

**SİLİKA JEL YÜZEYİNE 4-AMINO-2-
HİDROKSİASETOFENON BİLEŞİĞİNİN
İMMOBİLİZASYONU ve Cu(II) , Co(II), Ni (II)
İYONLARININ ADSORPSİYONU**

Murat TORUN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

2013

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

**SİLİKA JEL YÜZEYİNE 4-AMİNO-2-HİDROKSİASETOFENON BİLEŞİĞİNİN
İMMOBİLİZASYONU ve Cu(II) , Co(II), Ni (II) İYONLARININ
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Murat TORUN**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı : Fizikokimya**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2013

TEZ ONAYI

Murat TORUN tarafından hazırlanan “**Silika Jel Yüzeyine 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon Bileşiminin İmmobilizasyonu ve Cu(II) , Co(II), Ni (II) İyonlarının Adsorpsiyonu**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Aysel ÇİMEN

Juri Üyeleri

imza

Doç.Dr. Bekir YILDIZ

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

Yrd.Doç.Dr. Aysel ÇİMEN

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

Yrd.Doç.Dr. Murat YILDIZ

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

Tez Savunma Tarihi:
15/08/2013

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Murat TORUN

**09-L-12 NO'LU, "KMÜ, BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOMİSYONU" TARAFINDAN DESTEKLENMİŞTİR.**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİLİKA JEL YÜZEYİNE 4-AMINO-2-HİDROKSİASETOFENON BİLEŞİĞİNİN İMMOBİLİZASYONU ve Cu(II) , Co(II), Ni (II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

Murat TORUN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ağustos, 2013, 61 sayfa

Bu çalışmada öncelikle HCl ile aktifleştirilmiş silikajel yüzeyine 3-aminopropil-trimetoksisilan modifiye edilerek tekli tabaka oluşturulmuştur. Hazırlanan modifiye silikajelin uç fonksiyonel grubuna 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon bileşiğinin uygun fonksiyonel grubu kovalent yolla immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonu infrared spektroskopisi yöntemi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen termal özellikleri TGA-DTG ve DTA analizleri ile belirlenmiştir. İmmobilize edilmiş silikajel yüzeyine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorblanması, farklı adsorban miktarı, pH, etkileşme süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler ile tespit edilmiştir. Ni(II) iyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği fakat Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının sadece Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği bulunmuştur. Sorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermleri çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermlerine göre Ni(II), Co(II) ve Cu(II) 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: Silikajel, Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Termodinamik.

ABSTRACT

Ms. Thesis

IMMOBILIZATION OF 4-AMINO-2-HYDROXYACETOPHENONE ONTO SILICA GEL SURFACE and SORPTION STUDIES OF Cu(II), Ni(II) and Co(II) IONS

Murat TORUN

Karamanoglu MehmetbeyUniversity
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

Agust, 2013, 61 pages

In this study, firstly monolayer was composed with modifying of 3-aminopropil-trimetoksisilan compound to the surface of silica gel activated HCl. Convenient functional group of 4-Amino-2-Hydroxyacetophenone was immobilized to functional group of prepared- modified silica gel via covalent. Immobilization reaction was characterized with infrared spectroscopy method. Thermal properties of synthesized compound were determined by TGA-DTG and DTA analysis. Adsorbtion of Cu(II), Ni(II) and Co(II) metal ions on immobilized silica gel were evaluated at different parameters like different amount of adsorbent , pH, interaction time, metal solution concentration and temperature. It was observed that sorption behavior of Ni (II) metal ions were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherms but Co(II) and Cu(II) 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 Cu(II) , Ni(II) Co(II) 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

ÖNSÖZ

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 imkânlarından faydalanmamı sağlayan iyi niyetli ve sabırlı bir şekilde göstermiş olduğu bütün katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden değerli hocam Yrd. Doç. İlky Hilal GÜBBÜK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen başta Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr İbrahim YILMAZ olmak üzere Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Ahmed Nuri KURŞUNLU ve Y. Lisans arkadaşım Ali Bilgiç'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans sürecinde manevi desteğini yanımda hissettiğim sevgili eşim Sevim TORUN'a teşekkür ederim.

MURAT TORUN

Ağustos, 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1.Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar	4
2.1.1. Kendiliğinden Toplanma (Self –Assembly).....	4
2.1.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları	4
2.1.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer).....	5
2.2. Silika jel Kimyası	8
2.2.1. Silika Jelin Yüzey Kimyası	8
2.2.2. Silika Jel Yüzeyinin İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Karakterizasyonu	9
2.2.3. Silika Jel'in Yüzey Modifikasyonu	10
2.2.4. İmmobilizasyonda Kullanılan Destek Katıları.....	13
2.2.5. Silika jel ile Yapılan Bazı Çalışmalar	16

2.3. Adsorpsiyon	18
2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	19
2.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.....	22
2.4.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon.....	22
2.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon	23
2.5. Adsorpsiyonun Termodinamiği.....	23
3. MATERYAL VE METOD.....	26
3.1. Materyal	26
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.1.2. Kullanılan Aletler	27
3.2. Metot.....	28
3.2.1. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi.....	28
3.2.2. Silika Jel Yüzeyinin 3-Aminopropil-Trimetoksisilan İle Modifikasyonu	28
3.2.3. 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon Modifiye Edilmiş Silika Jel Yapısına İmmobilizasyonu.....	29
3.2.4. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	31
3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	31
3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	32
3.3.4. Metal İyonu Konsantrasyonunun Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	33
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Silika Jel Yüzeyinin APTS İle Modifikasyonu ve 4-[(2- hidroksibenzilidin) amino]benzoikasit ile İmmobilizasyonu.....	35
4.1.1. FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	35
4.2. Si-APTS-AHAP Bileşiğinin Termal Analizi	37
4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	38

4.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	38
4.3.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresinin İncelenmesi.....	39
4.3.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın İncelenmesi.....	40
4.3.4. Adsorpsiyon Üzerine Konsantrasyonun İncelenmesi	41
4.3.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın İncelenmesi.....	42
4.4. Adsorpsiyon İzotermleri	43
4.4.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri.....	45
4.4.2. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri.....	49
4.4.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için D-R (Dubinin –Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermleri.....	47
4.4.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	48
5. SONUÇ	52
6. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri..	10
Çizelge 3.1: Destek maddesi olarak kullanılan silika jel'in özellikleri.....	28
Çizelge 3.2: Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler.....	31
Çizelge 3.3: Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler .	32
Çizelge 3.4: pH'nin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler	33
Çizelge 3.5: Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler	33
Çizelge 3.6: Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler	34
Çizelge 4.1: Co(II) Ni(II) Cu(II) için Langmuir sabitleri	44
Çizelge 4.2: Co(II) Ni(II) Cu(II) için Freundlich sabitleri.....	46
Çizelge 4.3: Cu (II) Co(II) Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler	48
Çizelge 4.4: Cu (II) Co(II) Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: SAM film oluşumunun gösterilmesi	5
Şekil 2.2: Alkantiyol'ün altın üzerine tekli tabaka oluşturması	6
Şekil.2.3: Oksid yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu	7
Şekil 2.4: Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması	8
Şekil 2.5: Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi.	9
Şekil 2.6: Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisilaldehitin immobilizasyonu	11
Şekil 2.7: 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromo pentandionun immobilizasyonu.	12
Şekil 2.8: Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar.....	15
Şekil 2.9: Resaceptofenon'un silika jel yüzeyine immobilizasyonu	16
Şekil 2.10: Silika jel yüzeyinin önce APTS ile modifikasyonundan sonra Diuron'un immobilizasyon reaksiyonu	17
Şekil 2.11: Silika jel yüzeyine aktif türlerin bağlanma prensibi	18
Şekil 2.12: Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik	20
Şekil 2.13: Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik	21
Şekil 3.1 : Silika jel yüzeyine 3- aminopropil-trimetoksisilan modifikasyonu.....	29

Şekil 3.2 : 3-aminopropiltrimetoksisilan bağlı silika jele 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino] benzoikasit immobilizasyonu.....	30
Şekil 4.1: Si, Si-APTS ve Si-APTS-AHAP'nin FT-IR Spektrumları.....	37
Şekil 4.2: 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 3-kloropropil-trimetoksisilan- silikajelin (Si-APTS-AHAP) TGA, eğrisi	38
Şekil 4.3: CuAdsorban miktarının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	39
Şekil 4.4: Temas süresinin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.	40
Şekil 4.5: pH'm, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi..	41
Şekil 4.6: Konsantrasyonun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	42
Şekil 4.7: Sıcaklığın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	43
Şekil 4.8: Co(II),Ni(II) ve Cu(II) için Langmuir İzotermi	44
Şekil 4.9: Co(II),Ni(II) ve Cu(II) için Freundlich İzotermi	46
Şekil 4.10: Co(II),Ni(II) ve Cu(II) için D-R İzotermi	47
Şekil 4.11: Co(II),Ni(II) ve Cu(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
HCl	Hidrojen Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
KCl	Potasyum Klorür
C	Konsantrasyon
q	1 g katının tuttuğu iyon miktarı
k	Freundlich sabiti
n	Freundlich sabiti
b	Langmuir sabiti
Q_o	Doygunluk sabiti
Q_m	Maksimum kapasite
M	Molarite
g	Gram
L	Litre
m	Adsorban miktarı

Kısaltmalar

Acıklama

C_e	Metal iyonunun denge konsantrasyonu
C_o	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
CPTS	3-kloropropil-trimetoksisilanın
APTS	3-Aminopropil-trimetoksisilan
Si-AHAP	4-Amino-2-Hidroksiasetofenon - silikajel
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri

1.GİRİŞ

Günümüzde ağır metal kirlilikleri çevresel açıdan en zararlı kirleticiler arasında yer almaktadır. Yüzyılı aşkın bir süredir hızla gelişen ve ilerleyen endüstrileşme sonucu çevre kirliliği her geçen gün artmakta ve atıkların niteliği ve niceliği değişmektedir. Doğa ekolojik denge sayesinde bu kirliliği kendi içinde belirli ölçüde yok edebilmektedir. Ancak doğal denge çevre kirliliğini engelleyecek önlemlerin alınmaması ve kirlenmenin hızla artması sonucu bozulmaktadır. Sulu ortamlarda metal iyon kirlilikleri, değişik su kaynaklarının maden, mineral veya taşların taşıdıkları metal iyonlarını ile oluşabilmektedir. Bunun yanında insanların endüstriyel yatırımlardan evsel aktivitelere kadar hayatın her alanında oluşturdukları kirliliklerde metal kirlenmelerinde önemli katkıya sahiptir. Bu kirliliklerin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekir (Ünlü 2004).

Çeşitli Ağır metallerin canlılara ve doğaya verdiği zararlar göz önüne alındığında bu ağır metallerin çevresel numunelerde tayin edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ancak çevresel numunelerde (su, toprak, hava, vb.) eser miktarda bulunan ağır metallerin tayin edilebilecek konsantrasyonlara getirilmesi yani zenginleştirme işleminin yapılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli zenginleştirme metotları geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Zenginleştirme metotları olarak; çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektrokimyasal biriktirme, membran ile ayırma ve diğer teknikler çevresel matrisler içindeki eser metal iyonlarının tayini için sık sık kullanılmaktadır

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallerle kompleks teşkil etmesidir. Katı destek üzerinde Schiff bazı oluşumu veya önceden oluşturulan Schiff bazlarının katı desteğe tutturulması oldukça ilgi çekicidir. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesi, farklı çözücü sistemlerindeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu, proteinlerin saflaştırılması, atık sularındaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı

bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Yıldırım ve ark., 2007).

Silika jel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Gao ve ark., 2007, Prado ve ark., 2004). Aktif bir adsorban; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır . Farklı adsorbanlar arasında özellikle metal tutma yeteneğine sahip çeşitli organik bileşenler immobilize edilen silika jel büyük bir öneme sahiptir (Jal ve ark., 2004). Silika jel yüzeyleri üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile değişik modifiye silikalar oluşturulmuştur. Burada istenilen organik fonksiyonel grubu içeren organik molekül desteğe ya doğrudan bağlanabilir ya da adsorpsiyonu arttırmak için önce araya bir ara bağlayıcı madde bağlanır ve onun üzerine organik molekül bağlanır. Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı bazı avantajlara sahiptir. Silika jel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

Silika jel destek maddesinin avantajları:

- Silikajel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski ve ark., 1999),
- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır.)
- Silikajel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir.
- Silikajel de şişme özelliği yoktur.
- Silikajel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır. Silika jel'in yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromotografide sabit faz olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada silika jel yüzeyi önce ısı ve derişik HCl ile aktiveştirilmiş daha sonra (3-aminopropil) trimetoksisilan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Literatür araştırmalarında silika jel gibi destek maddeleri yüzeyine silan bileşikleri modifikasyonu kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşumu olarak isimlendirilmektedir. Hazırlanan bu modifiye silikajel'e, hazırlanan klor uçlu organik bileşik kovalent bağlanma yolu ile immobilize edilmiştir. İmmobilize edilen bu yapıların metal tutma özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KENDİLİĞİNDEN TOPLANMA VE KENDİLİĞİNDEN TOPLANAN TEKLİ TABAKALAR

2.1.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)

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

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır;

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

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimler genellikle kovalent olmayan türdedir.

2.1.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları

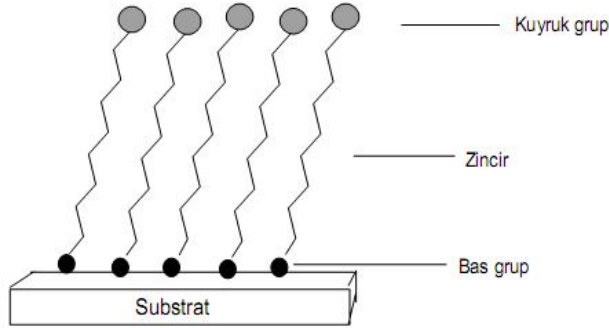
- Yoğun ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede
- Yüksek moleküler düzene sahip oldukları için elektro optik cihazlarda
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak,
- Mikro elektronik (bilgisayar cip'i),
- Kimyasal buhar depozisyonunda,
- Yakıt hücreleri,

- İyon pilleri,
- İlaç sanayisinde kapsül materyali ve tanısal ajan olarak kullanılır.

2.1.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (Self Assembled Monolayer)

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

Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş, zincir ve kuyruk grubudur (Şekil 2.1). Baş grup, molekülün fonksiyonel grubu olup film-substrat ara yüzeyini oluşturan kısımdır. Kuyruk grup molekülün fonksiyonel grubunu teşkil etmekle film ucu ve çevreyle ara yüzeyi oluşturan bölgedir. Zincir kısmı ise filmin diğer moleküller ile olan etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman ve ark.,1996).



Şekil 2.1. SAM film oluşumunun gösterilmesi

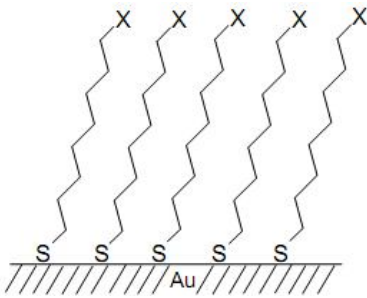
Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Bunlara bazı örnekler şunlardır: Moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH'a duyarlı aygıtlar,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

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

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

(a) Metal Üzerine Organosülfür

Sülfür bileşenleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Bain ve ark., 1989). Bunlardan Au üzerine alkantiyol tekli tabakaları en çok araştırılan ve anlaşılan konulardır. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri Au üzerine alkan tiyolların iyi tanımlanan sırada olması, vakumda buharlaştırmayla Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama kolaylığıdır. Alkantiyol tekli tabakaları μM 'dan mM ' a değişen tiyol konsantrasyonları ile etanol çözeltilisinden depolanmıştır (Allara ve ark., 1985). Au yüzeyine tiyol baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ oluşması ile gerçekleşmektedir. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğunu göstermektedir (Flynn ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Alkantiyolün altın üzerine tekli tabaka oluşumu

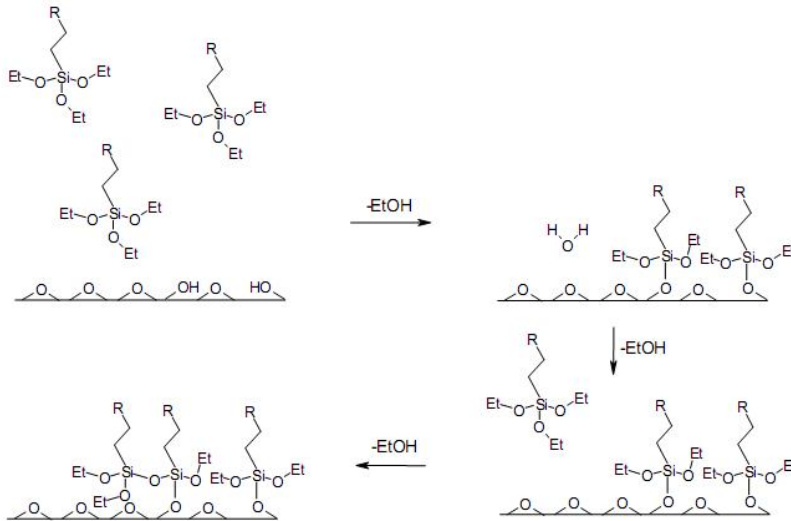
Tiyol molekülleri yoğun bir tekli tabaka oluşturarak, kolaylıkla çözeltiden, altın üzerine adsorbe olurlar. Bu tekli tabaka yüzeyden dışarıya uzanan bir kuyruk grubuna sahiptir. Farklı kuyruk gruplarına sahip tiyol molekülleri kullanılarak sınırlı sayıda kimyasal yüzey fonksiyonelliği elde edilebilir.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

sonra belli kimyasal reaksiyonlar ile kuyruk grupları fonksiyonelleştirilir. Belli fonksiyonelleştirici gruplar: $-\text{CH}_3$; $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$; $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$; $-\text{OSO}_3\text{H}$ şeklinde verilebilir.

(b) Oksit Yüzeyleri Üzerine Organosilikon

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

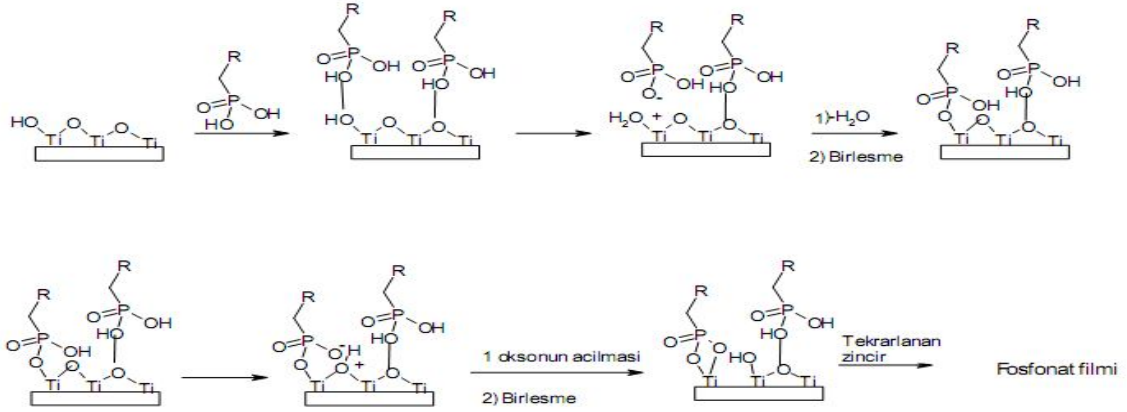
Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltriklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, Al_2O_3 , silika jel oksitleri içeren çoğu oksit yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar.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



Şekil.2.3. Oksit yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu

(c) Oksit Yüzeyleri Üzerine Organooksiasit Tekli Tabakaları

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



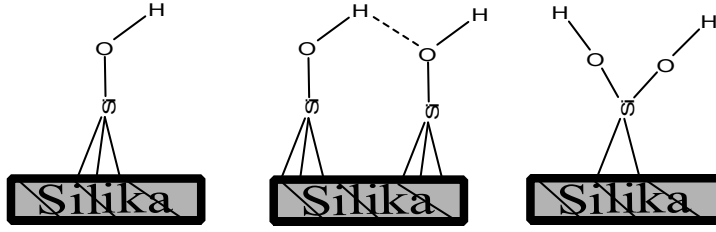
Şekil 2.4. Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması (Gawalt ve ark., 1999).

2.2. Silika Jel Kimyası

2.2.1. Silika Jelin Yüzey Kimyası

Geniş spesifik yüzey alanı ile aktif silika yüzeyi, adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Aslında silika yüzeyinin şekli bilinmemesine rağmen bu özellikler oldukça fazla çalışılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel veya silika jelin yüzeyinin direkt olarak ölçülmesi atomik kuvvet mikroskopunda (AFM) silika yüzeyinin özel bir proje ile taranmasına dayalı olarak yapılabilmektedir. Yüzeyde yapı ya yüzey üzerinde oksijen atomuna sahip olan siloksan grupları ($\equiv Si-O-Si \equiv$) ya da

silanol grupların ($\equiv\text{Si-OH}$) birkaç formundan biri ile sonlanır. Silanol grupları yüzey üzerinde üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil.2.5).



İzole edilmiş silanol, Vicinal silanol, Geminal silanol

Şekil 2.5. Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi.

İzole silanol gruplarına serbest silanol grupları da denilmektedir ve bu yapıda yüzeye üçlü bağla bağlanmış olan silikaya dördüncü bağ ile hidroksil (-OH) molekülü bağlanmıştır. Vicinal silanollere köprü silanol grubu da denilmektedir. Bu grupta iki tane izole silanol grubu -H bağı ile aralarında köprü kurularak oluşmaktadır. Üçüncü tür olan geminal silanoller, bir silika atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu üç farklı türde silanol grubunun enstrümental metotlar kullanılarak tayin edebileceği belirtilmiştir. İnfrared spektroskopisi kullanarak bu silanol gruplarının hangi adsorpsiyon bantlarında pik vereceği belirlenmiştir (Jal ve ark. 2004).

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

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

Silika yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının hangi tür silanol grubuna ait olduğunun belirlenmesi için İnfrared spektroskopisi kullanılmaktadır. Farklı silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) pik yerleri Çizelge 2.1'de belirtilmektedir. 3747 , 3680 ve 3535 cm^{-1} de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir. Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorpsiyonu $\approx 3660\text{ cm}^{-1}$ de yer alır.

Geminal silanolün absorbanası izole edilmiş silanolün absorbanası ile birleştiği için FT-IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü FT-IR absorbanası gösterir (Hatay ,2006).

Çizelge 2.1. Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki (400–4000 cm^{-1}) pik yerleri

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

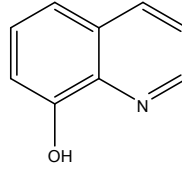
2.2.3.Silika Jel'in Yüzey Modifikasyonu

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

1-Fiziksel modifikasyon

Bu metotta modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur. Fiziksel yolla silika jel yüzeyinin modifikasyonuna örnek verecek olursak:

Kasahara ve ark. (1993), Pyell ve ark. (1992), 8-Hidroksikinolin'i (8-HQ) aktif silika ile basit bir şekilde karıştırarak silika jel üzerine immobilize etmişler.



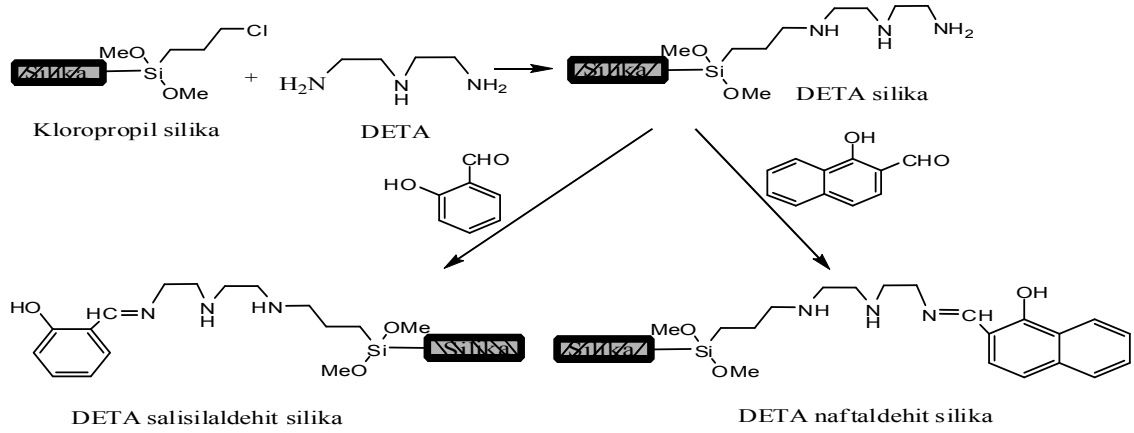
8-hidroksikinolin (8-HQ)

2-Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Kovalent bağlanmada, silika jel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun uygun metotları, organik maddelerin immobilizasyonu için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Bu şekilde oluşan Si-O-Si-C kısmı (silika jel desteğine sağlam bağlanmayı ve modifikasyonu daha ileriye götürmeyi sağlar) bifonksiyonel doğaya ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnek verecek olursak:

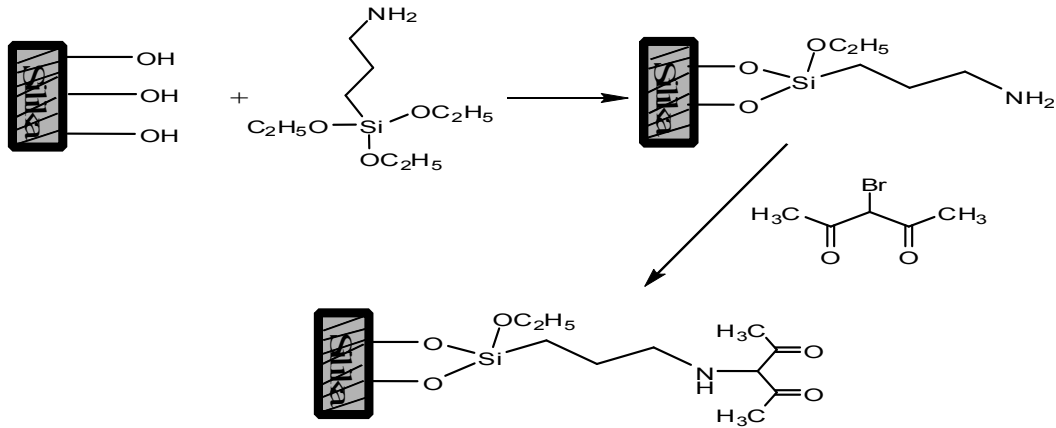
Soliman ve ark. (2001), mono ve bis-naftaldehit ve salisilaldehit Schiff baz ligandlarını silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. 3-kloropropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilen silika jelle dietilentriamini (DETA) muamele etmişler ve oluşan

ürünüde 2-hidroksi-1-naftaldehit veya salisilaldehit ile immobilize etmişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1- naftaldehit ve salisilaldehitin immobilizasyonu.

Gambero ve ark. (1997), Silika jel yüzeyini β -diketonamin grupları ile kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye ettikleri silika jele 3-bromopentandionu immobilize etmişlerdir .(Şekil 2.7.)



Şekil 2.7. 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromo pentandionun immobilizasyonu.

2.2.4. İmmobilizasyonda Kullanılan Destek Katıları

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Bu güne kadar destek katısı olarak karides kabuğundan (kitin) bitki polenlerine, deniz kumuna, volkanik topraklara ve işlem görmüş deniz yosununa kadar değişen yüzlerce madde tanımlanmış ve kullanılmıştır (Gürten, 2004).

Son yıllarda, kromatografide kimyasal bağlı faz, kationların sulu ve susuz çözücülerden ekstraksiyonu, katalitik ve iyon değiştirici reaksiyonlar, elektronik, seramikler ve biyomühendislik gibi bir çok uygulama alanında, mekanik olarak stabil, sentetik veya doğal katı matrikslerin kullanımına eğilim olduğu bilinmektedir. Keşfedilen önemli özelliklerinden birisi, katı yüzeyinde eser element adsorpsiyonudur. Çözeltide metal iyonları ile kompleks oluşturan donör atomların ve/veya fonksiyonel grupların ve metal iyonlarının özellikleri, ekstraksiyonda primer faktördür. Şelat oluşumuna katılan donör atomlar genellikle fenol, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter, fosforil, amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril, amid, tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat, bisülfid gibi yapılarda bulunan oksijen, azot, fosfor ve sülfür atomlarıdır. Metal iyonlarına karşı immobilize olan fonksiyonel gruplar ile yüzeyin seçiciliği, modifiye edicilerin boyutu, yüklenen grubun etkinliği ve sert-yumuşak asit-bazın karakteristikleri gibi faktörlere bağlıdır. Uygun şartlar altında metal kompleksler oluşturmak için polimerik matrikse bazı spesifik fonksiyonel grupların bağlanması, metal türleri ile reaksiyon verme kabiliyetlerini belirler.

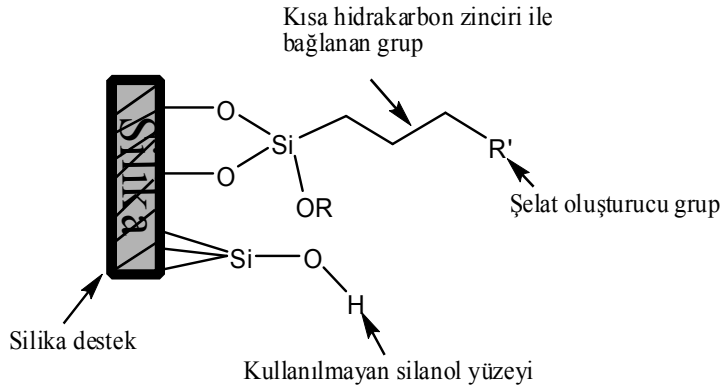
Düşük kinetik, organik maddenin tersinir olmayan adsorpsiyonu, şişme, birçok kimyasal çevreye karşı duyarlılık ve modüler işlemden mekanik kararlılığın kaybı polimerik reçine tarafından sergilenen temel dezavantajlardır. Bu problemler polimerik reçinenin yerine inorganik destek maddelerinin kullanımını gerektirmektedir. İnorganik destek maddelerinin avantajlarından birkaçı aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

İnorganik yüzeylere şelat oluşturuvcu grupların direkt bağlanması yüzeyin inert olmasından dolayı zordur. Bununla birlikte, bu durum yüzey aktivasyonu/modifikasyonu ile aşılabılır. Silika yüzeyine fonksiyonel grupların kimyasal bağlanması, immobilize edilen molekülün yüzeyden ayrılması substrata molekülün güçlü bir kovalent bağ ile bağlanmasından dolayı engellendiği için, eşsiz bir avantaj sağlar.

İyon-değiştirme reçineleri, selüloz, lifler, aktif karbon, kum, kil, zeolitler, polimerler, metal oksitler ve oldukça yaygın olarak kullanılan silika gibi katı matrisler üzerine, şelat oluşturuvcu organik reaktifler, polimerler, metal tuzları, doğal bileşikler ve bazı mikroorganizmalar gibi modifiye edicilerin immobilizasyonuna ait birçok kaynak bulunmaktadır. Gruplar veya bileşiklerin immobilizasyonu üzerine yapılan araştırmalar, modifiye edici ile destek maddesinin yüzeyi arasında gerçekleşen süstitüsyon reaksiyonuna bağlıdır. Aktif bir adsorbent iyi sorpsiyon kapasitesine, deneysel şartlar altında kimyasal kararlılığa ve özellikle mükemmel bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Farklı adsorbentler arasında, özellikle metallerle şelat olurturma yeteneği olan çeşitli organik bileşikler ile immobilize işlemleri gerçekleştirilen silika jel büyük ilgi toplamıştır. Silika yüzey üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu çeşitli modifiye silika yapıların elde edilmesinde başarı ile kullanılmıştır. Silika yüzey, yüzeyde bir kovalent bağ oluşturmak için silan reaktifiyle etkileşir. Silika yüzeye organik fonksiyonel grupların bağlanması ile yüzey silanol organofilik özelliklere sahip olan yeni bir organofonksiyonel yüzeye kısmen dönüşmektedir. Böylece ligand-aşılı silika yüzeyi bir dizi özellikler kazanır.

Silika yüzeyinde direkt olarak adsorplanan bir şelat molekülü silanol bölgede sterik engeller oluşturur ve yüzeye bağlanmaya gelen moleküllerin sayısını kısıtlar fakat silika yüzeye daha iyi bir adsorpsiyon özelliği de katabilir (Jal ve ark. ,2004).



Şekil 2.8. Silika yüzeyinde şelat oluşturuucu gruplar.

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

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

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

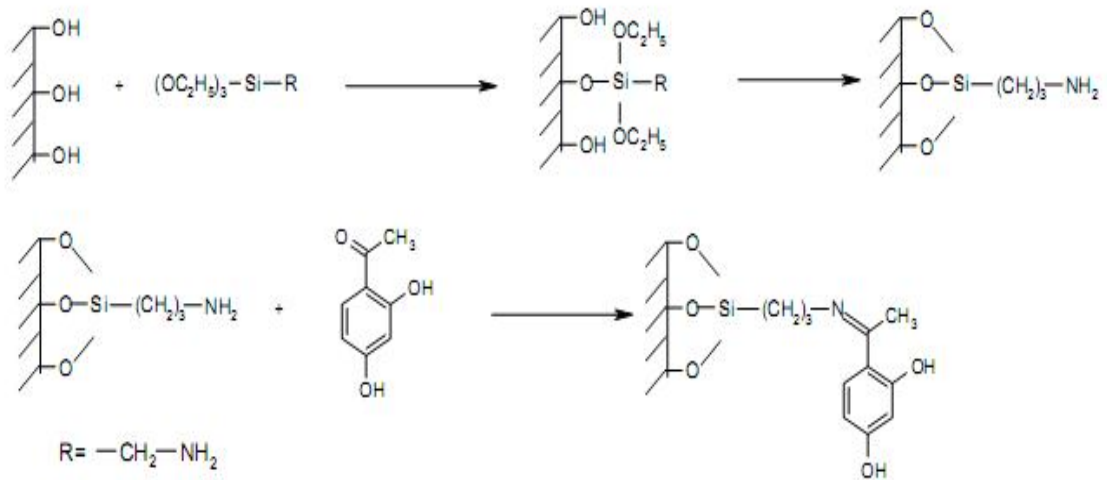
- Silika üzerine immobilizasyon sonucunda, anorganik iskelet içinde pendat fonksiyonel gruplar sağlayan silanizasyon vasıtalarının çok sayıda türleri oluşur,
- Silika yüzeyine bağlanma diğer organik polimerik desteklere nazaran daha kolaydır,
- Yüzey çalışmaları için en popüler substratlardan biri silika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

2.2.5. Silika jel ile Yapılan Bazı Çalışmalar

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

3-Aminopropiltrietoksi silan bağlanan silika jel yeni bir ligand özelliği taşıyan yüzey hazırlamak için, resaceptofenon ile fonksiyonlaştırılmıştır. Bu maddenin flame AAS ile Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn ve Co tayini yapılmadan önce ön deriştirmesi ve ayrımı için ^{13}C -NMR ve DRIFT kullanılmıştır. Kantitatif tutma için optimum pH değerleri Cu için 6–7, Pb için 5.5–7.5, Zn için 5.0–7.0, Co için 6.5–7.5 Ni için 6.0–7.5, Cd için 6.0–7.0 dir. Bütün metaller 3 mol/dm³ HCl veya HNO₃ ile desorplanmıştır. Adsorbanın gramı başına metal iyonları tutunma kapasitesi 57,8–365,0 μmol

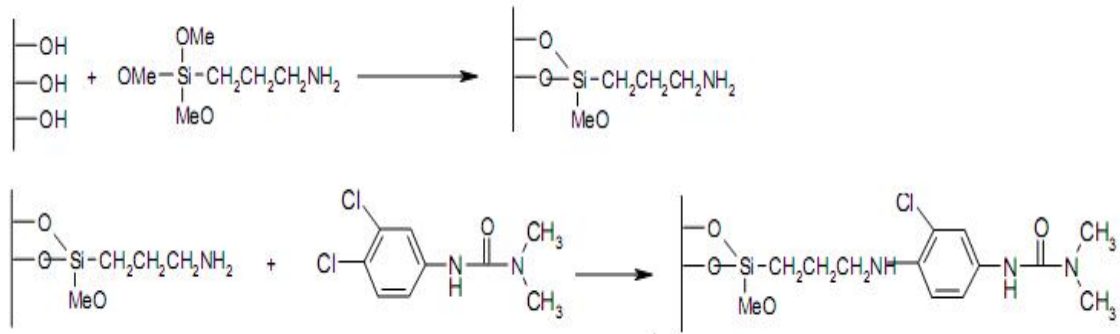
aralığında olup metal iyonlarının tutunmasına Ca ve Mg katyonları ve NaNO₃, NaCl, NaBr, Na₂SO₄ ve Na₃PO₄ elektrolitleri için tolerans limitleri belirlenmiştir. Ca, Co, Zn, Cu, Pb, Fe ve Ni için ön deriştirme faktörleri sırasıyla 200, 300, 150, 250, 250, 200 ve 200 olarak belirlenmiştir. Eğer metal iyonlarının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



Şekil 2.9. Resaceptofenon'un silika jel yüzeyine immobilizasyonu

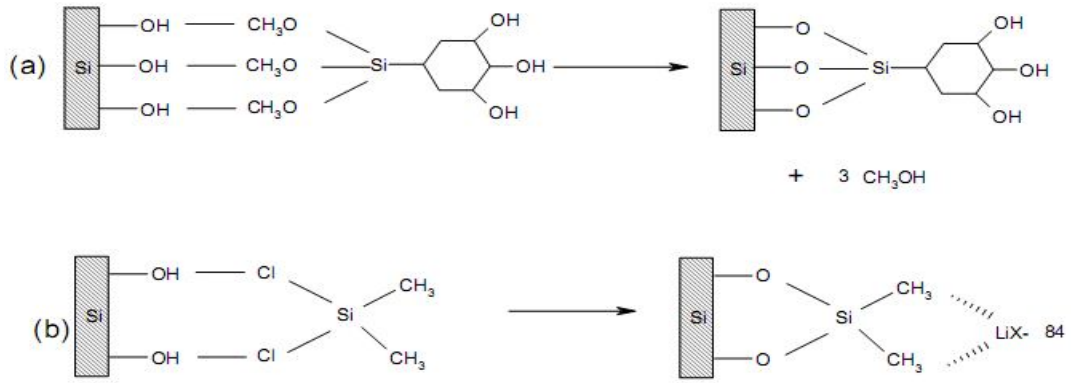
Prado ve Ark. (2001), silika jel üzerine ilk basamakta 3-trimetoksisilylpropilaminin silanlama maddesi bağladıktan sonra bunun üzerine 3-(3,4 diklorofenil)-1,1-dimetilüre (Diuron) immobilize etmişlerdir.

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



Şekil 2.10. Silika jel yüzeyinin önce APTS ile modifikasyonundan sonra Diuron'un immobilizasyon reaksiyonu

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



Şekil 2.11. Silika jel yüzeyine aktif türlerin bağlanma prensibi (a) kovalent bağlanma (b) non-kovalent bağlanma (Cooper ve ark.,2003)

2.3. Adsorpsiyon

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

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

Eğer adsorplanan moleküller yüzeye kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon da bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono

moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Atom veya moleküllerin ayrışmadığı durumlarda her iki adsorpsiyon türüne de Langmuir izotermi uygulanır (Hatay 2006).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir.

2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

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

Freundlich izotermi

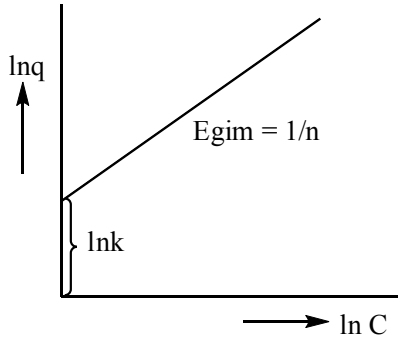
Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

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

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

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

şeklinde 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 2.12. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.

Langmuir izotermi

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

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad 2.1$$

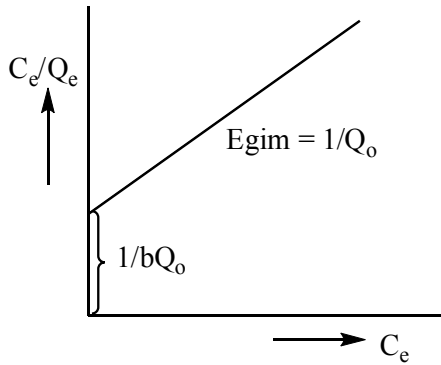
q_e : Denge, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

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

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

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

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur (Hatay 2006).



Şekil 2.13. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

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

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho, Y. S., 2002). D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşi gösterir. D-R izotermi;

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

2.2

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemlerde;

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

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

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

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

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

T: sıcaklık (K)

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

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

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

2.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

2.4.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözeltilerde 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.

- Adsorblanmış 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 adsorblanan madde miktarı çözülmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorsiyon durur.
- Adsorbsiyon iki yönlüdür; ancak desorbsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

2.4.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

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

2.6. Adsorpsiyonun Termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişim (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Singh, 1988; Catena, 1989; Fraiji, 1992; Chan, 1998). (ÜNÜ.N.,2004)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad 2.3$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad 2.4$$

Burada;

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

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

KD = Dağılma sabitidir (cm³/g).

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

Burada;

C₀: Başlangıç çözeltili konsantrasyonudur (mol/L)

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

V = Çözelti hacmi (cm³)

m = adsorban miktarı (g)

Eşitlik (2.3) ve (2.4)'den ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^{\circ}}{2.303R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{2.303RT} \quad 2.5$$

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° 'in 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^0 '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 olarakta ΔS^0 değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002) (Ünlü.N, 2004).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

İmmobilizasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler

-Silika jel 60 (0,063–0,2 mm) (Merck)

-3-Aminopropil-trimetoksisilan (APTS)(NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃) (Merck)

-Çözücüler: Etanol, kuru toluen, dimetilamin (Merck)

-Deneylerde kullanılan 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit Ticari olarak alınmıştır.(Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler

- CuCl₂.2H₂O (Merck)
- NiCl₂.6H₂O (Merck)
- CoCl₂.6H₂O (Merck)
- KCl (potasyum klorür) (Sigma)
- Saf su
- NaOH (Sodyum Hidroksit) (Merck)
- Hidrojen klorür, %37 (HCl) (Merck)

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri Diamond sistem Exstar SII TG-DTA 6300 cihazı kullanılarak yapıldı.

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

Analitik Terazisi: Analitik Terazi 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 Adsorbsiyon 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. Silika Jel Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

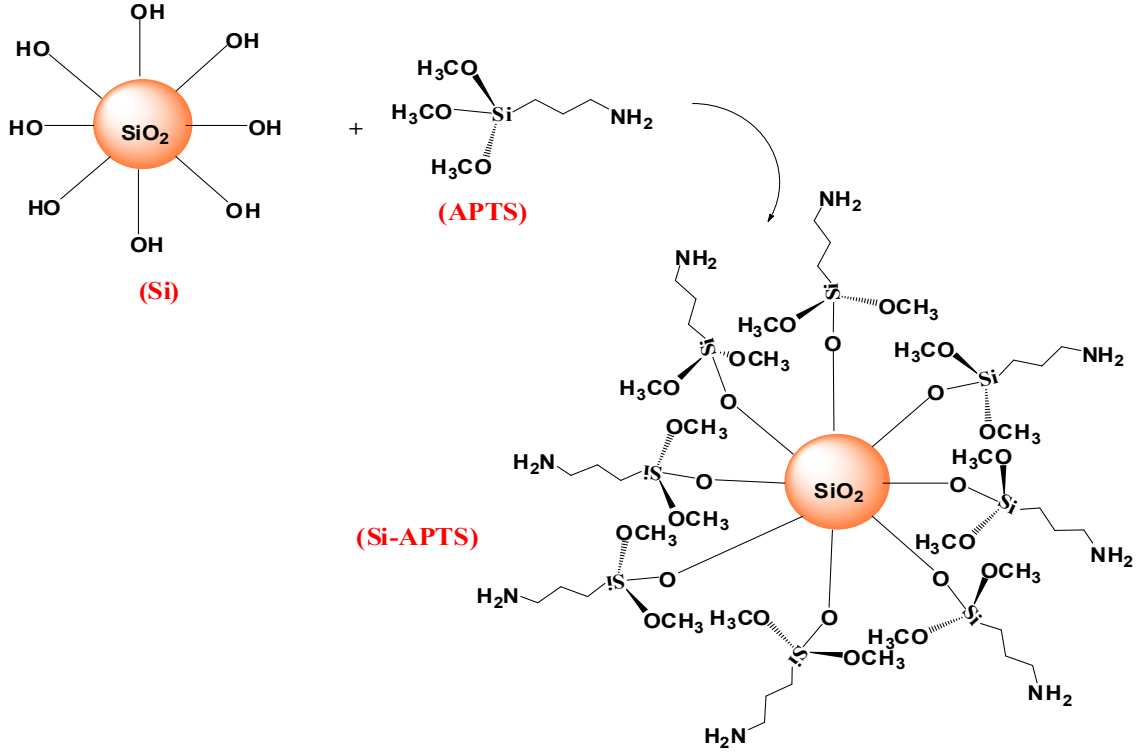
Aşağıdaki Çizelge 3.1’de özellikleri belirtilen ve ticari olarak temin ettiğimiz silika jelin 100 gramı alınarak bir balona aktarıldı. Üzerine 100 ml HCl ilave edildi. Geri soğutucu yardımıyla azot atmosferi altında 6 saat boyunca 100 °C de karıştırıldı. Daha sonra karışım vakumda süzülde ve saf su ile HCl tamamen uzaklaşacak şekilde iyice yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir vakumlu etüvde 24 saat boyunca 180 °C’ de bekletilerek aktif hale getirildi (Soliman ve ark., 2001).

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

Çizelge 3.1. Destek maddesi olarak kullanılan silika jel’in özellikleri

3.2.2. Silika Jel Yüzeyinin 3-Aminopropil-Trimetoksisilan İle Modifikasyonu

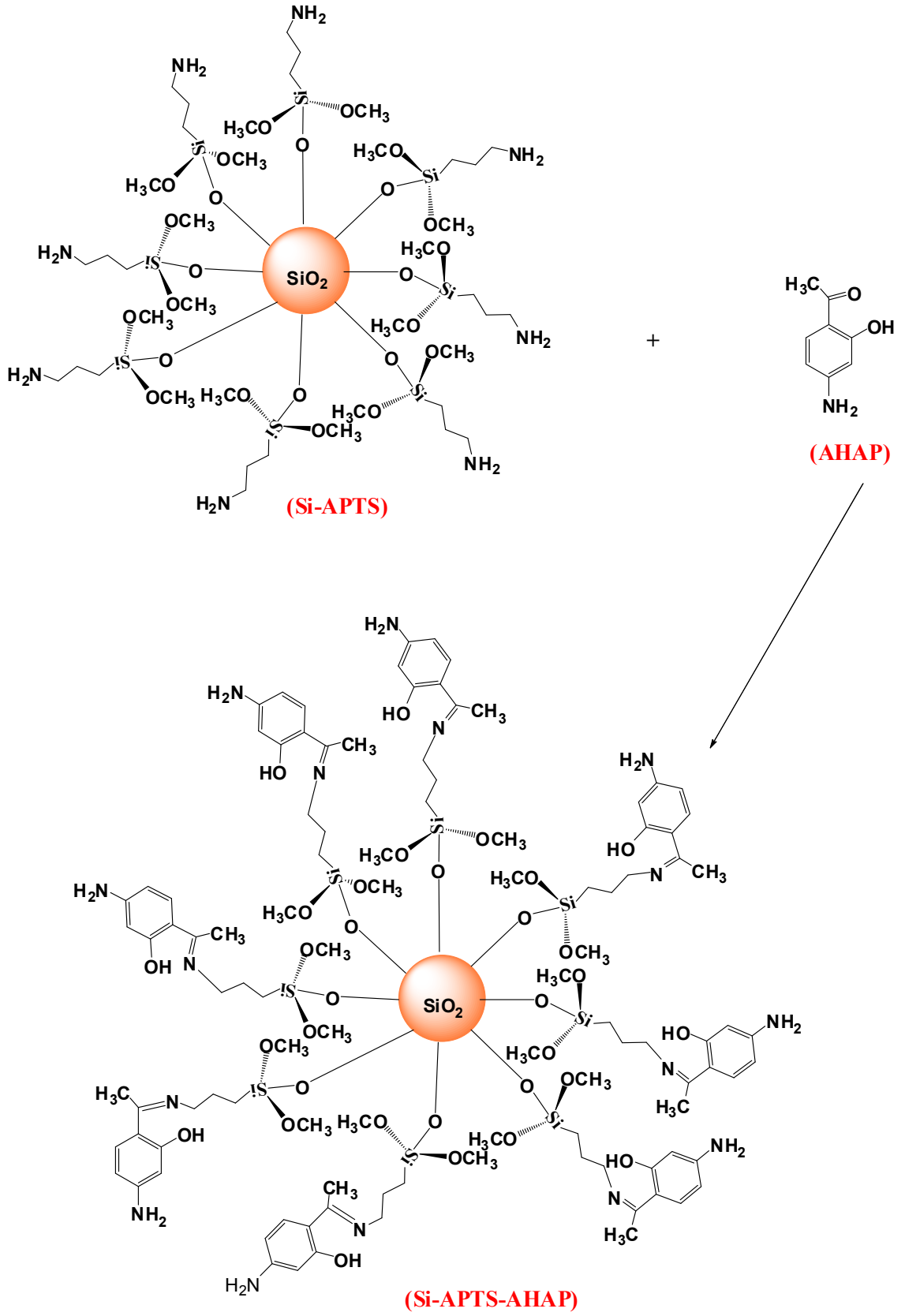
Aktifleştirilen silika jel 30g alınarak 150 mL kuru toluene ilave edildi. Üzerine 15 mL 3-aminopropil-trimetoksisilan ilave edildi ve 110 °C de 96 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldı. (Prado ve ark., 2001; Sales ve ark., 2004). Elde edilen 3-aminopropil-trimetoksisilan modifiye edilmiş silika jel süzülde. Ürün 100 ml toluen ve 100ml eter ile yıkandıktan sonra 60 °C sıcaklığında vakumlu etüv altında kurutuldu. Elde edilen modifiye silika jel SiNH₂ olarak adlandırılmıştır (Sales ve ark., 2004).



Şekil 3.1. Silika jel yüzeyine 3- aminopropil-trimetoksisilan modifikasyonu

3.2.3. 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon 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-Amino-2-Hidroksiasetofenon 0,5 gramı ilave edildi ve 110 °C de geri soğutucu altında 96 saat karıştırıldı. 96 saatlik süre tamamlandıktan sonra vakumda süzüldü. Elde edilen ürün 50 ml toluen ve 50 ml tilalkolle iyice yıkandı. Daha sonra 60 °C altında vakumlu etüde kurtulup desikatörde saklandı.



Şekil 3.2. 3-aminopropiltrimetoksisisilan bağlı silika jele 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon immobilizasyonu

3.2.4. Adsorbsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Metal stok çözeltilerini 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde, 1.10^{-3} M'lık $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal stok çözeltileri hazırlanmıştır. 8, 12, 20, 40 mg/L Cu (II), Ni(II) ve Co (II) çözeltileri 200mg/L'lik metal tuz çözeltisinin seyreltilmesi sonucu elde edilmiş ve bu çözeltiler farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalar için kullanılmıştır. Ortamın pH'sını ayarlayabilmek için 0.001 M NaOH ve 0.001 M HCl tampon çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde KCl ilave edilerek sağlanmıştır.

3.3. Adsorbsiyon 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 Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyon çözeltilerinin değişen adsorban miktarları etkileştirilmiştir. Çözelti konsantrasyonu, pH ve etkileşim süresi sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.2. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi
Cu(II)	1.10^{-4}	5.0	0.01; 0.05;	24 Saat
Co(II)			0.015; 0.075	
Ni(II)			0.025;	

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 10 ar mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyon çözeltilerine ilave edilmiştir.

Çizelge 3.3. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cu(II) Co(II) Ni(II)	1.10^{-4}	5.0	0.01	30; 60; 90; 120; 150; 180

3.3.3. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak bu işlemde sadece çözelti pH'ları değiştirilmiştir. Metal çözeltilerinin pH'sı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle ayarlanmıştır. pH denemelerinde önemli olan iki kısıtlama vardır. Bunlardan birincisi Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının hidroksiti halinde çöktüğü pH dır. Bu nedenle çözeltinin pH'sı Cu(OH)_2 , Ni(OH)_2 ve Co(OH)_2 in K_{çç} değerlerinden hesaplanan çökme pH'ından daha düşük tutulmalıdır. Diğer bir kısıtlama ise adsorban maddenin çözündüğü pH'ın altında çalışılmalıdır.

Çizelge 3.4. pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cu(II) Co(II) Ni(II)	1.10^{-4}	2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0	0.01	120 Dakika

3.3.4. Metal İyonu Konsantrasyonunun Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban miktarı, pH ve etkileşim süresin sabit alınarak, çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu değiştirilerek adsorpsiyon denge çalışması yapılmıştır. Bu denemelerin sonucunda Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonları için adsorpsiyon izotermi çıkarılarak metal iyonları tutulma mekanizması hakkında fikir edinilmiştir.

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

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (mg/L)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cu(II) Co(II) Ni(II)	8; 12; 20; 40	5.0	0.01	120 Dakika

3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık deneyleri için 0.05 g adsorban, 1.10^{-4} M konsantrasyondaki 10 ar mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyon çözeltileri ilave edildi. Devir daimli su banyosu kullanılarak 20, 30, 40, 50°C sıcaklıklarda denemeler yapıldı. Adsorban-metal çözeltileri karışımları süzülerek ayrıldı.

Çizelge 3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Silika jel yüzeyinin 3-aminopropil-trimetoksisilan bileşiği ile modifikasyonu ve daha sonra bu yüzeye kimyasal yolla 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit immobilizasyonu IR (Infrared spektroskopisi) ile karakterize edilmiştir. TGA, DTA ve DTG termal analizleri yapılmıştır. Hazırlanan bu adsorban maddenin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere ilişkin adsorpsiyonuna ilişkin parametreler araştırılmış ve adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Bunun için adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorbana ait Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, kullanılan adsorbana ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1. Silika jel Yüzeyinin APTS İle Modifikasyonu ve 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon ile İmmobilizasyonu

4.1.1. FT- IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Silika jel(Si), 3-aminopropiltrimetoksisilan-silikajel(Si-APTS) ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 3-aminopropiltrimetoksisilan-silikajel (Si-APTS-AHAP) FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de verildi.

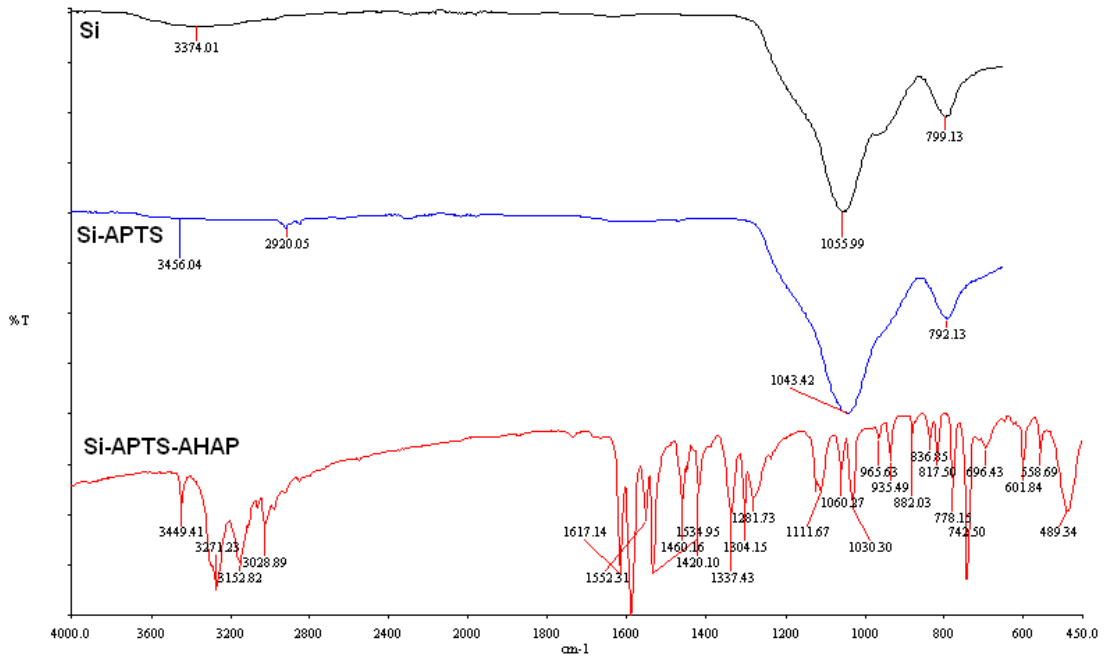
Farklı silanol gruplarının lokasyonları gösterilmiştir. 3747, 3680 3535 ve cm^{-1} 3 bant sırasıyla geminal ve vicinal silanol gruplarıdır.

Yüzeydeki OH grupları arasındaki mesafe değişmiştir. Bundan dolayı birbirine yaklaşmış olan OH grupları kuvvetli H bağları oluşturmuştur.

Vicinal silanol gruplarına bağlanmış H yüksek pik vermiştir, $\sim 3660 \text{ cm}^{-1}$ de absorbans görülmüştür. Geminal grupların absorbansları ile izole edilmiş silanol gruplarının absorbansları birbirine yakın olduğu için IR de ayırt edilememiştir. Dolayısıyla silika jel yüzeyi yüksek sıcaklık ve vakum altında tutulduktan sonra izole edilmiş silanol IR absorbans değeri vermektedir. Siloksan'a ait Si-O-Si gerilme ferkans değeri 1054 cm^{-1} de görülmüştür. Si-APTS içindeki OH gerilme titreşiminin frekansı 3469 cm^{-1} 'den 3456 cm^{-1} ye geçmiştir. Silanol içindeki OH gerilme titreşimlerinin 799 cm^{-1} frekansta yüksek düşüş olduğu görüldü. Dolayısıyla Si-APTS içindeki CH₂ ' nin gerilme titreşim frekansı $2920\text{-}2885 \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi.

Slika bazlı organik bileşiklerin yapısındaki -OH gruplarından dolayı Si-APTS-AHAP bileşiğinde 3271 cm^{-1} de geniş -OH pikleri oluşmuştur.

1617 cm^{-1} de C=N gerilmesinin görülmesi Si-APTS ve AHAP içerisinde birincil amin gruplarının olduğunu ve organik bileşiklerin elde edildiğini gösterir. Benzen halkasındaki C=C gerilmesi $1552\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$ arasında, -C-OH bandının piki 1111 cm^{-1} 'de , -CH₂ piki 3028 cm^{-1} 'de, -NH₂ piki 3100 cm^{-1} 'de görülmüştür.



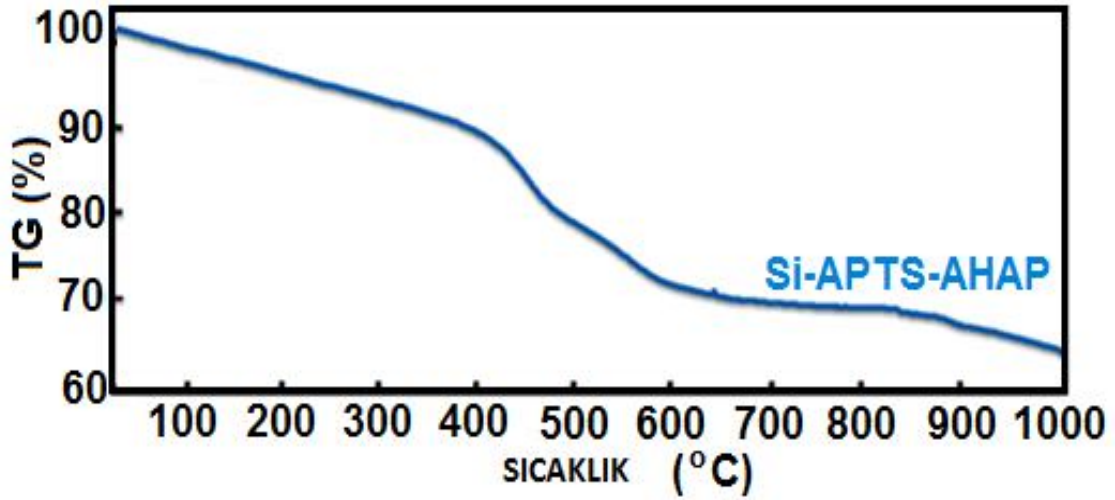
Şekil 4.1. Si, Si-APTS ve Si-APTS-AHAP'nin FT-IR Spektrumları.

4.2. 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon - 3-aminopropil-trimetoksisilan-Silikajeli'in (Si-APTS-AHAP) Termal Analizi

Si-APTS-AHAP bileşiğine ait termogravimetrik (TG) analiz eğrisi Şekilde 4.2. verilmiştir. TGA eğrisine göre Si-APTS 3 basamakta bozulurken Si-APTS-AHAP 2 basamakta bozulmaktadır. Si-APTS-AHAP termal kararlılığı Si-APTS'den daha yüksektir ve kütle kaybı inorganik fazdaki yapılara kovalent bağlı olan grupların molar kütlelerini göstermektedir. Başlangıçta fiziksel olarak Si-APTS ve Si-APTS-AHAP 'a tutunmuş olan su düşük sıcaklıkta kaybolmuştur.(sırası ile % 1,8- %2,1). Sıcaklığın artması ile yüzeyde yoğunlaşmalara neden olmuş ve ilk kütle kayıp basamağı Si-APTS için 341-513 °C, arasında %15 Si-APTS-AHAP için 372-1000 °C, % 27 olarak gerçekleşmiştir.

İkinci kütle kayıp basamağı immobilize edilmiş molekülün uzaklaşması ile gerçekleşmiştir.

Üçüncü kütle değişim basamağındaki ani kaybın nedeni (%30,20),513 ten 1000 °C ye kadar) silan molekülüne bağlı silica jelin aşamalı olarak ayrılmasından kaynaklanmıştır.



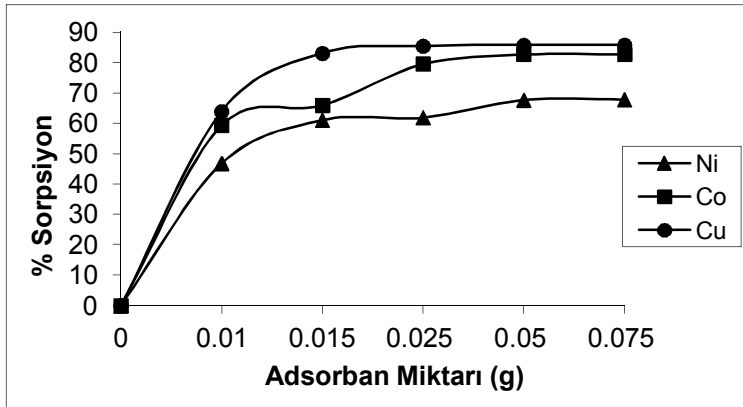
Şekil 4.2. 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon 3-aminopropil-trimetoksisilan-silikajelin (Si-APTS-AHAP) TGA, eğrisi

4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.3.1. Adsorpsiyon Üzerine Adsorban Miktarının İncelenmesi

Yapılan denemelerde adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan 1.10^{-4} M Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyon çözeltilerinden 10 ar mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban ile ayrı ayrı muamele

edilmiştir. Şekil 4.3 de Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,025 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Cu(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. 0,05 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Co(II) ve Ni(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Ni(II) ve Co(II) için 0,05 gram, Cu(II) metal çözeltileri için 0,025 gram kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.

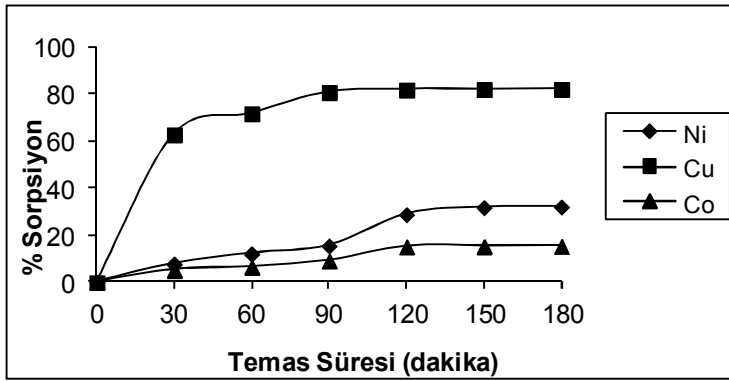


Şekil 4.3. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

4.3.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresinin İncelenmesi

Bu çalışmada Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyonları için optimum tutulma süresinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. 1×10^{-4} M Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyon çözeltileri, 0,01 gram adsorbanlar üzerine ilave edilerek 3 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi Cu(II), Co(II) ve Ni(II) 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. Cu(II) metal iyonu için 90 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 90 dakikadan sonra Cu(II) metal iyonunun adsorbanda tutulan iyon miktarlarında önemli bir değişim olmamaktadır. Co(II) ve Ni(II) metal iyonları 120 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 120 dakikadan sonra Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorbanda tutulan iyon miktarlarında önemli bir değişim olmamaktadır. Bu üç metal iyonu için sistemin dengeye ulaşması için gerekli bir süre vardır. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) 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.



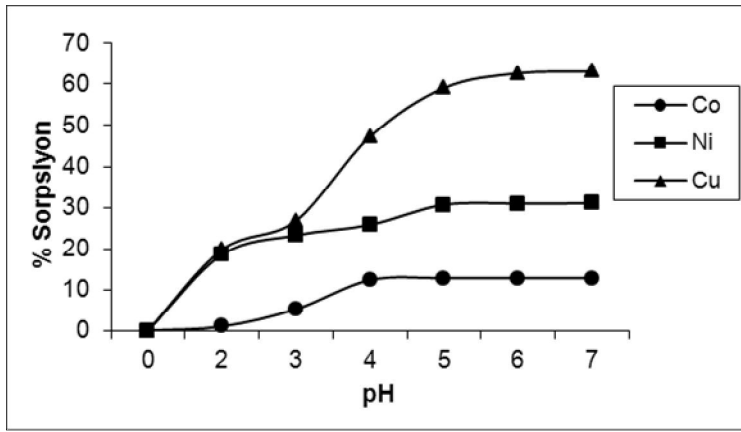
Şekil 4.4. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

4.3.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın İncelenmesi

4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit immobilize edilmiş modifiye silikajelin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyon sorpsiyonları farklı pH'larda ölçülmüştür. pH çalışma deneylerinde çözeltinin başlangıç pH sı 2–7 arasında değiştirilmiştir. Adsorbanın metal tutma miktarının ortamın pH değişiminden önemli derecede etkilendiği Şekil 4.7 de görülmektedir. Co(II) ve Ni(II) 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. Co(II) ve Ni(II) iyonları için pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. Co(II) iyonu için pH= 6 da, Ni(II) iyonu için pH= 5 de sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır. Bu bize pH=6'da optimum çalışma ortamı sağlamaktadır. Ni(II) için ise pH=5 de çalışılabileceğini göstermektedir

Cu(II) iyonu için ise düşük pH larda (pH 1–2) adsorbanın metal iyonu sorpsiyonun oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Cu(II) iyonu için pH= 6 da sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır.

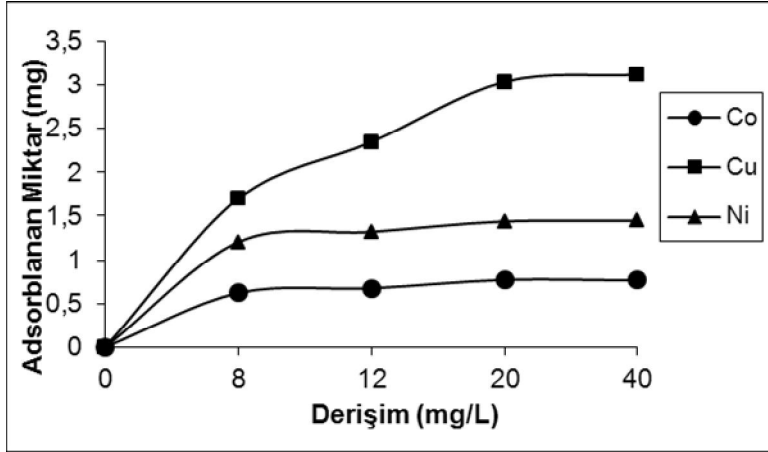


Şekil 4.5. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

4.3.4. Adsorpsiyon Üzerine Konsantrasyonun İncelenmesi

Adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak metal tutma işleminin mekanizması hakkında fikir edinebilmek için ana çözültiden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözültüler yardımı ile denemeler yapılmıştır. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları kullanılarak adsorban ve metal katyonları arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6. da Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna karşı konsantrasyonun etkisi görülmektedir. 0.01 g sabit miktarda adsorban miktarının, konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığı ve

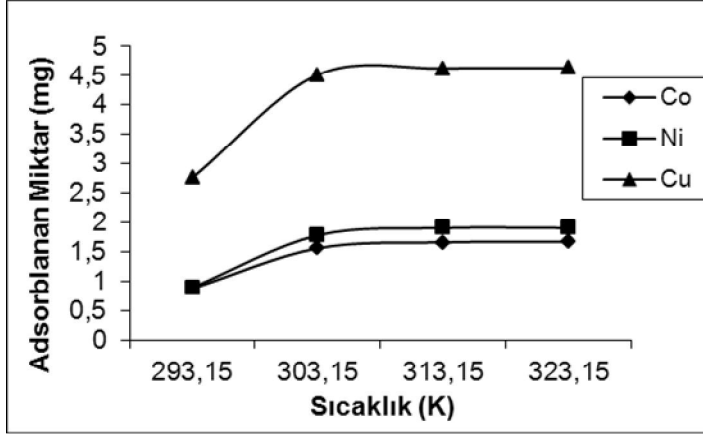
adsorbanın metal tutma kapasitesinin dolmasıyla konsantrasyon artışının adsorpsiyona etki etmediği gözlenmektedir. Yani belli bir konsantrasyondan sonra adsorban maddenin metal tutma kapasitesi dolduğu için konsantrasyon artışının tutunmayı etkilemediği gözlenmektedir.



Şekil 4.6. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

4.3.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın İncelenmesi

Burada dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50 °C) sıcaklığın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7 'da görüldüğü gibi sabit adsorban için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon kinetiği Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izoterm eğrileri yardımı ile elde edilmiş ve bu suretle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler her adsorpsiyon izotermine ait bölümde ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon için geliştirilen D-R izotermelerinden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

4.4.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için Langmuir Adsorpsiyon İzotermeleri

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

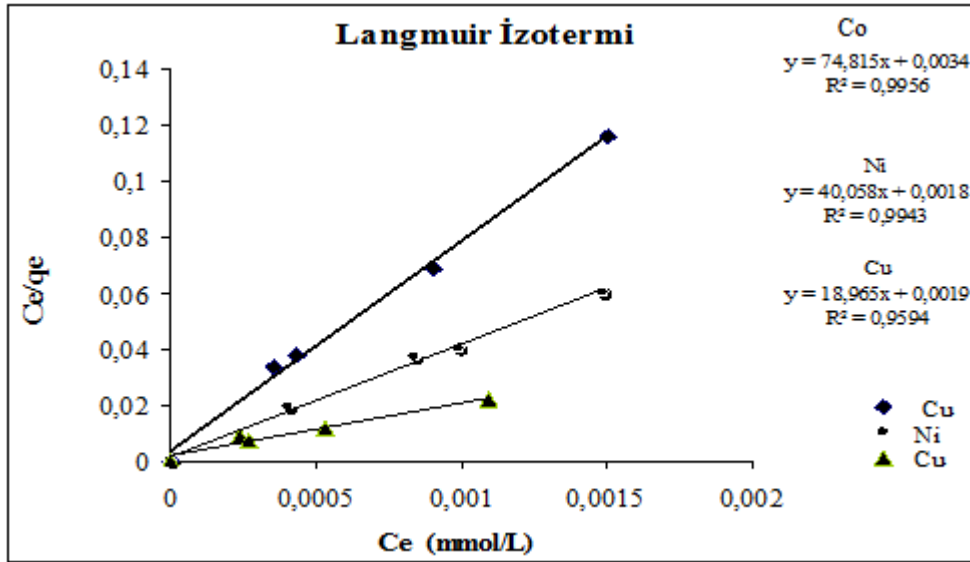
Denklemdede;

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

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

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

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



Şekil 4.8. Co(II),Ni(II) ve Cu(II) için Langmuir İzotermi

Çizelge 4.1. Cu(II),Co(II) ve Ni(II) için Langmuir sabitleri

Metal iyonu	b(L/mmol)	Q_0 (mmol metal / g adsorban)	R^2
Cu(II)	12341.9	0.0528	0.9594
Ni(II)	45897.4	0.0249	0.9943
Co(II)	23398.5	0.0134	0.9956

Grafikten görüleceği gibi, Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağlamaktadır. Bu bize Co(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, b değerinin oldukça

büyük olmaması adsorbanın adsorplama yeteneğinin Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına göre düşük konsantrasyon aralığında çok iyi olmadığını göstermektedir.

Burada yine yukarıdaki grafikten anlaşılacağı üzere Langmuir izotermine büyük oranda uyum söz konusudur. Bu bize Ni(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu gösterir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, b değerinin oldukça büyük olması adsorbanın adsorbsiyon yeteneğinin çözeltinin düşük konsantrasyonlarda yüksek olduğunu gösterir.

Cu(II) metali Langmuir izotermine büyük oranda uyum söz konusudur. Bu bize Cu(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu gösterir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, b değerinin oldukça büyük olması adsorbanın adsorbsiyon yeteneğinin çözeltinin düşük konsantrasyonlarda yüksek olduğunu gösterir.

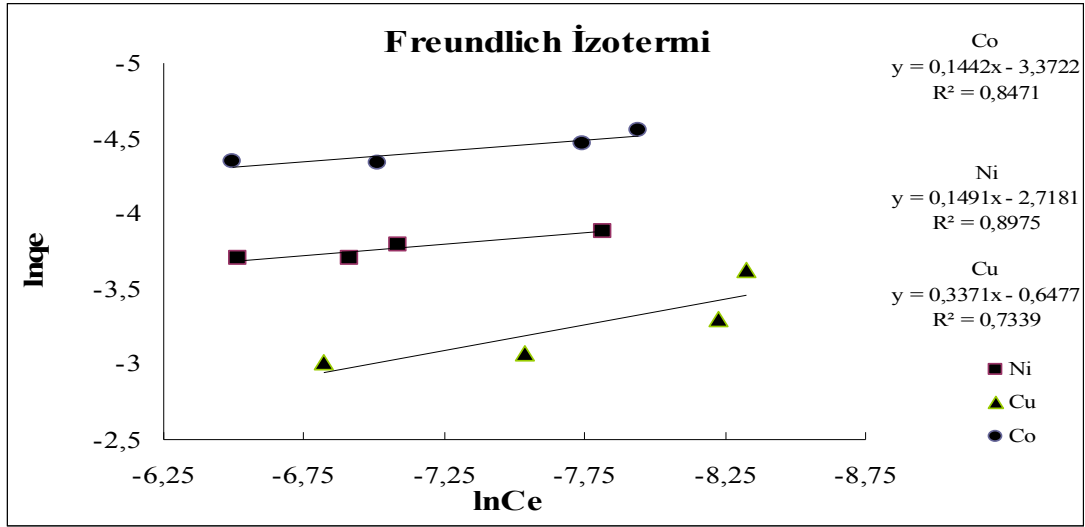
4.4.2. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

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

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

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

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izoterminden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.9. Co(II),Ni(II) ve Cu(II) için Freundlich İzotermi

Şekil 4.9’da Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi eğri doğrusallığa yakındır. Yani Cu(II) için deneyler Freundlich izoterminde uyum göstermektedir. Ancak eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının Langmuir izoterminde göre düşük olması Cu(II)’nin adsorbsiyonun Freundlich izoterminden daha çok Langmuir izoterminde uyum gösterdiğinin kanıtıdır. Yani Cu(II) iyonları adsorbana çok tabakalı tutunma yerine daha çok tek tabakalı olarak tutunmuştur.

Çizelge 4.2. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için Freundlich sabitleri

Metal iyonu	k	N	R ²
Cu(II)	12341.9	2.9665	0.7339
Ni(II)	45897.4	4.7711	0.8975
Co(II)	23398.5	8.1103	0.8471

Şekil 4.9’de lnq-lnC grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterminde uyduğunu gösterir. Eğrinin doğrusallıktan sapması, Co(II)

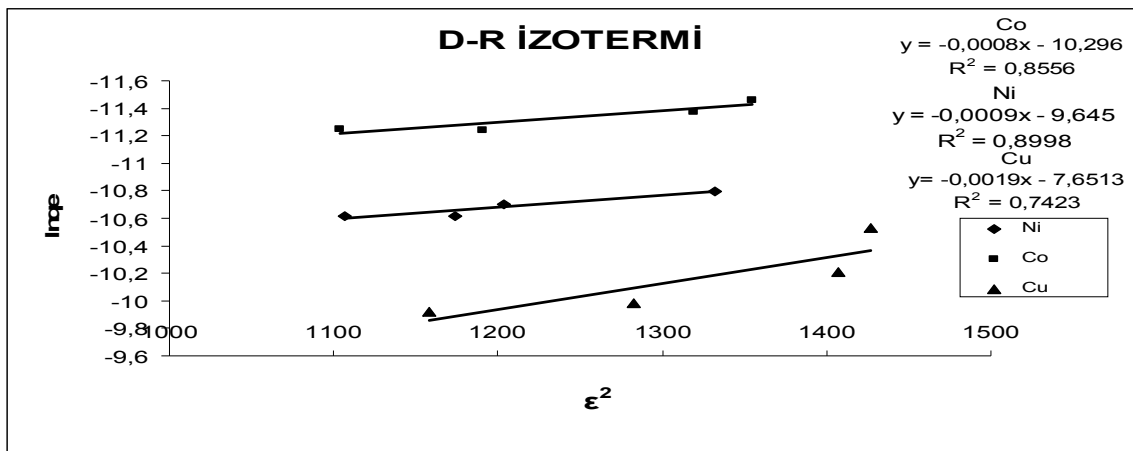
iyonlarının Freundlich izotermine uygun bir sorpsiyon davranışı sergilemediğini gösterir.

Şekil 4.9'de verilen Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi eğri doğrusallığa yakındır. Yani Ni(II) için deneyler Freundlich izotermine uyum göstermek tedir.

4.4.3. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için D-R (Dubinin –Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi

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

Adsorban olarak kullanılan AHAP-Si de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.10'da Cu,Co ve Ni (II) için D-R izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.10. Cu,Co ve Ni (II) için D-R İzotermi

Çizelge 4.3. Cu (II) Co(II) Ni(II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

Metal	E (kJmol ⁻¹)	k (mol ² k ⁻¹ J ⁻²)	q _m (mmolg ⁻¹)
Cu(II)	16,2221	0,0019	0,4014
Co(II)	25	0,0008	0,0311
Ni(II)	23,5702	0,0009	0,0681

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 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, 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon immobilize edilen silikajele adsorbanının Cu iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

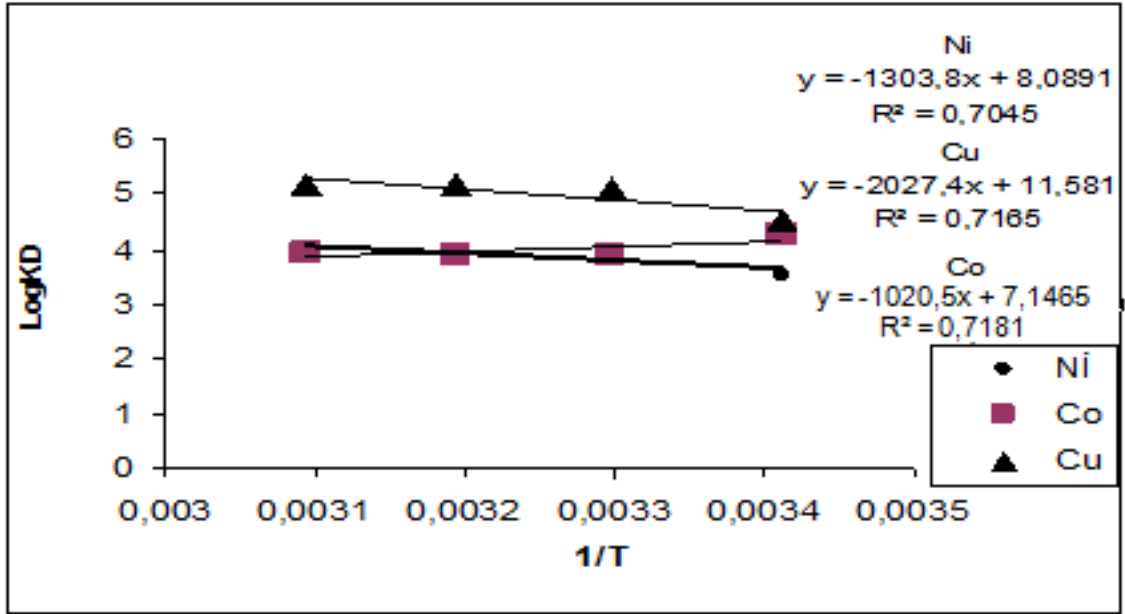
Adsorban olarak kullanılan AHAP-Si de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.10’de Cu,Co ve Ni (II için D-R izotermi çizilmiştir.

Çizelge 4.3.’da görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin 16 kJmol⁻¹’den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, AHAP-Si adsorbanının Ni iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

Çizelge 4.3.’de görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin 16 kJmol⁻¹’den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, AHAP-Si adsorbanının Co iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

4.4.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

AHAP-Si üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) 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 geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Cu,Co ve Ni (II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi adsorbanlarda Cu(II) için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır

Çizelge 4.4. Co(II) Ni(II) Cu(II)metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Metal	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	T (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	Denklem	R ²
Cu(II)	38,8189	169,8883	293	-10,9838	y=-2027,4x+11,581	0.7165
			303	-12,8674		
			313	-13,4827		
			323	-13,9253		
Ni(II)	24,9641	114,9705	293	-8,6187	y=-1303,8x+8,0891	0.7045
			303	-9,90212		
			313	-10,3414		
			323	-10,6724		
Co(II)	19,54	96,0546	293	-8,73956	y=-1020,5x+7,1465	0.7181
			303	-9,7963		
			313	-10,2140		
			323	-10,5493		

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif ; ΔG° değerleri negatiftir. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. ΔH° değerlerinin pozitif olması Cu(II) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır Her ne kadar kemisorpsiyon ısısı 20.9-418,4 kJmol⁻¹ (5,0-100 kcalmol⁻¹) arası olarak tanımlanıyorsa da genellikle 80-120 kJmol⁻¹ arasında değişir (Sağ ve ark.,2000). ΔH° değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH° adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne

alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

Çizelge 4.11. 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 Ni(II) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır ΔH^0 değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

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 Co(II) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır. ΔH^0 değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

5. SONUÇ

Silikajelin yüzeyinde kimyasal modifikasyon için kullanılabilir çok sayıda hidroksil grubu olması ve bunların amino silanlara karşı oldukça duyarlı özellik göstermektedir. Bu amaçla silikajelin yüzeyi önce 3-aminopropil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye kovalent yolla 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon bileşiği immobilize edilmiştir.

Adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiş ve bu amaçla hazırlanan 1.10^{-4} M Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal çözeltilerinden 10'ar mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir. 0,025 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Ni(II) ve Co(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. 0,05 gram adsorban miktarı 1.10^{-4} M Cu(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Ni(II) ve Co(II) için 0,025gram, Cu(II) metal çözeltileri için 0,05 gram kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.

1.10^{-4} M Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyon çözeltileri, 0,01 gram adsorbanlar üzerine ilave edilerek 3 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiş. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyon çözeltileri adsorban ile etkileşme süresi arttıkça tutulan iyon miktarı da artmakta ve belli bir değerden sonra temas süresi ne kadar artırılırsa artırılın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

AHAP-Si bileşiği Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyon sorpsiyonları, farklı pH'larda yapılan çalışmalardaki sonuçlarda Co(II) ve Ni(II) iyonları için düşük pH'larda adsorbanın

metal iyonlarını sorpsiyonu oldukça düşüktür. Co(II) ve Ni(II) iyonları için pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görülür. Co(II) iyonu için pH=6'da, Ni(II) iyonu için pH= 5'de sorpsiyon maksimuma ulaşmıştır. Cu(II) iyonu için ise düşük pH'larda (pH 1–2) adsorbanın metal iyonu sorpsiyonun oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Cu(II) iyonu için pH= 6 da sorpsiyon maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir.

CuCl₂.2H₂O, NiCl₂.6H₂O ve CoCl₂.6H₂O metal tuzları kullanılarak adsorban ve metal kationları arasında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve 0.01 g sabit miktarda adsorban miktarının, konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığı ve adsorbanın metal tutma kapasitesinin dolmasıyla konsantrasyon artışının adsorpsiyona etki etmediği gözlenmiştir.

Dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50 °C) sıcaklığın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş. Sabit adsorban için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Cu(II) ve Co(II) iyonları Langmuir, Ni(II) iyonlarının ise hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uyan sorpsiyon davranışı sergilemişlerdir. D-R izoterminden, Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile tutuldukları anlaşılmıştır. Burada hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

AHAP-Si üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) 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. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır. D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- Allara, D.L. ve Nuzzo, R.G., 1985. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir*, 1, 52–66.
- Atkins, P. W., 2001. *Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres*, Tokyo 1998; I. Baskı, Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık,
- Ayar, A., 1991. Co(II) yüklü Sporopollenin Kullanarak Aminoasitlerin Ligand Değişirme Kromatografisi ile Ayrılması ve Bazı Parametrelerin Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Ayar, A., 1997. Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Ayar, A., ve Mercimek B., 2006. Interaction of Nucleic Acid Bases and Nucleosides with Cobalt İons Immobilized in a Column System. *Process Biochem*, 41, 1553–1559.
- Bailey, E.S., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Wat. Res.* 33(11) 2469.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M. ve Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.

- Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., 1987. Çevre Sorunları ve Korunma. *İstanbul Üniversitesi Mühendislik, Fakültesi Yayınları*. No:73, İstanbul.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1986. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Bilman, J. H., and Tai, K. M., 1958. Reduction of Schiff Bases, II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds. *J Org Chem*. 23, 535–539
- Birbiçer, N., 1998. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Momplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Brohi, R., Topbaş, T., Karaman, R., 1998. Çevre Kirliliği. *T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları*, Ankara.
- Brooks, J. ve Shaw, G., 1997. *Trans.Bose.Res. Inst.*,40(2), London.
- Castillo, I., Fernandez-Gonzalez J. M. ve Garete-Morales J. L., 2003. Synthesis and Solid State Structures of Copper(II) Complexes of Schiff Bases Derived from Cyclopropyl and Cyclobutylamine. *Journal Molecular Structure*, 657, 25-35.
- Ceyhan, Ö., 2001. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite. *D., Turk J Chem*, 25, 193-200, TÜBİTAK.
- Deorkar, N.V. ve Tavlarides L.L., 1997. A Chemically Bonded Adsorbent for Separation of Antimony, Copper and Lead. *Hydrometallurgy*, 46(1997),121 – 135

- Erciyes, N., Gürten, A., Abdullah, M. ve Ayar, A., 2004, Adsorption of indole and 2-methylindole on ligand-exchange matrix. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 91–95,
- Flynn, N.T., Tran, T.N.T., Cima, M.J., ve Langer, R., 2003. Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media. *Langmuir*, 19, 10909–10915.
- Garg, B.S., Sharma, R.K., Bhojak, N., ve Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*, 61:94-114.
- Gawalt, E.S., Lu, G., Bernasek, S.L., ve Schwartz, J., 1999. Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, 15, 8929–8933.
- Gezici O., 2004. Hüyük Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*
- Göde, F., 2002. Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve Atık sulara uygulanması. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*
- Gode, F. ve Pehlivan E., 2007. Sorption of Cr(III) onto Chelating b-DAEG–sporopollenin and CEP–sporopollenin Resins. *Bioresource Technology*, 98, 904–911
- Gurten, A., Ucan, M., Abdullah, M. ve Ayar, A., 2005. Effect of the Temperature and Mobile Phase Composition on the Retention Behavior of Nitroanilines on Ligand-exchange Stationary Phase. *Journal of Hazardous Materials.*, 152(2–3), 1532–1537.

- Ho, Y. S., Porter, J. F., ve 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., ve Milis, N.F., 1973. Adsorption, Biochemical Engineering. *2nd ed*, Academic Press, Tokyo, 434.
- Jain C.K., ve Sharma,K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon. *Adsorption Models and Kinetics, Water Air and Soil Pollution*, 137, 1.
- Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A. ve Gesser, H. D., 1990. Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals. *Talanta*. 37, 491.
- Kasahara, I., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S.S., Taguchi, S. ve Goto, K., Bunseki Kagaku., 1993. 42, p. 107.
- Kilislioğlu, A. ve Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin. *Applied Radiation and Isotopes* 50,155.
- Kumar, A., Rao, N.N., ve Kaul, S.N., 2000. Alkali-Treated Straw Xanthate as Low Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal-Preparation,Characterization and Application.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I.,ve Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth. *J. Flourine Chem.*, 115,41.

Mark, H. F., 1980. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Martin, J.T ve Juniper, B.E., 1970. The Cuticles of Plants. R. ve R. Clark Ltd., Printed in Great Britain Edinburgh

Patai, S., 1970. The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group. London.

Pehlivan, E., 1991. Lycopodium Clavatum'dan Elde Edilen Ligand Değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*

Pekin, B., 1996, *Fizikokimya 2*, Cilt: 2., İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Pereira, M.G. ve Arruda, M.A.Z., 2003. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques. *Microchim. Acta*, 141, 115. *Bioresource Technology*, 71, 133.

Pratt, E. F., ve Kamlet, M. J., 1961. Reaction Rates by Distillation, IX The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J Org Chem* 26, 4029–4032

Pyell, U., Stork, G., ve Fresenius, J., 1992. *Anal. Chem.* 342, 342.

Sağ, Y. ve Kutsal, T., 2000. Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on Zoogloea Remigera and Rhizopus Arrhizus. *Biochemical Engineering Journal*, 6,145,

- Selvakumar Mosae, P., Suresh E. ve Subramanian, P.S., 2007. Synthesis, Spectral Characterization and Structural Investigation on some 4-aminoantipyrine Containing Schiff Base Cu(II) Complexes and Their Molecular Association. *Polyhedron*, 26, 749-756.
- Serin, S. ve Gök, Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *T.Kimya D.C.*, 12(3), 325-331
- 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.
- Skoog D.A., West, D.M. ve Holler F.J., 1999. *Analitik Kimya*. Bilim Yayıncılık, Ankara, II. Cilt
- Thom, I., ve Lambertb, J., 1999. NMR Analysis of Sporopollenin from *Typha Angus tifolia* Friedhelm Ahlers. *Phytochemistry*. 50, 1095-1098,
- Twort, A. C., Law, F. M., ve Crowley, F. W., 1985. *Water Supply*. 205, 209, 220 ,Third Edition, Thomson Litho Ltd., East Kilbride, Scotland.
- Uçan, M., 2002. Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi. *Doktora Tez,i Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde*
- 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.

Unger, K.K., 1990. Packing and Stationary Phases in Chromatographic Techniques. *Marcel Dekker, New York*,

Ünlü ,N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.

Ünlü, N. ve Ersoz, M., 2006. Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto a Low Cost Biopolymeric Sorbent from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Material*, 136(2), 272–280.

Velicangil, 1987. *Endüstri Sağlığı ve Meslek Hastalıkları*, T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Yakın ve Ortadoğu Çalışma Eğitim Merkezi, Ankara.

Weber W.J.J., 1972. *Physicochemical Process For Water Quality Control*. Wiley, New York, Pg 199–219.

Wilmesmeier, S., Steuernagel S., ve Wiermann R., 1993. Comparative FTIR and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopic Investigations on Sporopollenin for Different Systematic Origins. *Zeitschrift für Naturforschung*, 48, 697.

Woehlecke H., Lerche D. ve Ehwald R., 2002. Sporopollenin Microcapsules Application for Chromatography and Encapsulation, Proceedings of the X. International BRG Workshop on Bioencapsulation .*Cell Physiology and Interactions of Biomaterials and Matrices*, 183-186, 26-28 April, Prague, Czech Republic Poster,19, 183-186.

Yıldız, S., 2000. *Fizikokimya I Maddenin Halleri*, İkinci Baskı, Konya

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Murat TORUN
Doğum Tarihi ve Yer : 15.01.1980 / KARAMAN
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 506 546 89 72 - 0 530 660 43 01
e-mail : murattorun70@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmet Bey Üniv. Kamil Özdağ Fen Fakültesi- Kimya Bölümü	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2002
Lise	Karaman Lisesi	1997

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2005-2013	Biskot Bisküvi Çikolata Fabrikası	Üretim Şf.