanılırken, buharlaştırıcıdan alınır alınmaz hemen kullanılmasının gerektiği, bekletildiği takdirde CCl_3CH_3 veya argon plazması ile yüzey temizlenmesine ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir (Smith ve ark., 1984). Galyum arsenit (GaAs), % 35-37 lik HCl çözeltisi ile 5 dakika ultrasonik banyoda bekleterek ya da pirana çözeltisi veya brom-metanol ile muamele edilerek temizlenebileceği ve hidrofilik hale getirilebileceği vurgulanmıştır (Abdelghani ve Jacquin, 2000; Ye ve ark., 2003).

Cam yüzeyler ise, derişik H_2SO_4 ve %30 H_2O_2 (4:1) karışımında, $120^\circ C$ de muamele edilerek temizlendiği ve aktive edildiği belirtilmiştir. Yüzeyin daha sonra sırası ile su, etanol ve aseton ile yıkandığı ve azot atmosferi altında kurutulduğu ifade edilmiştir. Flink ve ark., (2001), çalışmalarında pirana çözeltisi kullanarak aktive ettikleri cam yüzeyine silanlama vasıtası olarak 3-aminopropiltrimetoksi silan bileşimini bağladıktan sonra boyar madde özelliği taşıyan çeşitli organik moleküller ile fonksiyonelleştirme özelliğini incelemişlerdir. Daha sonra bu yapıyı floresans mikroskobu kullanarak karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.6. Cam yüzeyi üzerine oluşan tekli tabaka yapının şematik gösterimi.

Ayrıca destek maddesi olarak cam yüzey yerine cam kürecikler de adsorban madde olarak kullanılmıştır. Aşağıda adsorban yüzey olarak cam kürecik kullanılarak hazırlanmış tekli tabaka yapıya bir örnek verilmiştir;



Şekil 2. 7. Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanmış tekli tabaka yapı (Liu ve ark., 2002).

Atomik olarak düzgün yüzeyli tekli tabakalar hazırlamak için, aktive edilmiş mika da oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2002). Al_2O_3 yüzeyler de tekli tabaka hazırlama çalışmaları için kullanıldığı görülmüştür (Wang ve ark., 2004).

Tekli tabaka oluşumu için, organik amphifilik yapıların saflığı çok önemlidir. Amphifilikler içinde herhangi bir kirlilik bulunduğu zaman, bu safsızlık çözünse bile yapı içinde bir miktar kalacaktır. Elde edilen tekli tabaka da bu oranda saf olmayacaktır. Oluşan moleküler tekli tabaka yapının saflığını tayin etmek için ne elementel analiz ne de proton NMR gibi spektroskopik yöntemler yeterli değildir.

Bunu anlamamanın tek yolu buharlaşabilen moleküller için gaz kromatografisi (GC), polimer ve kompleks moleküller için yüksek basınçta sıvıkromatografisi (HPLC) metotlarıdır.

Adsorban yüzeyi için sağlanması gereken aynı temizlik kriterleri deney ortamında kullanılan organik çözücüler, inorganik asitler, bazlar, ilave edilen tuzlar, saf su ve son

olarak kullanılan tüm cam malzemeler için de geçerlidir. Ancak, organik çözücüleri saflaştırmak için destilasyon metodu önerilmemektedir, çünkü laboratuarda gereken küçük bir miktar organik madde için büyük hacimde madde harcanmaktadır. Yüksek saflıkta çözücü elde etmenin en iyi yolu kuru bazik alümina kolonundan çözücüyü geçirmektir. Bazen tek bir uygulama yetersiz kalabilir ve elde edilen yarı saf çözücü aynı maddeleri kullanarak yeni hazırlanmış kolondan tekrar geçirilir. Daha sonra çözücü koyu renkli şişede, azot atmosferinde ve +4°C de saklanmalıdır (Ulman, A.,1991). Kendiliğinden oluşan tekli tabakaları sentezlemek için kullanılan katı destek maddeleri ve bu yüzeylere immobilize olan organik moleküllerin değiştirilmesi ile farklı amaçlara uygun ve değişik kullanım alanlarına sahip yapılar elde edilebileceği belirtilmektedir.

2.2.4 Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakanın, Adsorban Yüzeyine Göre Sınıflandırılması

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka yapılar, adsorban yüzey ve bu yüzeye bağlı fonksiyonel grup ilişkisi temel alınarak sınıflandırılmıştır (Ulman, 1996).

Bu yapıları aşağıdaki gibi kategorize etmek mümkündür:

- (a) Metal yüzeyler üzerine organosülfür
- (b) Oksit yüzeyler üzerine organosilan
- (c) Oksit yüzeyler üzerine organooksiasitler.

2.2.4.1 Metal yüzeyler üzerine organosülfür

Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metal yüzeyleri üzerine organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Sülfür bileşikleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için tekli tabaka olarak geniş bir alanda uygulanmaktadır (Bain ve ark., 1989). Bu uygulamalar arasında en çok araştırılan ve yer bulan proses Au üzerine alkantiol tekli tabakalarının hazırlanmasıdır. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri, Au üzerine alkantiollerin mükemmel bir şekilde tek tabaka oluşturması, iyi karakterize edilmesi, vakum altında buharlaştırılarak (CVD

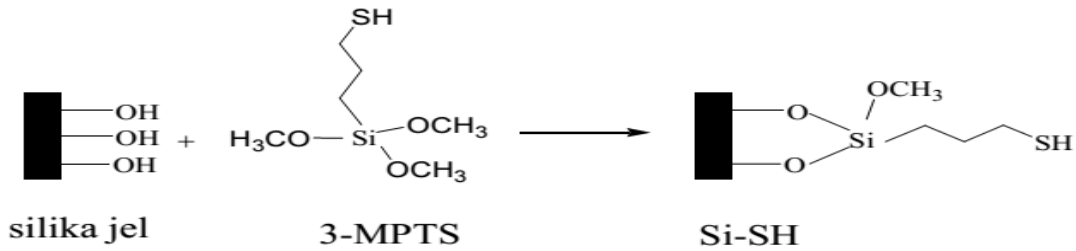
prosesi ile) Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama kolaylığıdır.

Alkantiol tekli tabakaları etanol çözeltisi ortamında μM 'dan mM ' a değişen tiol konsantrasyonları ile kolaylıkla tekli tabaka oluşturulabilmektedir. Au yüzeyine tiol fonksiyonel baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ oluşması ile olmaktadır. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı yapıda kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğu belirtilmiştir. Tiol molekülleri çözelti ortamında kendiliğinden tekli tabaka oluşturarak, çözeltilerden altın yüzeyine kolaylıkla adsorbe olurlar. Oluşan tekli tabaka yapı yüzeyden dışarıya uzanan bir fonksiyonel gruba sahiptir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip tiol molekülleri kullanılarak oldukça farklı yapıda yüzey fonksiyonelliği elde edilebilir. Bu yüzden genellikle tekli tabaka oluşumundan sonra belli kimyasal reaksiyonlar ile fonksiyonel uç grupların modifiye edilebileceği belirtilmiştir.

Bazı fonksiyonelleştirici gruplar;

$-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{C}=\text{O})=\text{CH}_3$, $-\text{OSO}_3\text{H}$

şeklinde verilmektedir. Vieira ve ark., (1999), çalışmalarında metal iyonlarının adsorpsiyonu işleminde kullanacakları modifiye silika jel sentezlemişlerdir. Bu çalışmada aktif hale getirdikleri silika jel yüzeyine organosülfür molekülü olarak kullandıkları 3-(trimetoksilyl)propan-1-tiol (3-MPTS) bileşiğini immobilize etmişlerdir. Reaksiyon işlemi aşağıda gösterilmiştir;



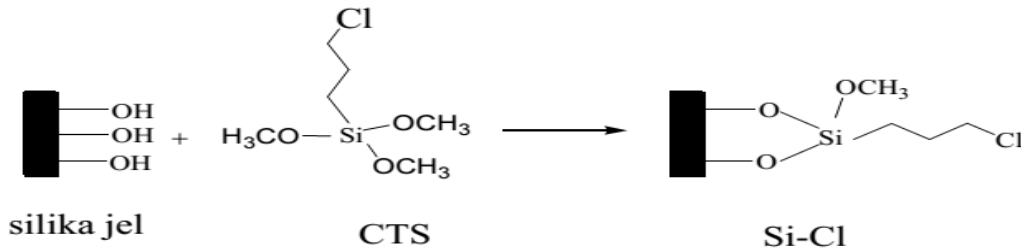
Şekil 2.8. (3-MPTS) molekülü ile silika jel yüzeyinin modifikasyonu (Vieira ve ark., 1999).

2.2.4.2. Oksit yüzeyleri üzerine organosilan

Adsorban yüzeyine bağlı olarak, kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, organosilan moleküllerinin oksit yüzeyleri üzerine bağlanması ile oluşturulmuştur.

Bu bileşiklerin adsorban yüzeye bağlanabilmesi için yani yüzeyin fonksiyonellendirilebilmesi için öncelikle destek madde yüzeyinin hidrofilik hale getirilmesinin gerektiği belirtilmiştir. Daha sonra bu yüzeye organosilan bileşiği kemisorpsiyon metodu ile tekli tabaka oluşturulmuştur.

Hidroksillenen oksit yüzeyleri, kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılmıştır. Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltri-klorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, Al_2O_3 , silika jel oksitleri içeren yüzeylerin üzerine oluşturulmaktadır. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Yüzey üzerinde kimyasal sorpsiyon gerçekleştirmek için bulunan hidroksil yerleri bittikten sonra film oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon reaksiyonları ile ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanma yolu ile yüzeyde toplanır. Oksit yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemlerinin sulu ortamlarda kararsız olduğu vurgulanmıştır (Ulman, 1996). Sales ve ark. (2004) çalışmalarında organosilan molekülü olarak kullandıkları 3-kloropropiltrimetoksi silan molekülünü aktif silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. Aşağıda bu işleme ait reaksiyon görülmektedir;



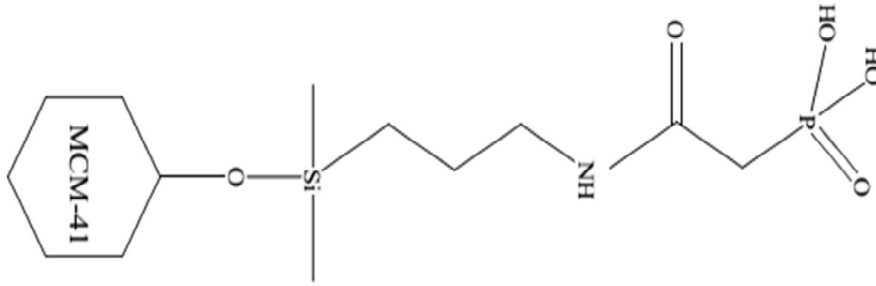
Şekil 2.9. 3-kloropropiltrimetoksisilan molekülü ile modifiye edilmiş silika jel (Sales ve ark., 2004).

2.2.4.3. Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları

Organooksiasit moleküllerinin kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşturması ile ilgili pek çok örnek bulunmaktadır. Genellikle karboksilik asit ve fosfonik asit molekülleri, organooksiasit bileşiği olarak kullanılmaktadır. Oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerin oluşumu bir asit baz reaksiyonu ile başlar, reaksiyon sonucunda yüzey tuzu oluşmaktadır. Çünkü fosfonik asitler alkali ve geçiş metalleri için

güçlü ligand özellikleri gösterir. Fosfonik asit kullanılarak oluşturulan kendiliğinden toplanan tekli tabakalar yüksek yüzey alanlı Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve SiO_2 substratlar üzerinde oluşturulmaktadır. Yantasee ve ark., (2004) çalışmalarında geniş yüzey alanına sahip hegzagonal gözenekli silika (MCM-41) yüzeyine karbamol fosfonik asit (asetamid fosfonik asit) molekülünü self assembly yani kendiliğinden toplanma metoduna göre immobilize etmişlerdir.

Aşağıda immobilize olmuş silika görülmektedir:



Şekil 2.10. Asetamid fosfonik asit molekülü ile fonksiyonlandırılmış silika jel (Yantasee ve ark., 2004).

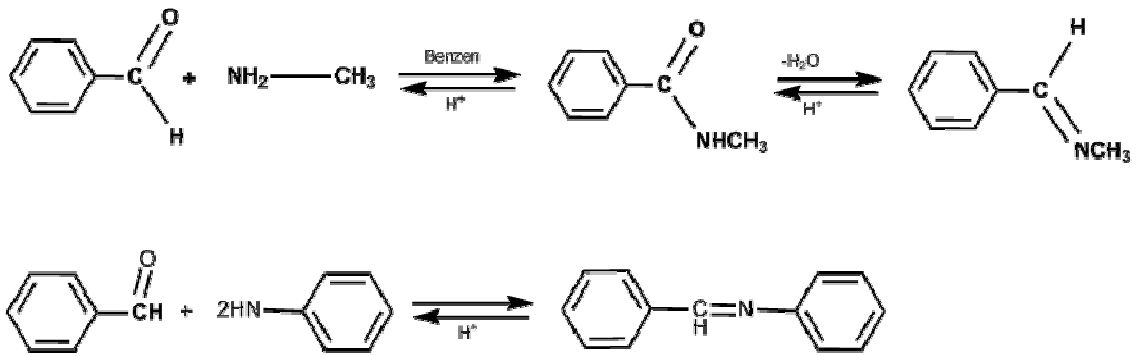
2.3 Schiff Bazları

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. Aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilmiş Schiff bazları bulunmaktadır (Selvakumar ve ark., 2007). Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R¹ alkil veya aril süstitüentleridirler. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya

Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır. Schiff bazlarının ve 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 (İspir, 2005).

2.3.1 Schiff bazlarının sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve amino alkollere asetofenon veya benzaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil 2.11.).

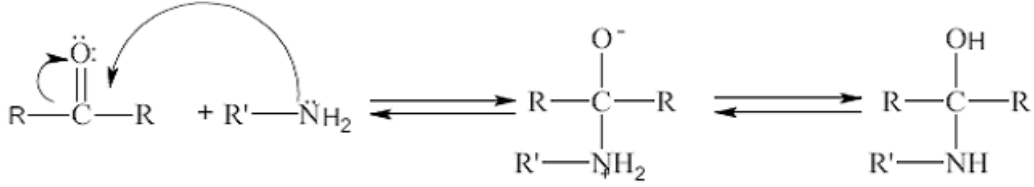


Şekil 2.11 Schiff bazlarının sentezi

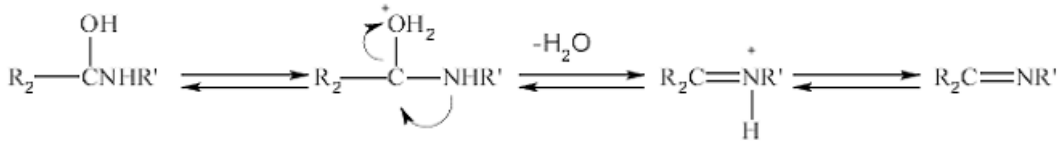
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşumunun mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta,

primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

1.Basamak: katılma



2.Basamak: ayrılma



Şekil 2.12 Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yan asetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH gelmiştir. İminler oksijen yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α - Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondensasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta oluşmuş iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına dönüşebilirler. Tersiyer alkil guruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar. α - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda

imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonla teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin kondensasyon yapılabilir.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına asidin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondensasyon, hidroliz ve aldol kondensasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH' dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondensasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübtütientler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı oluşturabilirler. Azometinler anti izomerleri halinde oluşurlar. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar.

2.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapıları oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mohamed ve

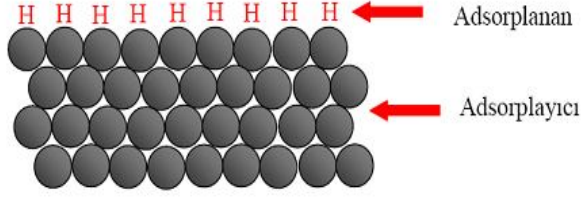
ark., 2004). Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekküllü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca ligadların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve ark.,1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (İspir.,2005).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1973 yılında Scheele ile 1977 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 adsorptayan, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorptanan denir.

Adsorpsiyonda adsorptanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Herhangi bir fazda bulunan atom veya moleküller, diğer fazdaki atom veya moleküller arasında homojen şekilde yer değiştirmesine absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyorsa buna da sorpsiyon denir.



Şekil 2.13. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı

Şekil 2.13’de 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., 1986).

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 işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işlemi de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

Adsorblayan madde yüzeyi ile adsorblanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen 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 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. 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, sıfıra 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, çözeltideki 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.

2.4.2. 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, çözeltideki konsantrasyonu ile 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.

2.4.3. 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: Adsorbentın 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.

2.4.4. 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 (Ce) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en bilinen modelleridir (Ünlü 2004).

Freundlich İzotermi

Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

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

Burada

q: 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarını,

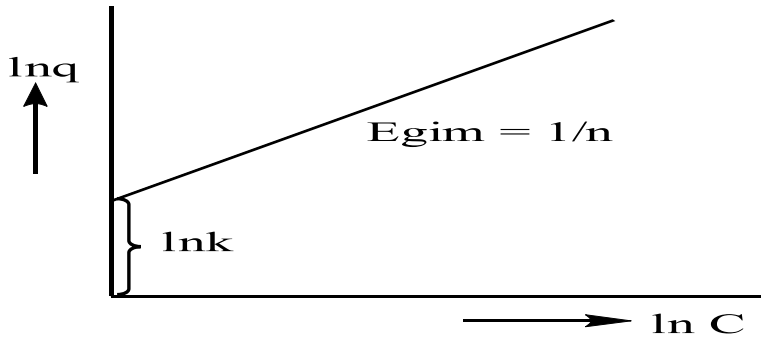
C: adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonunu,

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 2.14. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.

Langmuir 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.

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

q_e : Dengede, 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)

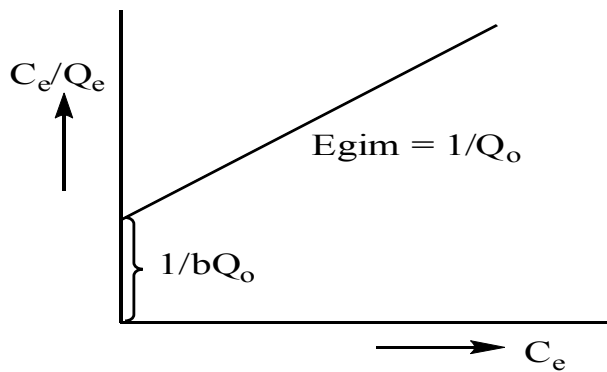
Q_0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doyunluk sabiti (mmol/g)

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

C_e / q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/ Q_0b$, 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 denklemini aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

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



Şekil 2.15. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterminin

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 izoterminin, 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 N.,2004).

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

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.4)$$

denkleminin ile tanımlanır. Bu denkleminde;

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

q: adsorbanın birim ağırlığına tutulan metal iyonu miktarı (mmol İyon/g Adsorban)

qm: adsorbanın maksimum kapasitesi (mol İyon/g Adsorban)

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izoterminin 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),

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (2.5)$$

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

2.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

2.5.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltide 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 çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

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

2.5.2. 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).

2.6. Adsorpsiyonun Termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişim (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Ünlü, 2004).

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

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

Burada;

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = $8.314 \cdot 10^{-3}$ 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 çözelti konsantrasyonudur (mol/L)

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

V = Çözelti hacmi (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 ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

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

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-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Ahmed Nuri Kurşunlu'dan temin edilmiştir.
- Metanol (Merck), %99 Etanol (Merck)
- Dietileter %99 (Yıkama çözeltisi) (Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- KCl (potasyum klorür) (Sigma)
- $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ metal iyonu
- Cr (Atık) Konya Organize Sanayisinde oto parçası imalat fabrikasından alınmıştır
- 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.

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu (JSM-5600)

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

Analitik Terazî: Analitik Terazî 0,0000 hassasiyette sahip Metler Toledo JB1603-C/FACT marka hassas terazidir.

Manyetik Karıştırıcı: Deneylerde 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.

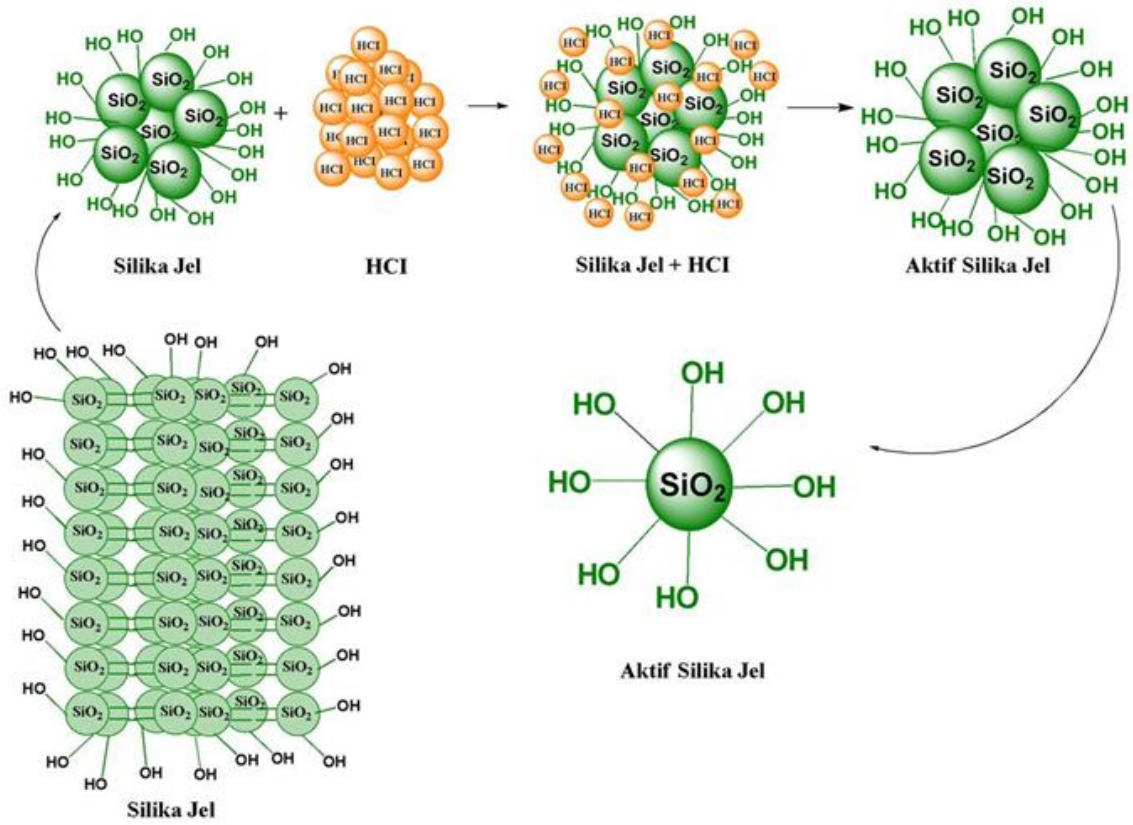
Karıştırıcı: Shaker (Karıştırıcı) (Heidolph Unimax 2010) ile karıştırma işlemi yapıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması

3.2.1.1. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

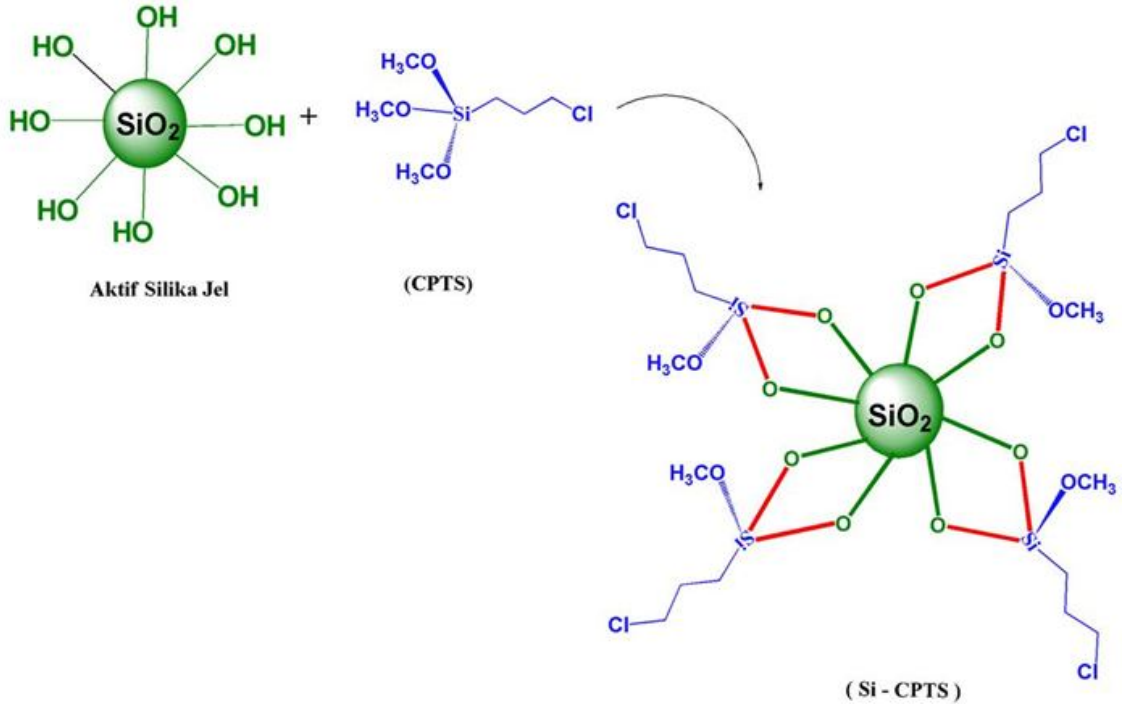
Ticari silika jelden 10 gram alınarak bir balona aktarıldı ve üzerine 100 mL HCl ilave edildi. Elde edilen karışım geri soğutucu altında 72 saat boyunca 100 ° C de karıştırıldı. Daha sonra karışım vakumda süzöldü ve HCl tamamen uzaklaşmaya kadar bol su ile yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir vakumlu etüvde 24 saat boyunca 170 ° C' de bekletilerek aktif hale getirildi. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılması veya her deneme yapılmadan önce kurutulması gerektiği için denemeler yapılırken aktif silika jel kurutulup kullanılmıştır (Garg ve ark. 1999). Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi

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

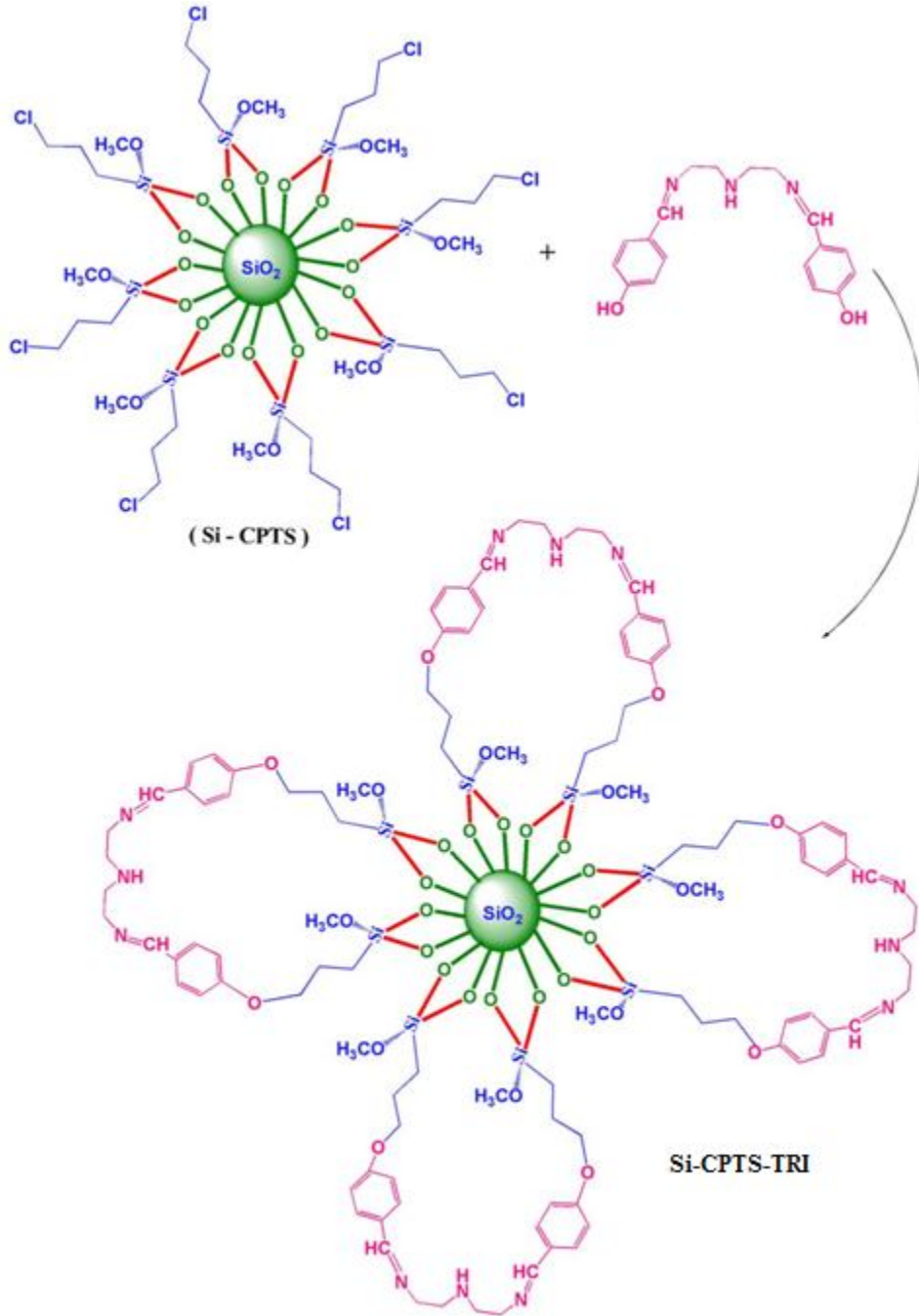
Aktif silika jel den 10 g alınarak 100 mL kuru toluen içeren balona ilave edildi. Bu karışımın üzerine 15 mL 3-kloropropil-trimetoksisilan (CPTS) eklendi ve 110 °C de 96 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiş 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) ve Şekil 3.2 de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Silika jel yüzeyine 3- kloropropil-trimetoksisilan modifikasyonu

3.2.1.3. 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon 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-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon 0,5 gramı ilave edildi ve $110\text{ }^\circ\text{C}$ de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı. 96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakumda süzüldü. Elde edilen ürün 50 ml toluen ve 50 ml etilalkolle iyice yıkandı. Daha sonra $60\text{ }^\circ\text{C}$ altında vakumlu etüvde kurtulup desikatörde saklandı. Si – CPTS – TRI İmmobilizasyonu Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Si – CPTS – TRI İmmobilizasyonu

3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cr(VI) iyonunun çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve Cr(VI) iyonu içeren sanayi atık suyu kullanılmıştır. Kullanılan Cr(VI) stok çözeltisi derişimi 1.10^{-3} M olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda

çözöldükten sonra 1 mL derişik HNO₃ (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılmaya kadar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir. Ortamın pH'sını 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) ve Cr(Atık) metal iyonu çözeltileri, adsorban miktarı değişen çözeltilerle muamele edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu, pH ve etkileşim süresi sabit tutulmuştur. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler Çizelge 3.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. 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; 0.025; 0,075 0.015; 0.05	24 Saat
Cr (Atık)	Cr (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 10'ar mL Cr(VI) ile 10'ar mL Cr(atık) çözeltileri ilave edilmiştir. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler Çizelge 3.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal İyonu	Ana Çöz.Kon.(M)	Ana Çöz. pH	Adsorban Miktarı(g)	Etkileşme Süresi(Dakika)
Cr(VI)	1.10^{-4}	5.0	0.01	30; 60; 90; 120; 150; 180
Cr (Atık)	Cr (atık)			

3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak bu işlemde sadece çözelti pH'ları değiştirilmiştir. Metal çözeltisinin pH'sı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH metre ile ayarlanmıştır ve Şekil 3.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal İyonu	Ana Çöz.Kon.(M)	Ana Çöz. pH	Adsorban Miktarı(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)	Cr (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. Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler Şekil 3.4 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

Metal İyonu	Ana Çöz.Kon.(M)	Ana Çöz. pH	Adsorban Miktarı(g)	Etkileşme Süresi(Dakika)
Cr(VI)	8; 12; 20; 40	5.0	0.01	120
Cr (Atık)	Cr (atık)			

3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklık deneyleri için 1.10^{-4} M konsantrasyondaki 10 ar mL Cr(VI) ile 10 ar mL 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. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler Çizelge 3.5 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler

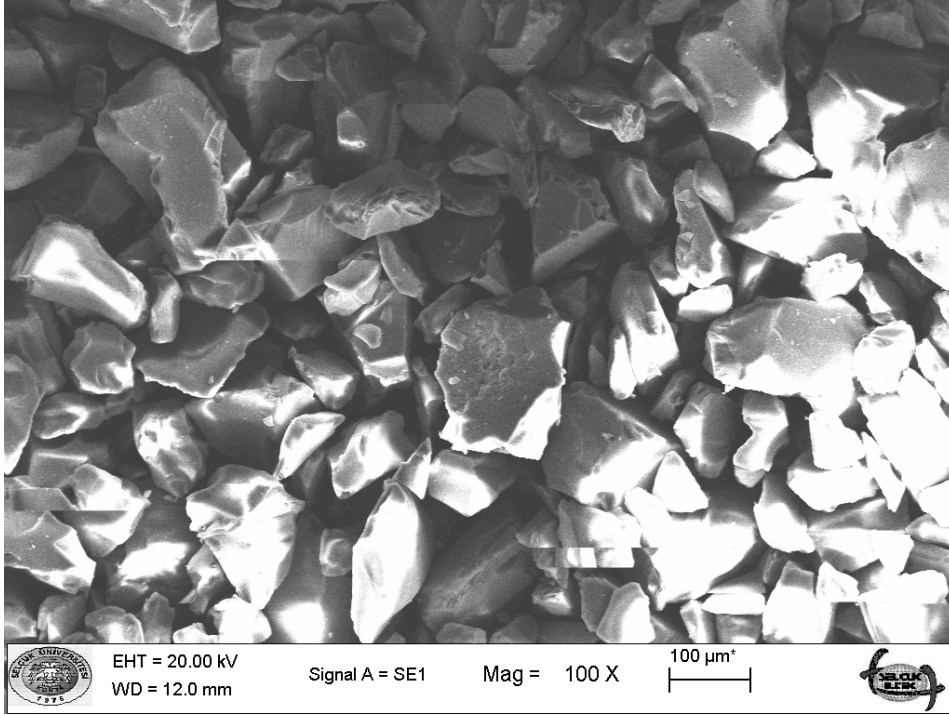
Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)	Sıcaklık (°C)
Cr(VI)	1.10^{-4}	5.0	0.05	120	20; 30; 40; 50
Cr (Atık)	Cr (atık)				

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

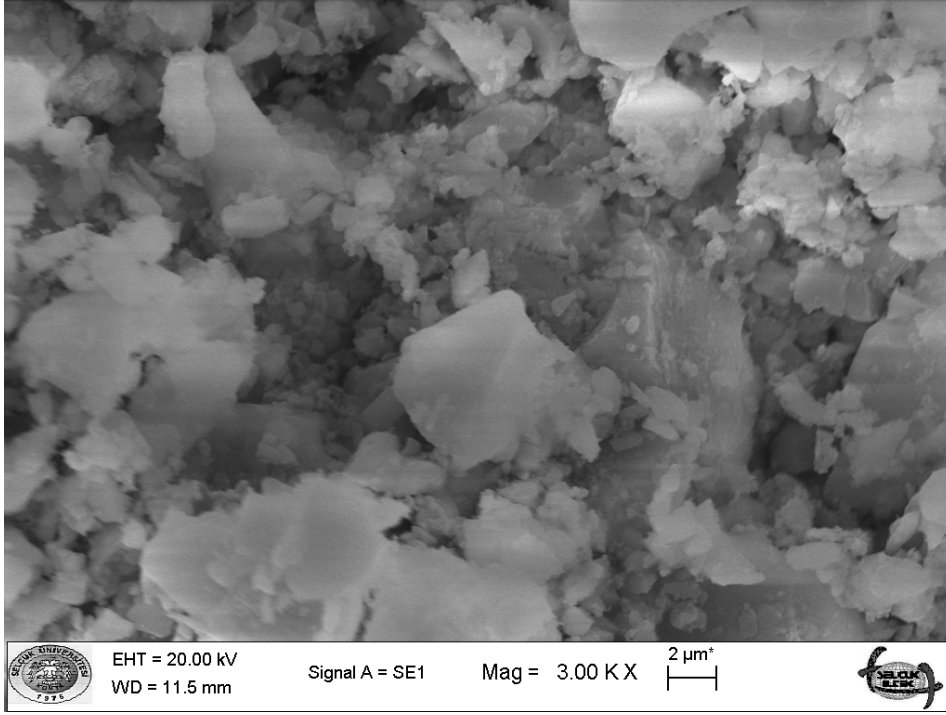
4.1. Silika Yüzeyinin Karakterizasyonu

4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon

Çalışmamızda modifiye olmuş silika jel yüzeylerinin SEM ölçümü alınmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler literatürler ile karşılaştırılmış ve silika jel yüzeyindeki değişimler açıklanmıştır. Şekil 4.1 de aktif silikajele, Şekil 4.2 de modifiye olmuş (Si-CPTS-TRI) silika jele ait SEM görüntüleri verilmiştir;



Şekil 4.1. Aktif Silika Jel'e ait SEM görüntüsü.



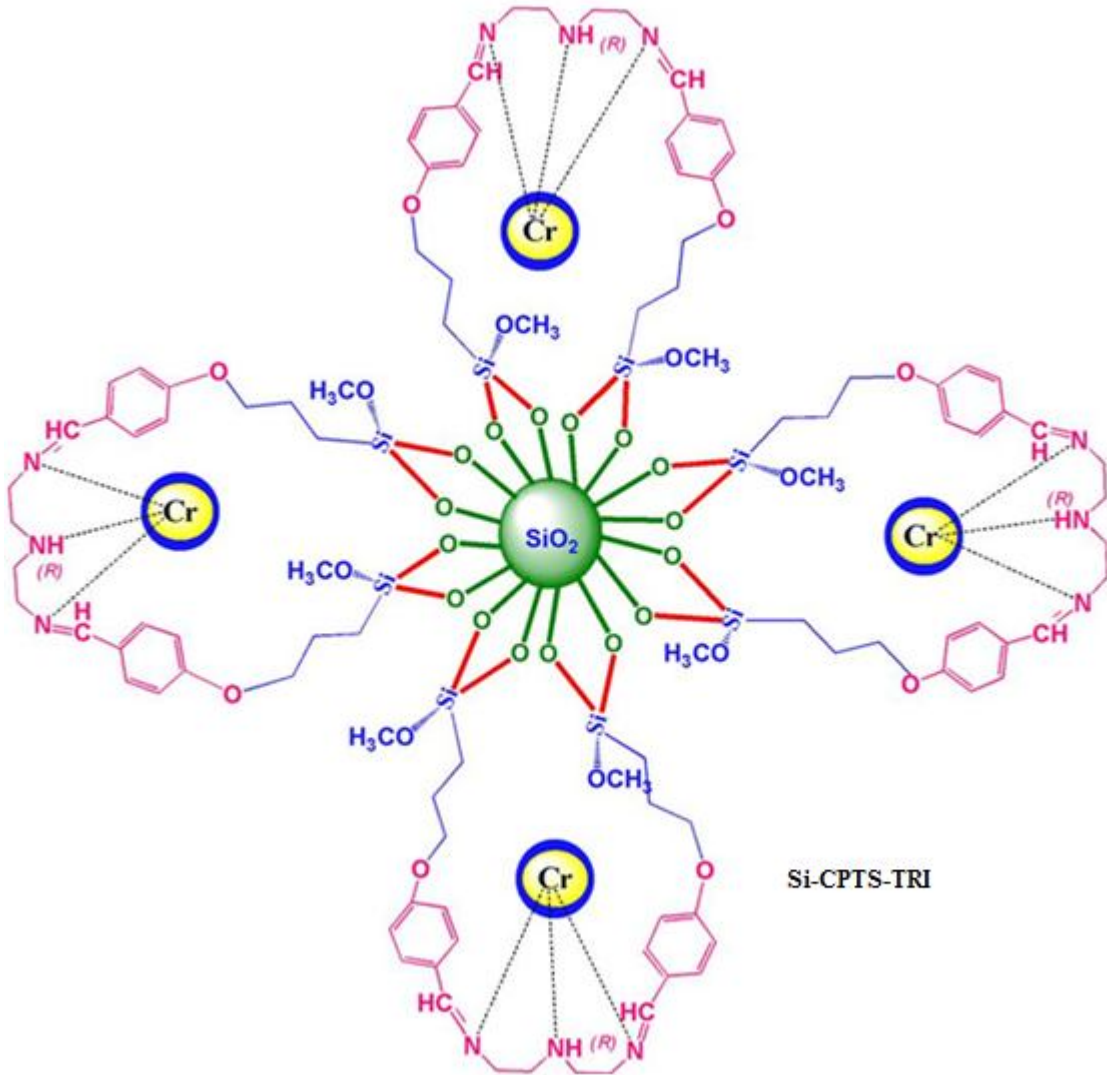
Şekil 4.2. Modifiye olmuş (Si-CPTS-TRI) Silika Jele ait SEM görüntüsü.

Xi ve ark., (2005), çalışmalarında trypsin molekülünü immobilize ettikleri silika jelin çeşitli ortamlarda dayanıklılıklarını test ettiler. Bunun sonucunda sentezledikleri yapının termal sağlamlığını, pH ya karşı direncini buldular. Bu immobilize yapının karakterizasyonu için SEM kullanarak incelediler ve herhangi bir modifikasyona uğramamış silikanın pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu buna karşı immobilize silikanın daha düzensiz ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu belirttiler. Yüzey genişlemesinin sebebinin ise, immobilizasyona gerekli olan uygun boşlukların varlığı olabileceğini belirttiler. Xi ve Wu, (2006), çalışmalarında silika jel yüzeyine çitozan molekülünü bağladılar ve polietilenglikol (PEG) molekülünü bu yüzeye immobilize ettiler. Çitozan kaplama işleminin immobilizasyona etkisini ve gözenekli yüzeylerin oluşma oranını SEM ile karakterize ettiler. Mikroskop görüntülerinde PEG immobilize olmamış silikanın makro gözenekli yapılar içermediğini oysa PEG immobilize edilmiş silika yüzeyinin yapısının tamamen değiştiğini ve daha engebeli pürüzsüz olmayan ve iri parçacıklı olduğunu belirttiler.

Yapılan çalışmalara paralel olarak bizim çalışmalarımızda elde edilen SEM görüntülerinde de silika jel yapısı tamamen değişmiş, iri taneli parçalar oluşmuş ve yüzey daha pürüzlü hale gelmiştir. Yüzeydeki bu görünüm değişimi bize yüzey üzerinde farklı moleküllerin yerleştiğini yani yüzeyin modifiye olduğunu göstermektedir.

4.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

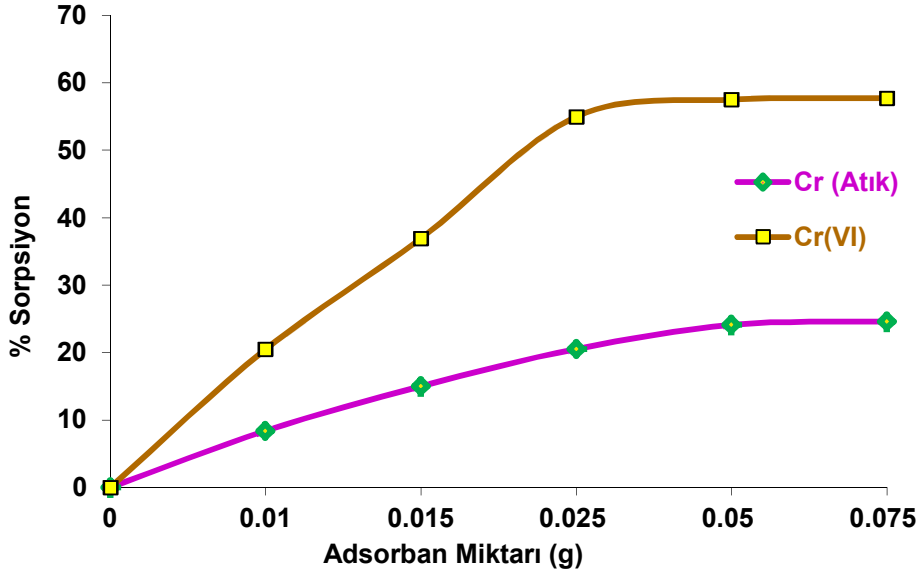
4.2.1. Si-CPTS-TRI'ya Cr(VI) Metal İyonu Kompleksi



Şekil 4.3. Si – CPTS – TRI bileşiğinin Cr(VI) iyonu ile oluşturduğu metal iyonu kompleksi

4.2.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

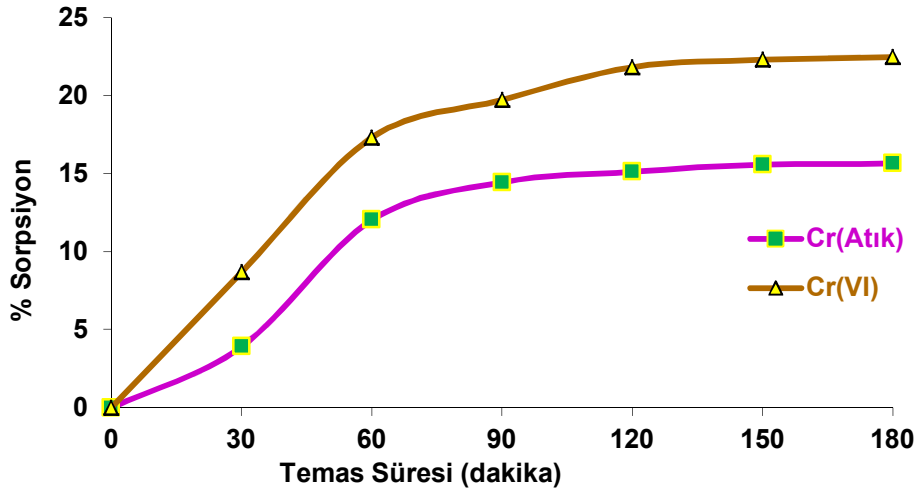
Yapılan denemelerde adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan 10 ar mL 1.10^{-4} M Cr(VI) metal iyon çözeltisi ile 10 ar mL Cr(Atık) metal çözeltisi alınarak farklı miktarlardaki adsorban çözeltileri ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.4'de Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorban miktarının etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,025 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Cr(VI) metal çözeltisi için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. 0,05 g adsorban miktarı Cr(Atık) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Cr(VI) için 0,025 g, Cr(Atık) metal çözeltileri için 0,05 g kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.



Şekil 4.4. Adsorban miktarının Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.2.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonları için optimum tutulma süresini tespit etmek amaçlanmıştır. 10'ar mL 1.10^{-4} M Cr(VI) metal iyon çözeltisi ve 10'ar mL Cr(Atık) çözeltisinden alınarak, 0,01 g adsorbanlar üzerine ilave edilerek 3 saat boyunca metal tutma miktarları incelendi. Şekil 4.5'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 artırılsa artırılsın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cr(Atık) metal iyonu için 90 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 120 dakikadan sonra Cr(VI) metal iyonunun 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 ulaştıktan sonra tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır.

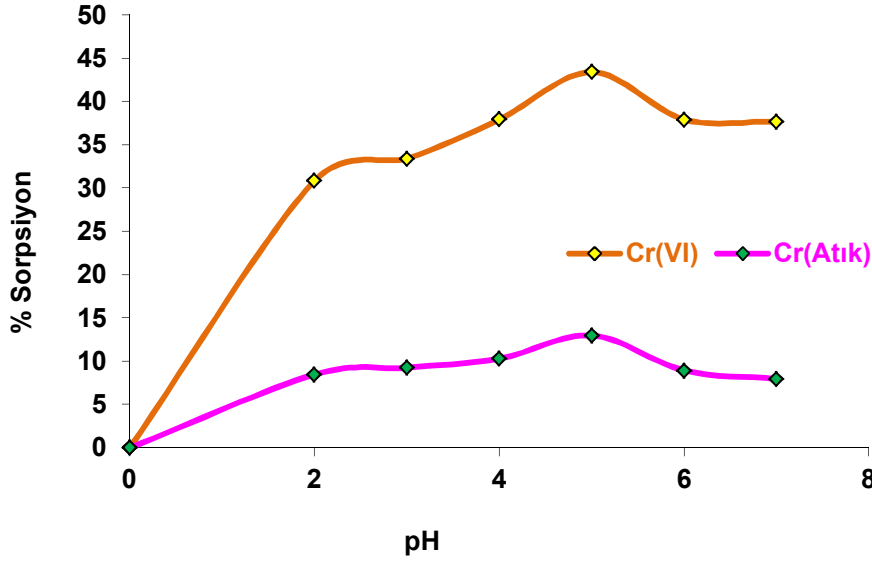


Şekil 4.5. Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.2.4. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Si-CPTS-TRI bileşiği Cr(VI) ve Cr(Atık) iyon sorpsiyonları farklı pH'larda ölçüldü. pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH sı 2–7 arasında değiştirildi. Adsorbannın metal tutma miktarının ortamın pH değişiminden önemli derecede etkilendiği Şekil 4.6'de görülmektedir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için düşük pH larda adsorbannın metal iyonlarını sorpsiyonu oldukça düşüktür. Bunun nedeni pH azaldıkça, ortamdaki H_3O^+ konsantrasyonu artar ve metal iyonları ile yarışmaya girer. Bunun yanı sıra düşük

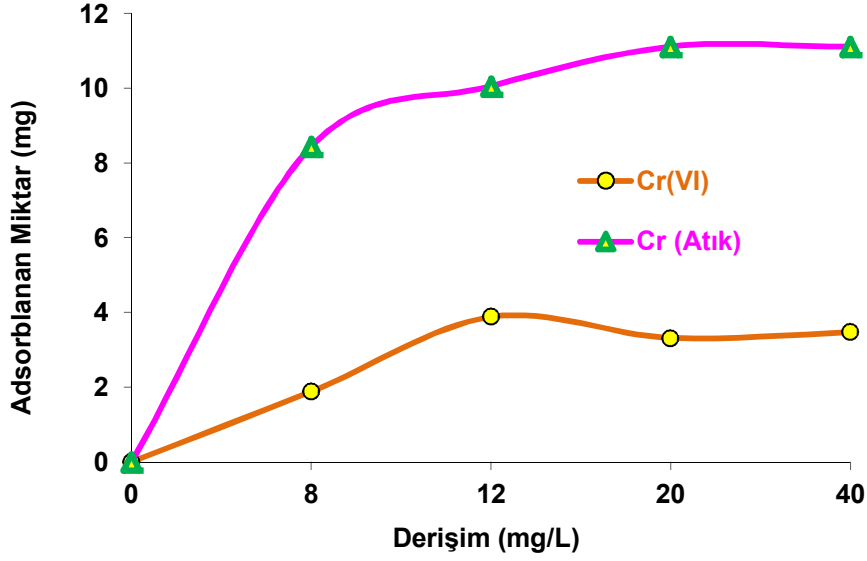
pH'larda hidrojen iyonlarının adsorbana tutunmalarına bağı olarak, yüzeyin daha pozitif hale gelmesinin pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engellediği düşünülmektedir. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları için pH 5 de sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır. Bu bize pH 5'de optimum çalışma ortamı sağlamaktadır.



Şekil 4.6.pH'nin, Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.2.5. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

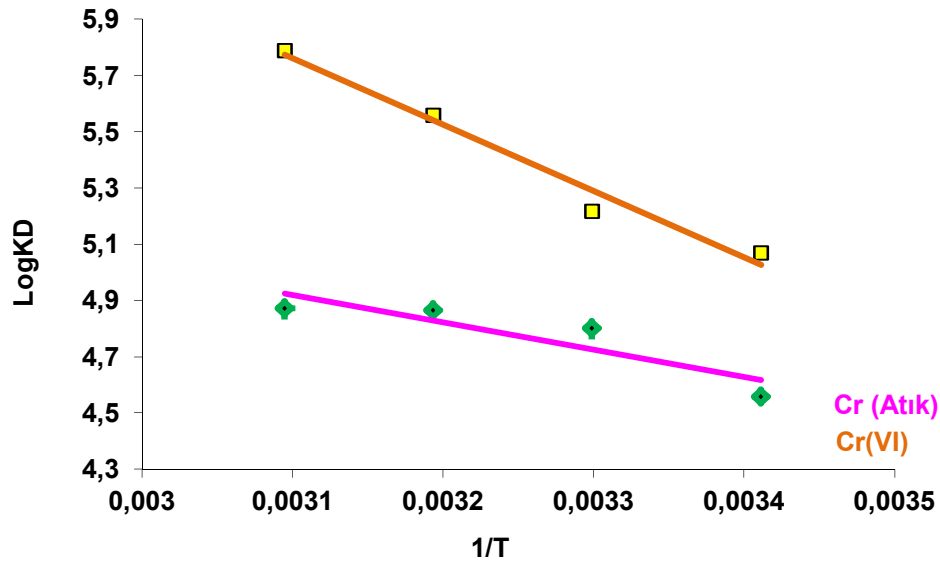
Adsorpsiyon izotermlerinden yararlanarak metal tutma işleminin mekanizması hakkında fikir edinebilmek için ana çözültiden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözültüler yardımı ile denemeler yapılmıştır. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile Fabrikadan temin ettiğimiz Cr(Atık) metal çözültisi kullanılarak adsorban ve metal katyonları arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'da 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.



Şekil 4.7. Konsantrasyonun Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.2.6. 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. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi sabit adsorban için Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla arttığı görüldü. 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 hesaplandı.



Şekil 4.8. Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

Grafiklerden de görüldüğü gibi immobilize olmuş bileşiklerin her biri için de krom iyonunun adsorpsiyonu sıcaklık ile artmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin parametreler Bölüm 4.3 de hesaplanmıştır

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon kinetiği Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm eğrileri yardımı ile elde edilmiş ve bu suretle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izoterminden, 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 izoterminden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

4.3.1. 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

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

Denklemden;

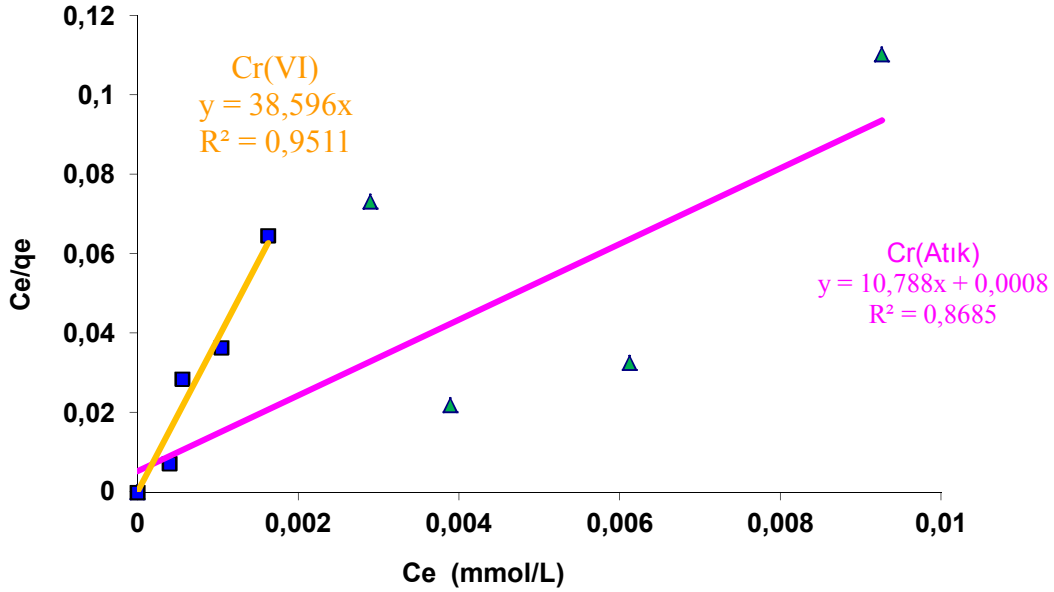
q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

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

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

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

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, Langmuir izoterminde 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) çözeltisi içerisinde farklı Cr iyonlarının içermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir İzotermi

Çizelge 4.1. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Langmuir sabitleri

Metal	b(L/mmol)	Q ₀ (mmol Co/g adsorban)	R ²
Cr(VI)	1795	0.051	0.95
Cr(Atık)	541	0.092	0.87

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

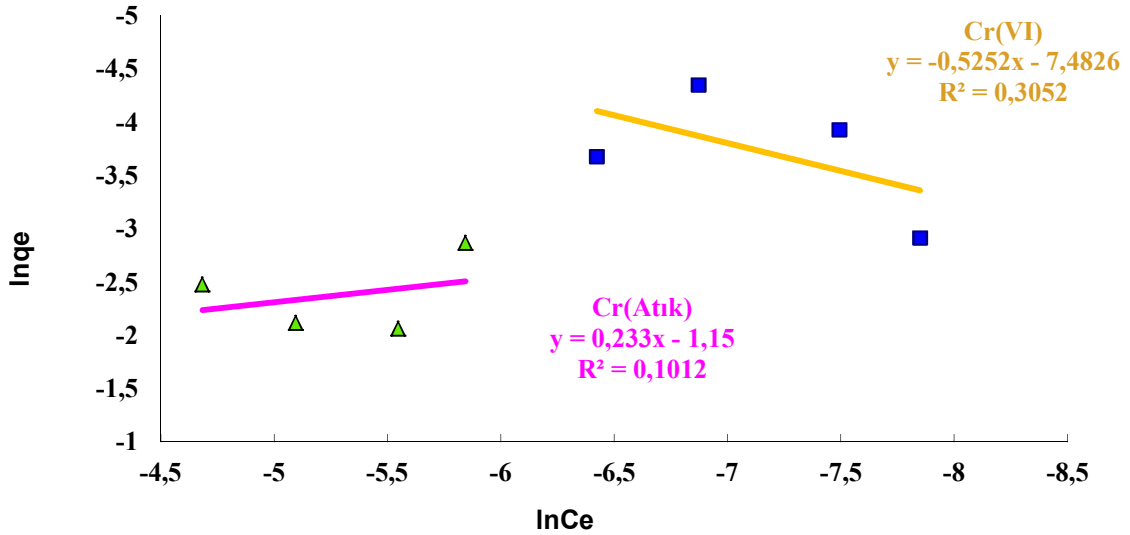
$$q = k C^{1/n}$$

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

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

$\ln q$ 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 4.10'da Cr(VI) ve Cr(Atık) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izotermden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.10. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich İzotermi

Şekil 4.10'da Freundlich adsorbsiyon izoterminde de görüldüğü gibi Cr(VI) ve Cr(Atık) için adsorbsiyonun Freundlich izoterminde daha çok Langmuir izotermine uyum gösterdiğinin kanıtıdır. Yani Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları 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 4.2. Cr(VI) ve Cr(Atık) için Freundlich sabitleri

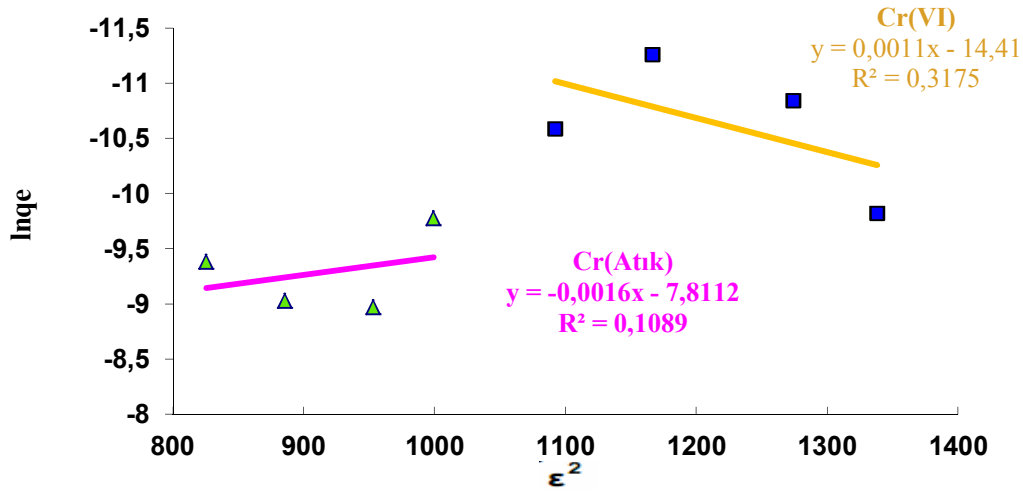
Metal	k	n	R ²
Cr(VI)	0.981	4.291	0.3052
Cr(Atık)	0.112	1.904	0.1012

4.3.3. D-R (Dubinin –Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermleri

D-R izotermleri eş boyutlu / tek tip gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermlerdir. Langmuir ve Freundlich izotermleri adsorpsiyon mekanizması

hakkında bilgi vermez fakat D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark.,2003; Kilislioğlu, 2003). 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 ϵ^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada ϵ Polanyi potansiyeline karşılık gelmektedir.

Adsorban olarak kullanılan Si-CPTS-TRI'da meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.11'de Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.11. Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R İzotermi

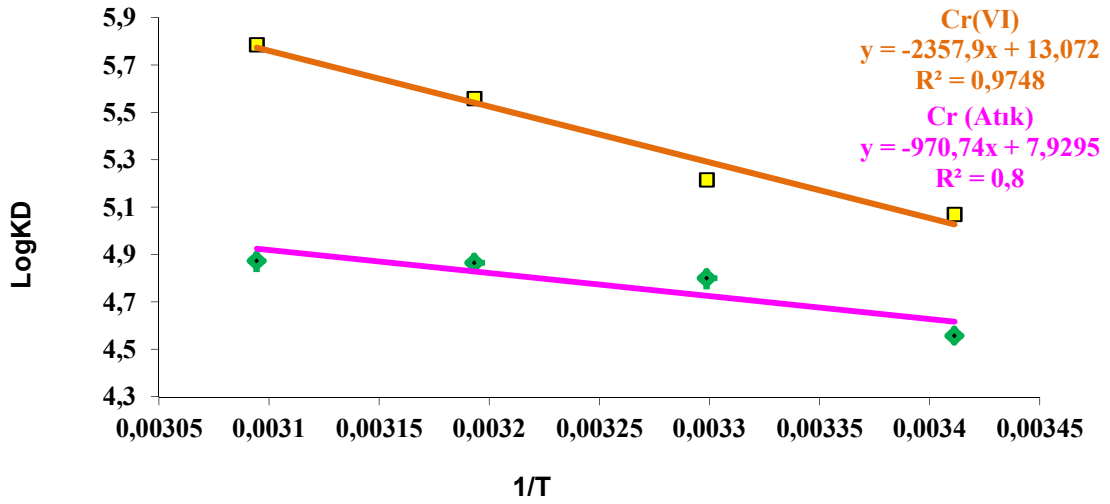
Çizelge 4.3'de görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; 8 kJmol^{-1} 'den daha düşük seviyelerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E değerinin $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ aralığı iyon değişim mekanizmasına (Mahramanlıoğlu ve ark., 2002). E değerinin 16 kJmol^{-1} 'den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, Si-CPTS-TRI adsorbanının Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

Çizelge 4.3. Cr(VI) ve Cr(Atık) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

Metal	E (kJmol^{-1})	k ($\text{mol}^2\text{k}^{-1}\text{J}^{-2}$)	q_m (mmol g^{-1})
Cr(VI)	21.32	0.011	0.150
Cr(Atık)	17.68	0.016	0.169

4.3.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Si-CPTS-TRI 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 ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Bu amaca yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı $\log K_D$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi. Şekil 4.12'de edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4)



Şekil 4.12. Cr(VI) ve Cr(Atık)'a ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi adsorbanlarda Cr(VI) ve Cr(Atık) için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri negatiftir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması Cr(VI) ve Cr(Atık) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu doğrulamaktadır. Her ne kadar kimyasal sorpsiyon ısısı $20.9-418,4 \text{ kJmol}^{-1}$ ($5,0-100 \text{ kcalmol}^{-1}$) arası olarak tanımlanıyorsa da genellikle $80-120 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında değişir (Sağ ve ark.,2000). ΔH^0 değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısısı değeri kimyasal sorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal sorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

Çizelge 4.4. Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Metal	ΔH^0 (kJmol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	T (K)	ΔG^0 (kJmol^{-1})	Denklem	R^2
Cr(VI)	45.13	202.08	293	-14.11	$y = -2357,9x + 13,072$	0.974
			303	-14.01		
			313	-13.58		
			323	-13.63		
Cr(Atık)	18.58	101.30	293	-11.11	$y = -970,74x + 7,9295$	0.8
			303	-12.10		
			313	-12.67		
			323	-13.10		

5. SONUÇ

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

Bu amaçla silikajel yüzeyi önce 3-kloropropil trimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye kovalent yolla 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon bileşiği immobilize edilmiştir. Böylece silikajel yüzeyinin seçiciliği azaltılmış ve yeni bir şelatlaştırıcı adsorban elde edilmiştir.

Adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiş ve bu amaçla hazırlanan 1.10^{-4} M Cr(VI) ile 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 artmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,025 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Cr(VI) metal çözeltisi için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. 0,05 g adsorban miktarı Cr(Atık) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Cr(VI) için 0,025 g, Cr(Atık) metal çözeltileri için 0,05 g kabul edilmiştir. 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 tutulmuştur.

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 artırılsa artırılın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cr(Atık) metal iyonu için 90 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 120 dakikadan sonra Cr(VI) metal iyonunun 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 ulaştıktan sonra tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır.

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 sorpsiyon maksimumuna ulaşmıştır. Bu bize pH 5'de optimum çalışma ortamı sağlamaktadır.

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.

Burada dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50°C) sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sabit adsorban için Cr(VI) ve Cr(Atık) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Yaptığımız çalışmanın sonucu bize çalışmamızın Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağladığını göstermektedir. Bu bize Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir.

Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi Cr(VI) ve Cr(Atık) için adsorbsiyonun Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izotermine uyum gösterdiğinin kanıtıdır. Yani Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonları adsorbana çok tabakalı tutunma yerine daha çok tek tabakalı olarak tutunmuştur.

Hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; 8 kJmol^{-1} 'den daha düşük seviyelerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E değerinin $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ aralığı iyon değişim mekanizmasına ; E değerinin 16 kJ mol^{-1} 'den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, Si-CPTS-TRI adsorbanının Cr(VI) ve Cr(Atık) iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

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

6. KAYNAKLAR

- Abdelghani ve Jacquin, 2000. *Structural characterization of GaAs/thiol/electrolyte interface Materials Letters*, Volume 46, Issue 6, Pages 320-326
- Atkins, P., W., 2001. *Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres*, Tokyo 1998; I. Baskı, Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., *Bilim Yayıncılık*,
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.-T., Evall, J., Whitesides, G.M., and Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111: p.321-335.
- Bascetin, E., Haznedaroğlu, H., Erkol, A.Y., 2003. The adsorption behaviour of cesium on silica gel, *Applied Radiation and Isotopes*, 59, 5-9.
- Berchmans ve ark., 2000. *Self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzimidazole on gold: stripping voltammetric determination of Hg(II) Electrochemistry Communications, Volume 2, Issue 4, 1, Pages 226-229*
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1986. *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.*
- Blount, H.N., Janzen, E.G., 1980, Spin trapping with covalently immobilized α -Phenyl-N[(1-Hydroxy-2-methyl)-2propyl] nitron J. Phys. Chem, 557-558.
- Borgo, CA ve Gushikem, Y., 2002. Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li⁺, Na⁺, and K⁺ 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, TÜBİTAK*, 25, 193-200,
- Chaki, N.K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamingohanan, K., 2001, Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 113, 659-670.
- De la Guardia, M. ve Morales-Rubio, A., 2003, Sample Preparation of Trace Element Analysis”, Elsevier, Netherlands, Bölüm 35, 1115.
- Eyüpoğlu, V. 2007, Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Kromun Ekstraksiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 21-22.

- Flink, S., Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D.N., 2001, Functionalization of self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions, *J of Physical Organic Chemistry*, 14, 407-415.
- 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.
- Gezici O., 2004. Hüyük Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*
- Gooding, J.J., Hibbert, D.B., 1997, The application of self-assembled alkanethiol monolayers to enzyme biosensors.
- Goswami, A., Singh, A.K., 2002. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometry 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*
- 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.
- İspir Esin, 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.
- Kıdıman, F. B. 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Kilislioğlu, A. ve Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin. *Applied Radiation and Isotopes* 50,155.
- Kim, J.S., Yi, J., 1999, Selective removal of copper ions from aqueous solutions using modified silica beads impregnated with LIX 84, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 544-550.

- Kotas, J. ve Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
- Kumral, E. 2007, Speciation of Chromium in Waters Via Sol-Gel Preconcentration Prior to Atomic Spectrometric Determination, *Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology*, İzmir.
- Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q., Liu, M., 2004, Preparation and characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1040, 53-61.
- 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.
- Marqués, M. J., Morales-Rubio, A., Salvador, A. and de la Guardia, M., 2001. Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 53, 1229–1239.
- Mohamed E. Mahmoud, Mohyi M. El-Essawi , Sherif A. Kholeif , Eiman M.I. Fathalla, 2004. “Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases immobilized-amine derivatives” *Analytica Chimica Acta*,525, 123-132.
- 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.
- Pekin, B., 1996, *Fizikokimya 2, Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul*
- Prado, A. G. S. and Airoidi, C., 2000. The pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron)immobilized on silica ge surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 236,161-165.
- 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.
- 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-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, *Polyhedron*, 23, 719-725.

- Santos, E. A., Pagano, R. L., Simoni, J. A., Aroldi, C., Cestari, A. R., Viera, E. F. S., 2002. The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silicagel, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 201, 275-282.
- Selvakumar Mosae P., Suresh E., P.S. Subramanian, 2007 “Synthesis, spectral characterization and structural investigation on some 4-aminoantipyrine 49 containing Schiff base Cu(II) complexes and their molecular association” *Polyhedron*, 26, 749-756.
- 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.
- Smith, G.C., Norris, C., Binns, C., 1984, Angle-resolved photoemission from a copper monolayer on silver (100), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17, 4389-4397.
- Ulman, A., 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films. Boston, MA. *Academic Press*.
- Ulman, A., Wetting studies of molecularly engineered surfaces., 1996. *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*.
- Viera, E.F.S., Cestari, A.R., Simoni, J.A., Airoldi, C., 1999 Use of titration to determine thermochemical data for interaction of cations with mercapto-modified silica gel, *Thermochimica Acta*, 328, 247-252.
- Viera, E.F.S., Cestari, A.R., Simoni, J.A., Airoldi, C., 1999, Use of titration to determine thermochemical data for interaction of cations with mercapto-modified silica gel, *Thermochimica Acta*, 328, 247-252.
- Wang, M., Liechti, K.M., Wang, Q., White, J.M., 2004, Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity, *Langmuir*, 21, 1848-1857.
- Wang, W., Zhai, J., Bai, F., 2002, Growth of long CdS nanowires using a carboxylic acid-functionalized self-assembled monolayer as substrate, *Chemical Physics Letters* 366, 165-169.
- Weber, W. J. J., 1972. Physicochemical Process For Water Quality Control. Wiley, New York, Pg 199–219.
- Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G.E., Busche, B.J., 2004, Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with

carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), *Analytica Chimica Acta*, 502, 207-212.

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. *Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, 58s

Zaporozhets, OA, Tsyukalo, L.Y., 2002. Xylenol orange adsorbed on silica surfaces as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy, *Talanta*, 58, 861-868.

Zolfigol, M.A., Madrakian, T., Ghaemi, E., Afkhami, A., Azizian, S., Afshar, S., 2002. Synthesis of morpholinated and 8-hydroxyquinolinated silica gel and their application to water softening, *Green Chemistry*, 4, 611-614.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Eren KARAKUŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.08.1983 / ANKARA
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 541 466 55 50
e-mail : eren_karakus@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Çukurova Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2009
Lise	Antep Lisesi	2001

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2011	Karaman İl Emniyet Müdürlüğü	Polis Memuru