

**GÖZENEKLİ YAPILARIN MODİFİKASYONU VE
METAL UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

Ali BİLGİÇ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ocak-2013

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

**GÖZENEKLİ YAPILARIN MODİFİKASYONU VE METAL
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ali BİLGİÇ**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2013

TEZ ONAYI

Ali BİLGİÇ tarafından hazırlanan“ **Gözenekli Yapıların Modifikasyonu ve Metal Uzaklaştırılmasında Kullanımı**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Jüri Üyeleri

İmza

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ
(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:04/01/2013

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL
Enstitü Müdürü

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ali BİLGİÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÖZENEKLİ YAPILARIN MODİFİKASYONU VE METAL UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Ali BİLGİÇ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Ocak, 2013, 66 sayfa

Bu çalışmada öncelikle Sporopollenin yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilanın bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşturulmuştur. Hazırlanan modifiye sporopolleninin uç fonksiyonel grubuna 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit bileşiğinin uygun fonksiyonel grubu kovalent yolla immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon reaksiyonu infrared spektroskopisi yöntemiyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTG ve DTA analizleri ile belirlenmiştir. İmmobilize edilmiş sporopollenin üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorbanlanması, 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 izotermi çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermine 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: Sporopollenin, Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Termodinamik.

ABSTRACT

Ms. Thesis

MODIFICATION OF POROUS STRUCTURES AND USING IN METAL REMOVING

Ali BİLGİÇ

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

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

January, 2013, 66 pages

In this study, firstly monolayer was composed with modifying of 3-chloropropyl-trimethoxysilane compound to the surface of sporopollenin. Convenient functional group of 4-[(2-hydroxybenzylidene) amino] benzoic acid was immobilized to functional group of prepared- modified sporopollenin via covalent. Immobilization reaction was characterized with infrared spectroscopy method. Thermal properties of synthesized compound were determined by TGA-DTG and DTA analysis. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Co(II) metal ions on immobilized sporopollenin 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: Sporopollenin, Self Assembled Monolayers, Immobilization, Adsorption, Adsorption Isotherm, Thermodynamic

ÖN SÖZ

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

Bu çalışmam boyunca gerek teorik gerekse uygulama aşamalarında ve bu konu doğrultusunda hem çalışmaların yönlendirilmesini hem de araştırma noktasında laboratuvar 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. İlkay Hilal GÜBBÜK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Ahmed Nuri KURŞUNLU ve Y. Lisans arkadaşım Murat Torun'a sonsuz 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.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan başta aileme, sayın Dr. Hasan ÇALTI ve Suzan TANIŞ' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

ALİ BİLGİÇ

Ocak, 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	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. Sporopollenin	8
2.2.1.Sporopollenin Yapısı	10
2.2.2. Sporopollenin Özellikleri	12
2.2.3. <i>Lycopodium Clavatum</i> ’dan Sporopollenin Eldesi.....	12
2.2.4. Sporopolleninin ligand değiştirici olarak uygunluğu	13
2.2.5.Sporopollenin ile İlgili Yapılan Çalışmalar	14
2.2.6. Sporopollenin’in Yüzey Modifikasyonu	16
2.3. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Önemleri	18
2.4. Adsorpsiyon	20
2.4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması	21
2.4.2. Adsorpsiyonun Özellikleri	23

2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler	23
2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi	24
2.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	28
2.5.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon	28
2.5.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon	28
2.6. Adsorpsiyonun Termodinamiği	29
2.7. Çevre Kirleticisi Bazı Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	30
2.7.1. Kobalt	30
2.7.2. Bakır	30
2.7.3. Nikel.....	31
3. MATERYAL VE METOD	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.1.2. Kullanılan Aletler	33
3.2. Metot.....	34
3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması	34
3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	35
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	36
3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	36
3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	36
3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	37
3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	37
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Sporopolleninin Yüzeyinin CPTS İle Modifikasyonu ve 4-[(2- hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit ile İmmobilizasyonu	39
4.1.1. FT-IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	39

4.2. Bileşiklerin Termal Analizleri	40
4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	41
4.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....	41
4.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	42
4.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	43
4.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	44
4.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	45
4.4. Adsorpsiyon İzotermleri	46
4.4.1. Cu(II), Ni(II), Co(II) Metal İyonları için Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri	46
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	52
4.4.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	55
5. SONUÇ	59
6. KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	22
Çizelge 3.1: Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler	36
Çizelge 3.2: Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler	36
Çizelge 3.3: pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler	37
Çizelge 3.4: Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler	37
Çizelge 3.5: Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler	38
Çizelge 4.1: Sporopellenin, 3-kloropropil-trimetoksisilan-Sporopollenin ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 3-kloropropil-trimetoksisilan-sporopollenin'in TGA-DTA verileri	41
Çizelge 4.2: Co(II) için Langmuir sabitleri	47
Çizelge 4.3: Ni(II) için Langmuir sabitleri	48
Çizelge 4.4: Cu(II) için Langmuir sabitleri	49
Çizelge 4.5: Cu(II) için Freundlich sabitleri	50
Çizelge 4.6: Co(II) için Freundlich sabitleri	51
Çizelge 4.7: Ni(II) için Freundlich sabitleri	52
Çizelge 4.8: Cu (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler	53
Çizelge 4.9: Ni (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler	54
Çizelge 4.10: Co (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler	55
Çizelge 4.11: Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	56
Çizelge 4.12: Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	57
Çizelge 4.13: Co(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</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: Ambrosia Trifida (15 µm) 'nın SEM fotoğrafı.	9
Şekil 2.6: Lycopodium Clavatum (20 µm)'un SEM fotoğrafı.	9
Şekil 2.7: Lycopodium (Apple Scientific) (40µm)'ın SEM fotoğrafı	10
Şekil 2.8: Sporopollenin'in yapısı	11
Şekil 2.9: Sporopolleninin karatenoidlerden türetilmiş yapısı	13
Şekil 2.10: Sporopollenin fenolik bileşiklerin iki türü	15
Şekil 2.11: Sporopollenin ¹ H NMR spektrumu	15
Şekil 2.12: N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları	18
Şekil 2.13: Adsorplanan ve Adsorplayan Katı	20
Şekil 2.14: Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik	25
Şekil 2.15: Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik	26
Şekil 3.1 : 3-kloropropil-trimetoksisilan'ın(CPTS) sporopollenin'e bağlanması ...	35
Şekil 3.2: 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit 3-kloropropil-trietoksisilan-sporopollenin'in (HBAB -Sp) elde edilmesi	35
Şekil 4.1: Sp, Sp-CPTS ve HBAB-Sp'nin FT-IR Spektrumları	40
Şekil 4.2: Sp, Sp-CPTS ve Sp-HBAB bileşiklerinin termal analizleri.	40
Şekil 4.3: Cu Adsorban miktarının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi	42
Şekil 4.4: Temas süresinin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi.	43
Şekil 4.5: pH'nın, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi.	44
Şekil 4.6: Konsantrasyonun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi	45
Şekil 4.7: Sıcaklığın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi	46
Şekil 4.8: Co(II) için Langmuir İzotermi	47
Şekil 4.9: Ni(II) için Langmuir İzotermi.....	48
Şekil 4.10: Cu(II) için Langmuir İzotermi	48
Şekil 4.11: Cu(II) için Freundlich İzotermi	50

Sayfa

Şekil 4.12: Co (II) için Freundlich İzotermi	51
Şekil 4.13: Ni (II) için Freundlich İzotermi	52
Şekil 4.14: Cu (II) için D-R İzotermi	53
Şekil 4.15: Ni(II) için D-R İzotermi	54
Şekil 4.16: Co(II) için D-R İzotermi	55
Şekil 4.17: Cu(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri	56
Şekil 4.18: Ni(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri	57
Şekil 4.19: Co(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri	58

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
Q₀	Doygunluk sabiti
q_m	Maksimum kapasite
M	Molarite
g	Gram
L	Litre
m	Adsorban miktarı
C_e	Metal iyonunun denge konsantrasyonu
C₀	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
C_s	Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu
R	Evrensel gaz sabiti
k_{D-R}	D-R izotermi sabiti

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

Kısaltmalar

Açıklama

CPTS	3-kloropropil-trimetoksisilanın
HBAB	4 - [(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit
HBAB-Sp	4- [(2 -hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 3-kloropropil trimetoksisilan- sporopollenin
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri

1.GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin ilerlemesi ile birlikte endüstriyel kuruluşların artması, hayatımız için vazgeçilmez olan tabiatın, toksik maddelerle kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Özellikle sanayisi gelişmiş ülkelerde, sıvı endüstri atıklarından kaynaklanan kirlilik oldukça yaygın bir problemdir. Endüstriyel üretim tesisleri kaçınılmaz olarak ağır metallerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Açığa çıkan bu metaller su, hava ve toprakta birikmektedir.

Suda bulunabilecek her türlü kimyasal madde belirli bir derişim üzerinde sağlık için zararlıdır. Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellik, insanlar tarafından oluşturulamamaları ve yok edilememeleridir. Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80' ini metaller oluşturur.

Günümüzde ağır metal kirliliklerini gidermeye yönelik pek çok metot uygulanmaktadır. Bunlar arasında kimyasal çöktürme yöntemleri, membranla ayırma işlemleri, iyon değiştirme yöntemleri ve adsorpiyon tekniklerini saymak mümkündür. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (CH=N) grubu içeren ve genel olarak RCH=NR' genel formülüyle gösterilen bileşiklere "Schiff bazı" denir. Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir.

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden biri 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 komplekslerinin uygulama alanları; 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 sulardaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalarda schiff bazının bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Serin ve ark., 1988).

Gelişmiş ülkelerde farklı polimerik maddeler ve sentetik reçineler kullanarak yapılan iyon değişimi ve adsorpsiyon teknikleri pek çok atık su arıtma proseslerinde seçilen metottur. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi için ucuz alternatif teknolojilerin ya da doğada bol bulunan ekonomik inorganik veya organik alternatif sorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Bailey ve ark., 1999; Kumar ve ark., 2000).

İyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler, belirli teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır (Pereira ve ark., 2003; Kantipuly, 1990). Polimerik desteğe, uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları:

- Mekanik kararlılığı düşürür.
- Kimyasal maddelere karşı dayanıksızdır.
- Şişme özelliği gösterir.
- Tersinmez adsorpsiyon verir.

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar ve ark.,1997).

İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

- İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- Metal iyonları sorpsiyonu hızlıdır.
- Şişme özelliği göstermez.
- İyi bir seçimlilik sağlar.

İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların direk bağlanması zordur. Ancak bu, yüzeyin aktivasyonu veya modifikasyonundan sonra başarılabilir (Unger, 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez.

Bu çalışmada, Sporopollenin 3-kloropropil-trimetoksisilan (CPTS) ile modifiye edilerek 3-kloropropil-trimetoksisilan sporopolleninin sentezlendi. Hazırlanan bu modifiye Sporopollenin'in fonksiyonel grubu, 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit (HBAB) bileşiğinin uygun fonksiyonel grubuna kovalent bağlama yolu ile immobilize edildi. İmmobilize sporopollenin yüzey yapısı Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile incelendi. TGA, DTA ve DTG gibi termal analizler yapıldı. İmmobilize edilen 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino] benzoikasit 3-kloropropiltrimetoksi silan-sporopollenin (HBAB-Sp)'in üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının

adsorpsiyonuna, pH'ın, adsorban miktarının, çözelti konsantrasyonunun, etkileşim süresinin ve reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendi. Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin–Radushkevich) izotermi hesaplandı. Sorpsiyon işleminin termodinamiği çalışıldı ve sistem için ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 gibi parametreler her metal iyonu için ayrı ayrı hesaplandı.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli 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 (Van der waals, gulomb, hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağı etkileşimlerini içerebilir).

2.1.2. Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları

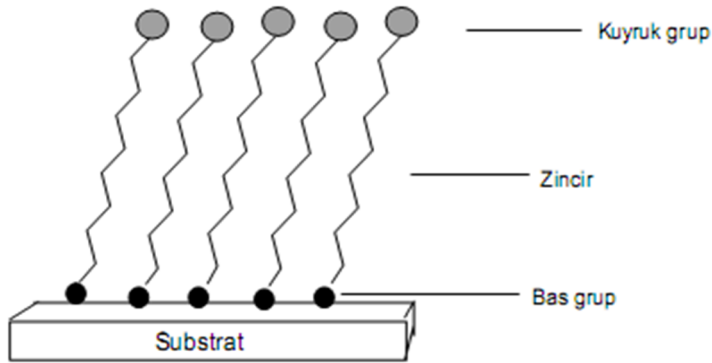
Kendiliğinden Toplanmanın Kullanım Alanları Şunlardır;

- Yoğun ve kararlı yapılarından dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede,
- Yüksek moleküler düzene sahip oldukları için elektro optik cihazlarda,
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak,
- Mikro elektronik (bilgisayar chip'i),
- Kimyasal buhar depozisyonunda,
- Yakıt hücrelerinde,
- İyon pillerinde,
- 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 tabakalar olarak adlandırılır.

Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş grup, 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 eden, film ucu ve çevreyle ara yüzey oluşturan bölgedir. Zincir kısım ise filmin diğer moleküllerle olan etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman ve ark.,1996).



Şekil 2.1. SAM film oluşumunun gösterilmesi (Ulman ve ark.,1996).

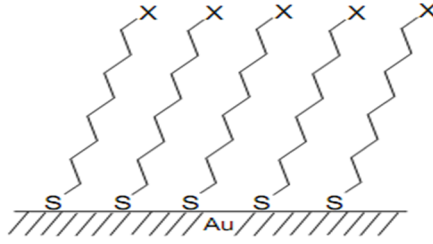
Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Bunlara bazı örnekler: Moleküler tanıma, enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması, organik materyallerin metalleşmesi, korozyon önleme, moleküler kristal büyümesi, sıvı kristallerin hizalanması, pH'a duyarlı aygıtlar, µm veya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

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

Metal üzerine organosülfür

Sülfür bileşenleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları Ag, Pt, Hg, Fe ve Au metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Bain ve ark., 1989). Au üzerine alkantiyol tekli tabakaları en çok araştırılan ve anlaşılan bölümdür. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri Au üzerine alkan tiyolların iyi tanımlanan sırada olması, vakumda buharlaştırmayla Au film hazırlamanın kolaylığı ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama kolaylığıdır. Alkantiyol tekli tabakaları μM 'dan mM ' a değişen tiyol konsantrasyonları ile etanol çözeltisinden depolanmıştır (Allara ve ark., 1985).

Au yüzeyine tiyol baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ meydana gelmesiyle olmaktadır. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğunu göstermektedir (Flynn ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Alkantiyol'un altın üzerine tekli tabaka oluşturması (Flynn ve ark., 2003).

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

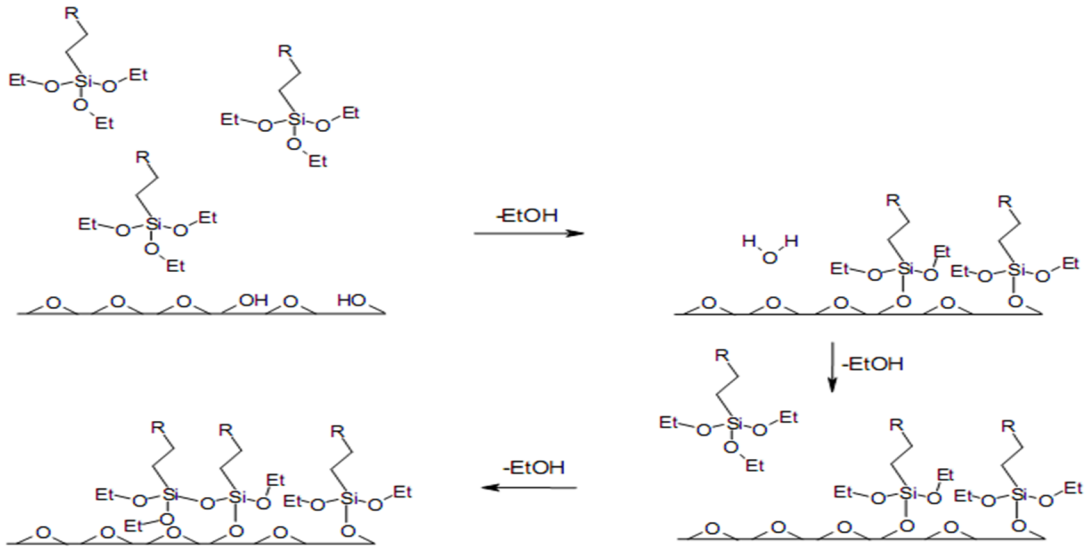
Belli fonksiyonelleştirici gruplar:

—CH₃; —OH; —COOH; —(C=O)OCH₃;
—O(C=O)CH₃; —OSO₃H şeklinde verilebilir.

Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, oksit yüzeyleri üzerine organosilikon moleküllerinin bağlanmasıdır. Organosilikon bileşenli kemisorpsiyon için

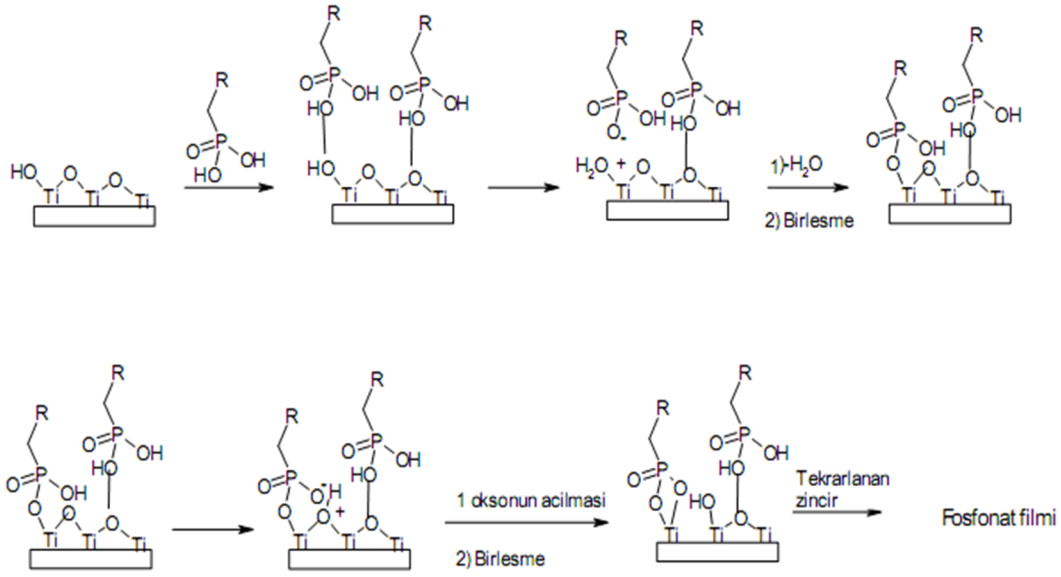
hidroksillenmiş bir yüzey gerekir. Hidroksillenen oksid yüzeyleri, üzerine kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılabilir. Alkilaminosilanlar, alkilalkoksi silanlar, alkiltrioklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, Al_2O_3 , silika jel oksidleri içeren çoğu oksid yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Hidroksil yerleri bittikten sonra film, oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon boyunca ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanır (Ulman,1991). Oksid yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemleri sulu ortamlarda kararsızdır.



Şekil.2.3. Oksid yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu (Ulman,1991)

Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit tekli tabakaları

Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerinin pek çok örneği vardır. Organooksiasit olarak genellikle karboksilik asit ve fosfonik asit kullanılır. Oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşumu asit baz reaksiyonlarının oluşumu olup bir yüzey tuzu üretilir. Çünkü fosfonik asitler alkali ve geçiş metalleri için güçlü ligand özellikleri gösterir. Fosfonik asit kendiliğinden toplanan tekli tabakaları yüksek yüzey alanlı Al_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).

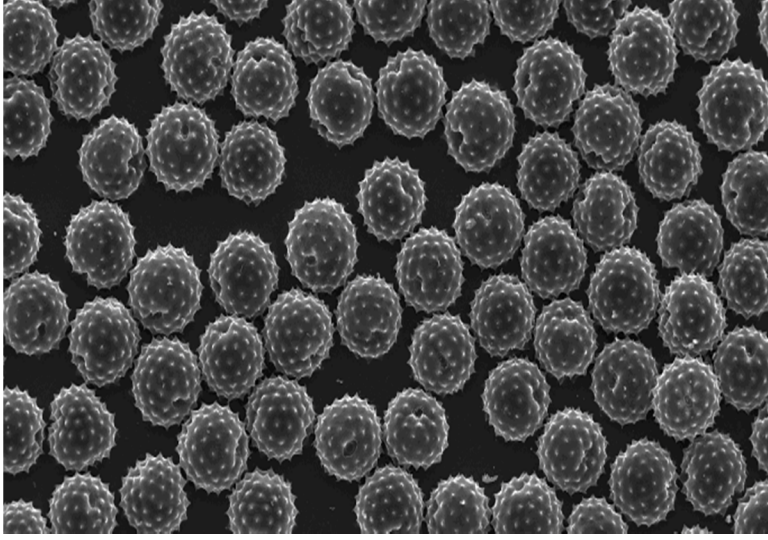
2.2 Sporopollenin

Sporopollenin, yosun ve eğreltiotu sporları ve en çok polen tahılının dış zarlarında meydana gelen doğal bir biopolimerdir. Sporun ve polen zarlarının, iki tabakası vardır; iç olanı intine, sporopollenin içeren dış olanı, exine olarak bilinir. Başka bir ifadeyle; sporopollenin, tabii olarak bitkilerden elde edilebilen doğal bir biyomakromoleküldür. Yani bitki sporları ve polen taneciklerinin dış tabakasındaki sert kısımdır. Güçlü alkalilerin ve asitlerin kullanılması ve organik çözücüdeki bitki sporlarının ekstrakte edilmesiyle sporopollenin elde edilebilir. Bu reaksiyondan sonra elde edilen sporopolleninde orijinal sporun yapısı aynı kalır.

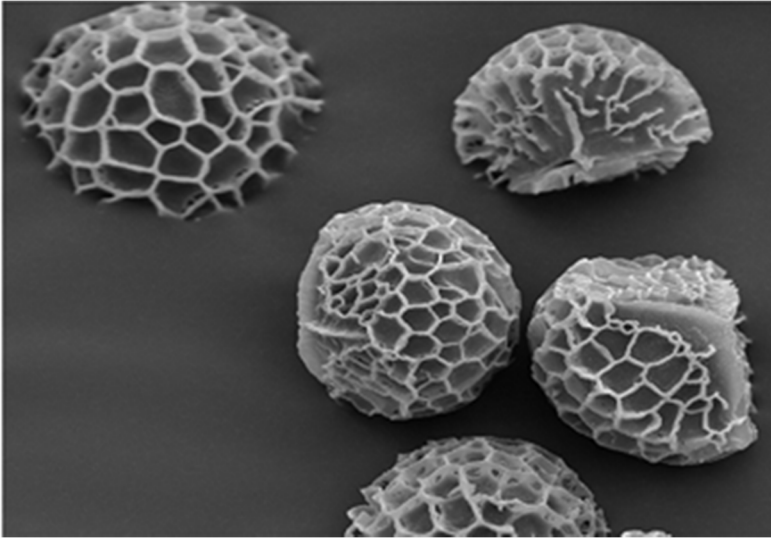
Sporopollenin karbon, oksijen ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Çok kararlı organik bir bileşik olarak bilinir. Çok eski kayalıklarda ve tortulardaki varlığı bunun kanıtıdır. Kimyasal oluşumu kimyasal kararlılığından dolayı, tam bilinmemektedir. Alifatik zincirler ve aromatik gruplardan oluştuğu söylenmektedir. Karakteri polikarotenoid gibi tasvir edilmektedir.

Sporopollenin partükülleri monodispersdir. Doğada nadir bulunmakta ve bu partüküllerin morfolojisi ve boyutları birbirine çok benzemektedir. 1–2 mikron

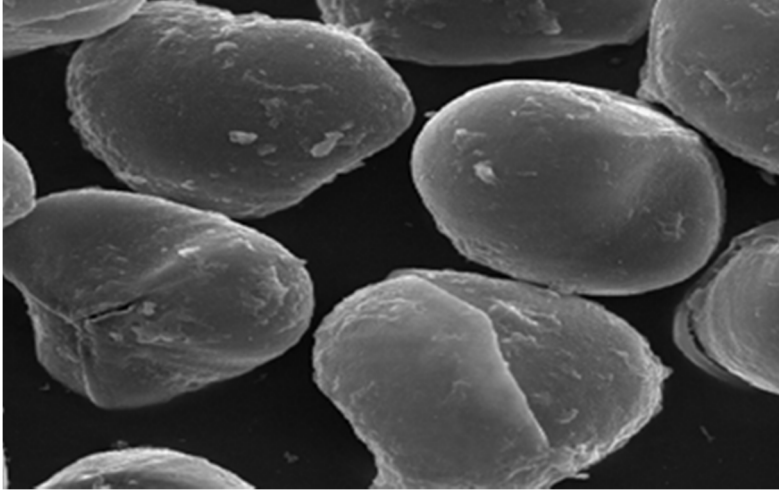
kalınlığındaki duvarlar ile büyük iç boşluklara sahiptir. Şekilleri genelde yuvarlaktır. 1–240 mikron çapında olanlar doğada bulunmaktadır. Sporopollenin bulunduğu sporların boyutları ve şekilleri Şekil 2.5, Şekil 2.6 ve Şekil 2.7 verilmiştir.



Şekil 2.5. *Ambrosia Trifida* (15 μm) 'nın SEM fotoğrafı.



Şekil 2.6. *Lycopodium Clavatum* (20 μm)'un SEM fotoğrafı.



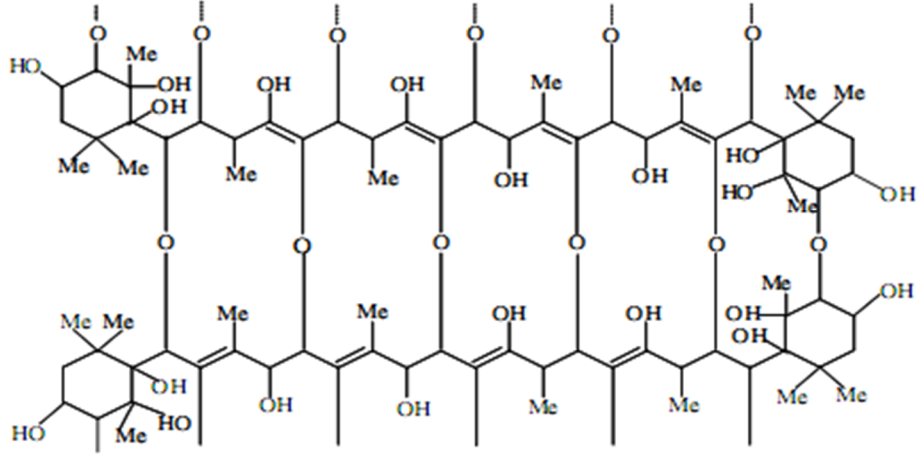
Şekil 2.7. Lycopodium (Apple Scientific) (40µm)'ın SEM fotoğrafı

Sporopollenin, kimyasallara karşı yüksek ölçüde dirençli ve kararlıdır. Mineralin asit ve bazlara uzun süre maruz kaldıktan sonra bile iyi bir stabilitesinin olduğu sabit bir kimyasal yapısı vardır. Sporopollenin kimyasallara karşı yüksek direnç, yüksek tutma kapasitesi, kararlı kimyasal yapı, mineral asit ve alkaliler için kararlı moleküler yapı, çevreyle dost, uygun maliyet vb özellikleri ile dikkat çekmektedir. Sporopollenin polimerik yapısı, ona bazı grupların modifiyesi için uygundur. Düşük maliyeti ve su ortamından ağır metalleri taşımasından dolayı adsorban olarak kullanılmaktadır. Sporopolleninin bazı fonksiyonlandırılan formları, kation veya ligand değiştiriciler olarak kullanılmaktadır.

2.2.1.Sporopollenin Yapısı

Sporopolleninin başka bir özelliği de spor büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmemesidir. Lycopodium clavatum sporları 20 mikronluk bir çapa sahip olup düzgün bir yapıdadır. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopolleninin önemini artırmaktadır. Akış hızının düzgün olması ve net ayırmalar, tanecik büyüklüğünün düzgün olmasına bağlıdır (Pehlivan, 1991).

Sporopollenin enzimatik parçalanmalara ve kuvvetli asidik veya bazik ortamlardaki hidrolitik bozunmalara karşı oldukça dayanıklıdır (Martin ve ark., 1970).



Şekil 2.8. Sporopollenin'in yapısı.

Sporopollenini tek tip bir makromolekül olarak tanımlamak mümkün değildir. Pteridophyt ve Spermatophyta'dan türetilen sporopollenin üzerinde yapılan infrared spektroskopisi ve ^{13}C NMR spektroskopisi çalışmaları, sporopollenin yapısında alifatik, aromatik, hidroksil, karbonil/karboksil ve eter fonksiyonel gruplarının değişik oranlarda var olduğunu göstermiştir (Wilmesmeier ve ark., 1993). Şekil 2.8 de sporopolleninin yapısı gösterilmiştir.

Sporopollenin hem hidrofobik hem de hidrofilik fonksiyonlar gösterir. Suda kolaylıkla ıslanabilir olmasına rağmen şişme özelliği azdır. Alkoller ve aminler gibi amfifilik sıvılarda çok iyi şişer. Amfifilik moleküller arasında alkolleri, fenolik bileşikleri, asit ve alkali aromatik molekülleri, proteinleri sayabiliriz. Bu moleküller sporopollenin üzerine sulu çözeltilerden tersinir bir bağlanma ile immobilize edilebilir (Woehlecke ve ark. 2002).

Yapılan deneyler sporopolleninin karatenoidler ve karetenoid esterlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir. Bugünlerde sporopollenin biyopolimer olarak dikkate alınmaktadır ve ayrıntılı kimyasal yapısı henüz bilinmemektedir. Sporopolleninin ampirik formülü $\text{C}_{90}\text{H}_{144}\text{O}_{27}$ olarak bulunmuştur.

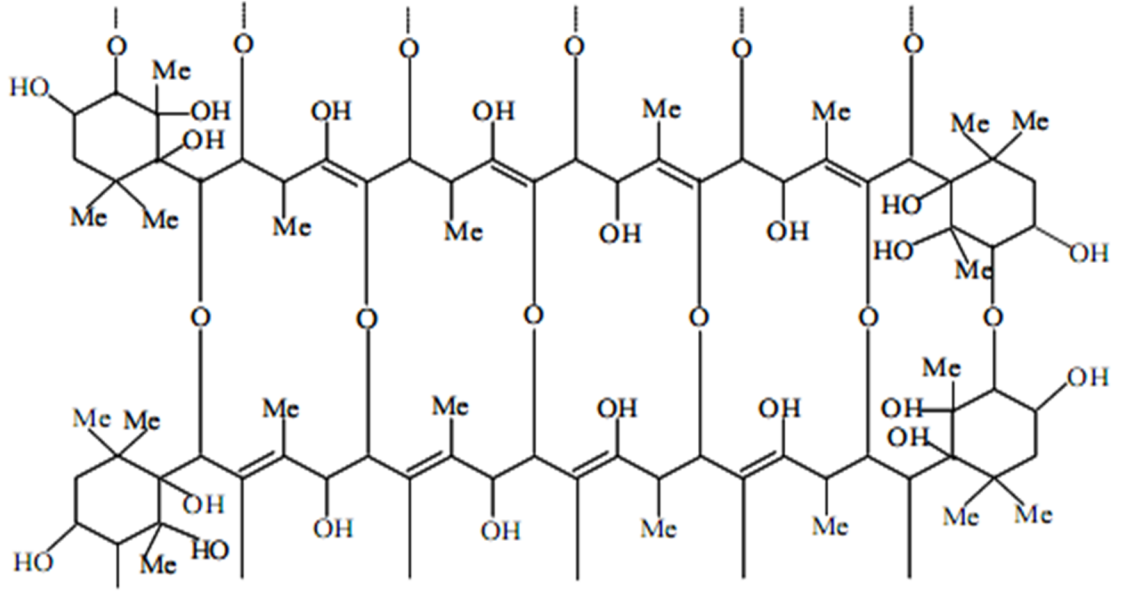
Sporopolleninin birtakım şelat değiştiricileri karboksil, epoksi ve gliksim formundadır ve ligand değiştirici olarak araştırılmaktadır (Gode ve ark., 2007).

2.2.2. Sporopollenin Özellikleri

- Sporopollenin tabii olarak bitkilerde mevcut olduğundan kolayca elde edilebilir.
- Kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahiptir. Çeşitli çözücülerle ve asitlerle reaksiyona sokulduğunda yapısında herhangi bir değişiklik ve çözünme gözlenmemiştir.
- Tanecik boyutu uygun ve tek tiptir. *Lycopodium Clavatum*'dan elde edilen Sporopollenin; 20 mikron çapında, sabit çok ince tanecikli, homojen bir yapıya sahiptir. Bu sabit tanecik büyüklüğü sporopollenin önemini artırır. Akış hızının düzgün olması ve net ayırmalar, tanecik büyüklüğünün düzgün olmasına bağlıdır.
- Etkin ve yüksek tutma kapasitesine sahiptir.
- Sporopollenin, fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip olan büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı tabii bir polimerdir.
- Düzgün bir molekül yapıya sahiptir.

2.2.3. *Lycopodium Clavatum*'dan Sporopollenin Eldesi

Aseton çözücüsünde bulunan *Lycopodium Clavatum* kaynatılır. Yağı çıkarılan sporlar biriktirilir. Yağı az çıkarılan *Lycopodium Clavatum* potasyum hidroksit çözeltisinden geçirilir. Sporlar sıcak su ve etanolla yıkanır. Sporlar süzülerek toplanır, havada kurutulur ve fosforik asitle yedi gün süresince kaynatılır. Elde edilen süspansiyon su ile seyreltilir, selülozdan elde edilen sporlar süzülerek toplanır. Bundan sonraki işlemde su ve eterle yıkanır. Elde edilen ürün diklorometan içerisinde bulunan trifluoroasetik asit ile 24 saat çalkalanır. Daha sonra diklorometan, etanol, su ile sırayla yıkanır. Ürün içerisinde kalan amin grupları anhidrit çözeltisi, sulu fenol çözeltisi ve etanol piridin çözeltisi içine alınan potasyum siyanit ile birlikte karıştırılarak ısıtılır. Elde edilen sporopollenin fenol, etanol, asetik asit ve diklorometan ile sırayla yıkanır. Yıkama işlemine pH 7 ye kadar ve filtreden çıkan kısım renksiz oluncaya kadar devam edilir. Elde edilen son ürün sarımsı kahverengi toz halinde spor exine (dış kabukları) olan sporopollendir. Burada elde edilen sporopollenin $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde bir sitokiyometriye sahiptir. Yapılan deneyler sporopolleninin karotenoidlerin oksitleyici polimerleşmesinden elde edildiğini göstermiştir. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilmiş olan yapısı şekil 2.9'da gösterilmiştir (Ayar, 1991).



Şekil 2.9. Sporopolleninin karatenoidlerden türetilmiş yapısı (Ayar, 1991).

2.2.4 Sporopolleninin ligand değiştirici olarak uygunluğu

İdeal bir değiştiricinin bazı önemli özellikleri şunlardır;

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

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

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

Sporopolleninde şişme olayı yoktur.

Sporopolleninin sentetik reçinelere karşı önemli avantajları şunlardır;

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

Ligand değiştirme kapasitesi: Sporopolleninin ligand değiştirme kapasitesi çeşitli organik maddeler eklenerek arttırılabilir.

Kimyasal kararlılığı: Sporopollenin büyük bir kimyasal kararlılığı sahip olup, çeşitli çözücülerle reaksiyona sokulduğu halde bir çözüme görülmemiştir. Bu madde hidroklorik asit, sülfürik asit ve ortofosforik asit ile tepkimeye sokulmasına rağmen yapısında hiçbir değişiklik olmamıştır (Ayar, 1991).

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

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

2.2.5.Sporopollenin ile İlgili Yapılan Çalışmalar

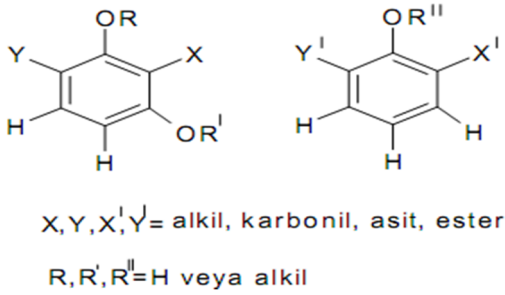
Gürten ve ark. (2005), yaptıkları bir çalışmada, ligand değişim teknolojisini kullanarak, sıvı kromatografisinde nitroanilin izomerlerinin ayrılmasını araştırmışlardır.

Hareketli faz olarak 0.05M NH₄OH çözeltisini, dolgu maddesi olarak sporopollenin bağlı karboksidi-aminoetilli kobalt(II) reçinesini kullanmışlardır. 3 ve 4-nitroanilinin tutulmasını araştırarak (35 °C). Co(II)-CDAE-S matriksinin bulunduğu ligand değişim kromatografisinin nitroanilinin ayrılmasında kullanabileceğini ifade etmişlerdir.

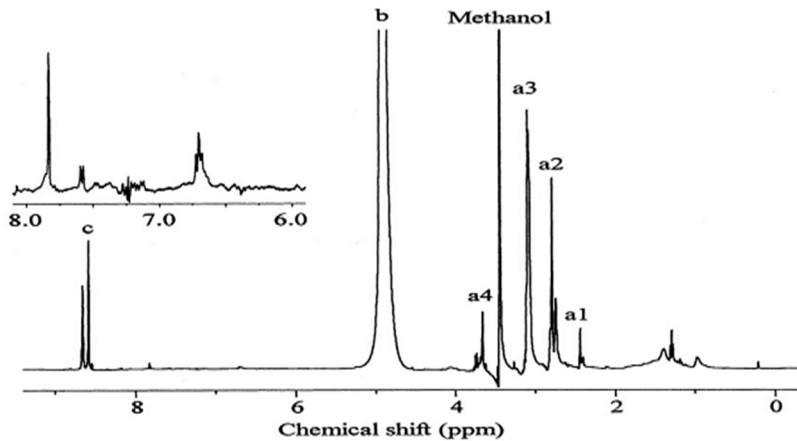
Ünlü ve ark.(2006), yaptıkları bir çalışmada, sporopollenin üzerinde Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler. Sorpsiyon kapasitesini metal

iyonun konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon zamanı, çözücünün pH gibi parametrelerin nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon oluşumunun kinetik karakterini ortaya koyarak termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Sporopollen ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda şelatlaştırıcı etkilerin önemli rol oynadığını vurgulamışlardır. Negatif ΔG değerleri üç metal iyonunu ile sporopollenin adsorpsiyon prosesinin spontone olduğunu işaret etmişlerdir.

Thom ve ark.(1999), yaptıkları bir çalışmada, sporopolleninin organik çözücüler ile ekstraksiyon, enzimatik metotlar gibi yöntemlerle *Typha Angustifolia*'dan izole edip saflaştırarak elde etmişlerdir. Elde edilen Sporopollenini 1H NMR (Şekil 2.11) ile analiz ederek 1H NMR teknolojisinin kullanılması ile Sporopollenin ilk analizinden dört fenolik bileşiğin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Şekil 2.10'da sporopollenin fenolik bileşiklerin iki türü görülmektedir.



Şekil 2.10. Sporopollenin fenolik bileşiklerin iki türü (Thom ve ark.,1999)



Şekil 2.11. Sporopollenin 1H NMR spektrumu (Thom ve ark.,1999)

Yule ve ark. (2000), yaptıkları bir çalışmada, sporopollenin termal evrimini araştırmışlar ve termal matürasyon boyunca sporopollenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini FT-IR spektroskopisi, renk değişimi gibi çeşitli yollarla açıklamışlardır.

Matürasyon boyunca sporopollen geniş renk aralığı sergilemiştir. Spor ve polenlerin içerisindeki fonksiyonel grupların parçalanması ile renklerin kahveden oranja hızlıca değiştiğini belirtmiştir. FT-IR verileri, alifatik gruplarının önemli bir kısmının kaybını ve aromatik gruplarla ilişkili C=C miktarındaki yükselişi işaret etmiştir. Önemli yapısal düzenlenme boyunca, aromatik halkalar izole olmuştur. Bu aşamada renkteki değişimin azlığından, yansıtıcılıktaki yükselişten bahsedilmiş ve bunun izole aromatik halkalardan multi aromatik halkaların biçimlenmesine neden olduğunu ifade etmişlerdir.

Lycopodium clavatum sporlarının matüre (olgunlaşma) örneklerini araştırmışlardır. Araştırma sonuçları, fosille karşılaştırıldığında, >C=O, C=C, aromatik iskelet yapısında ki kimyasal farklılıkların olduğunu, fakat renk serilerinin benzer ilerlediğini işaret etmişlerdir.

Gürten ve ark. (2005), yaptıkları bir çalışmada, sporopollenine bağlı karbosidiamino etil reçinesinin kobalt kompleksini sıvı kromotoğrafide dolgu maddesi olarak kullanılması ile nitroanilin izomerlerinin ayrılmasını araştırmışlardır. 35⁰C kolon sıcaklığı ve hareketli faz olarak kullanılan etanol-su NH₄OH karışımında en iyi sonuçları elde etmişler.

Erciyes ve ark.(2004), yaptıkları bir çalışmada, sporopollenine bağlı karbosidiamino etil reçinesini üzerinde indol ve onun 2 metil türevlerinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu reçine ligand değiştirici matriks olarak kullanılmıştır. Ligand değiştirici matriks ile 2 metil indol arasında spesifik olmayan etkileşimlerden dolayı deneysel verilerin langmuir modelinde iyi olmadığını belirtmişlerdir.

2.2.6. Sporopollenin'in Yüzey Modifikasyonu

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile Sporopollenin yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Sporopollenin yüzeyini fiziksel yolla ya da sporopollenin yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan kimyasal yolla modifiye edilebilir. Modifikasyon adsorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneğin Sporopollenin yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal olarak bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Sporopollenin

yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar. Kimyasal olarak modifiye edilen bir yüzeyi geliştirmek için en uygun yol; adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı etkileşimi veya başka çeşit etkileşim ile yüzey üzerindeki gruplara immobilizasyonudur.

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 örnekler verecek olursak:

8-Hidroksikinolin (8-HO), aktive edilmiş silika jel ile basitçe karıştırılarak silika jel üzerine immobilize edilmiştir (Kasahara ve ark.,1993; Pyell ve ark., 1992).

Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Kimyasal maddeler ile sporopollenin 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. Böyle oluşmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, sporopollenin desteğine bağlanmayı sağlar ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir.

Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnekler verecek olursak:

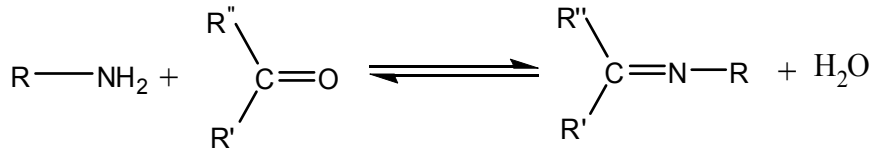
Ayar ve ark. (2006), yaptıkları bir çalışmada, kolonda katı faz olarak modifikasyonla sentezlenen sporopollenin bağlı diaminoethan (DAE-S) kullanmışlardır. Brekthrough teknolojisinin kullanılması ile metilen mavisi ve metil oranjin adsorpsiyon davranışlarını araştırmışlardır. Bu çalışmadaki sonuç, DAE-S sabit fazının, anyonik boyalar ve katyonik boyaların abstraksiyonunda yararlı olduğunu göstermiştir.

2.3. Schiff Bazların Özellikleri ve Önemi

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino grup asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilmiş Schiff bazları bulunmaktadır (Selvakumar ve ark., 2007; Castillo ve ark., 2003).

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda $-OH$ taşıyan oksimler, $-NH$ taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan, N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Şekil 2.12. N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları.

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

değildir. Buradan çıkarılan sonuç; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve ark., 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı oluşturdukları halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gerekir (Bilman, 1958; Patai, 1970).

Schiff bazlarının metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabilmesi tespit edilmiştir (Birbiçer 1998).

Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de süstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki süstitüentlerden az veya çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanma alanlarını daha da genişletecektir.

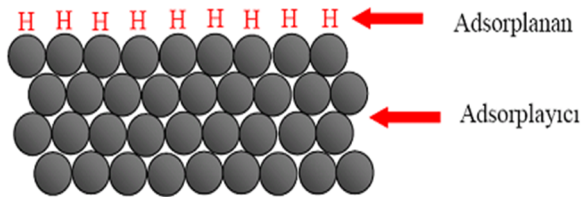
Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayiinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayiinde kullanımının yaygınlaşması, biokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır (Mark, 1980).

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Sausture yapmış, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Yörükoğulları, 1997). Çözeltideki adsorpsiyon mekanizması 1785 yılında incelenmeye başlanmıştır. Günümüzde ise birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde önemli bir işlem olarak adsorpsiyon mekanizması tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Bu ara yüzey bir sıvı ile gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorplayan, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan denir.

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



Şekil 2.13. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı

Şekil 2.13’de adsorpsiyon örneği görülmekte ve adsorplanan madde ile adsorplayan katı arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Adsorpsiyonda temel mekanizma adsorbe olacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (asitle yıkama, fırınlama v.b.) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve ark., 1984).

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bazen bir katı, bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması, birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak; kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon kromatografisi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve inorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. İkinci bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılma sebebi budur (Gezici, 2004). Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

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

Fiziksel Adsorpsiyon

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

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir

mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ' den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100–500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bunun yanısıra Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel 1991).

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

İyonik Adsorpsiyon:

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

2.4.2. Adsorpsiyonun Özellikleri

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

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

2.4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

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

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

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

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

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

2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi

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

Freundlich İzotermi

Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

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

Burada

q: 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarını,

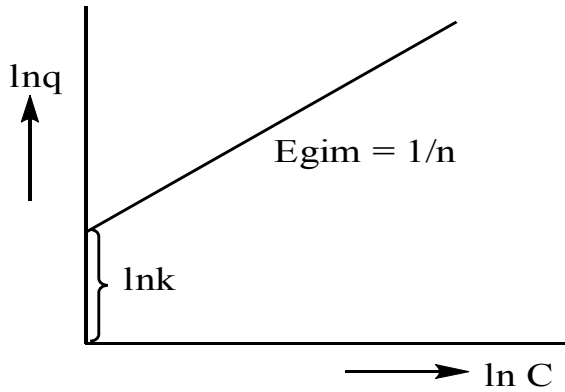
C: adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonunu,

k ve n: ampirik parametreleri göstermektedir.

Yukarıdaki bağıntı;

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

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



Şekil 2.14. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.

Langmuir İzotermi

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

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

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

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

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

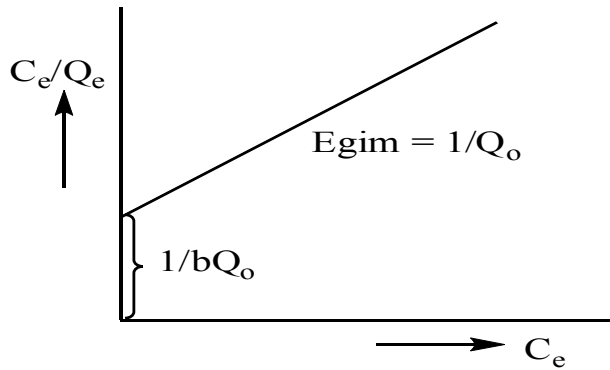
b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)

C_e / q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1 / Q_0 b$, eğimi $1 / Q_0$ 'yi verir. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise

adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür (Atkins 2001; Göde, 2002).

Langmuir izoterm denklemini aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

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



Şekil 2.15. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.

Dubin-Radushkevich (D-R) İzotermi

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

Radushkevich (1949) ve Dubinin (1965) karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu bildirmiştir (Ho ve ark., 2002). D-R adsorpsiyon

izotermi Dubinin- Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir.

Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro gözenekler olarak tanımlanırlar. 2–50 veya bazen de 2–100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süper mikro gözenekler olarak nitelenirler. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorplananın yakın olması büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar (Ünlü 2004).

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

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

denklemleri ile tanımlanırlar. Bu denklemde;

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

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

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

C: metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

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

T: sıcaklık (K)

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

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

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

2.5. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

2.5.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Bir çözültide 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 adsorpsiyon genel olarak şu özellikleri gösterir.

- Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha güçlü adsorplanan bir madde ile adsorban yüzeyinde yer değiştirir.
- Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli çözücüye oranla daha fazla adsorblanır.
- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
- Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak desorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

2.5.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

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

2.6. Adsorpsiyonun Termodinamiği

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

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

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

Burada;

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

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

K_D = Dağılma sabitidir (L/mmol).

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

Burada;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mol/L)

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

V = Çözelti hacmi (cm^3)

m = adsorban miktarı (g)

Eşitlik (2.6) ve (2.7)'dan ;

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

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta H^\circ/2.303R$ ve kesim noktasından da $\Delta S^\circ/2.303R$ değerleri elde edilir. Bu şekilde Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

ΔH° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. ΔG° 'nin negatif değeri adsorpsiyonun doğasının kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak ΔG° 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir. ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri

adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarakta ΔS° değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002; Ünlü , 2004).

2.7. Çevre Kirleticisi Bazı Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

2.7.1. Kobalt

Kobalt çeşitli alaşımların, boyaların, verniklerin ve mürekkebin üretiminde kullanılır. Kobalt insanlar ve bazı hayvanlar için özel bir elementtir. Bunun nedeni vitamin B12'nin yapısına katılmasından ileri gelir. Kobalt karaciğer, kalp ve kanda yüksek düzeylerde birikebilir. Kobalt toksikliği nadiren rastlanan bir durumdur ve ihtiyaç duyulan kobalt düzeyinin yaklaşık 3000 katı kobalt derişimin de ortaya çıkar (Brohi ve ark., 1998).

Kobalt çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol ya da kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada partikül halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşer. Bazı kobalt bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Bunun yanı sıra radyoaktif kobalt varlığının sebebi radyoaktif bozulmalardır. Vücuda alınan kobalt miktara bağlı olarak yararlı veya zararlı etki gösterir. Kırmızı kan hücrelerinin ve sinir sisteminde yer alan B12 vitamininin bileşiminde yer alan kobalt düşük miktarlarda vücudun ihtiyaç duyduğu bir mineralken yüksek dozajlarda akciğer, kalp, karaciğer, böbrek ve deri hastalıklarına yol açabilmektedir. Direkt solunum veya deri altına uygulandığında kanserojen etki göstermektedir (Çalışkan, 2005).

2.7.2. Bakır

Bakır, yetişkin bir insanda 100–150 mg kadar bulunur ve besinler yardımı ile günde ortalama 3,7 mg bakır özümlemeye girer. Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet, edevat imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın elektrolitik kaplama banyoları asidik sülfatlı, pirofosfatlı,

flüorboratlı ve alkali siyanürlü olmak üzere 4 grupta toplanabilir. Kaplanan materyalin iyonları çözeltide serbest veya kompleksleri halinde bulunmaktadır (Baykut ve ark., 1987; Twort ve ark., 1985).

Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama endüstrileridir. Bakır aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atıksularında da mevcuttur. Vernikleme, tel ve prinçten yapılmış eşyalar bakırın esas kullanım alanlarıdır. Pek çok su sistemi araçları bakırdan oluşur (Brohi ve ark., 1998).

Bakır atık sularından çöktürme, elektrodializ, buharlaştırma, iyon değişimi proseslerinin de dâhil olduğu geri kazanım ile giderilir. Geri kazanılan bakır metalinin oranı geri kazanım prosesinin değerini ifade eder. İyon değişimi ve aktif karbon prosesleri 200 mg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda bakır içeren atıksuların arıtımı için oldukça uygun bir yöntemdir (Derrell, 1991).

Kanda fazla miktarda bulunan bakır ruhsal sorunlar, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu, iştahsızlık, sara, eklem adale ağrıları, yaşlılık sorunları, kekemelik, çocuklarda hiperaktivite, kadınlarda adet öncesi sendrom, doğum sonrası psikoza, baş ağrıları ve huzursuzluğa sebep olmaktadır.

Bakır tuzlarının fazla miktarda ağız yoluyla alınması (özellikle bakır sülfatın) akut zehirlenmelerine sebep olur. Ve ölüme kadar gider. Belirtileri; kusma, hipertansiyon, melena, koma ve sarılıktır. Ayrıca bakır içeren diyaliz araçlarının kullanımı sonucu ortaya çıkan bakır zehirlenmeleri hemolitik önemi rahatsızlığa sebep olur (Asztolas ve ark., 1996).

2.7.3. Nikel

Nikel, metal işleme endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri, boya pigmentlerinde, kozmetikte, makine parçaları, batarya ve elektriksel kontakların üretiminde kullanılır. En çok metal işleme ve kaplama endüstrisinden atık sulara geçer. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü, asidik çözeltilerle sülfonat, klorür ve fluoroborat içeren nikelli çözeltilerdir (Baykut ve ark., 1987; Brohi ve ark., 1998).

Nikelin önemli konsantrasyonlarda geri kazanımı için iyon değişimi yada buharlaştırma prosesleri kullanılmaktadır. Diğer taraftan nikel gideriminde ters osmoz yönteminin

kullanımı nötrale yakın arıtım şartlarında giderek artmaktadır. İnsanlarda zehir etkisi, özellikle nikel bileşikleri ağız yoluyla alındığı zaman ortaya çıkmaktadır(Velicangil 1987). Nikel içeren atıksular alıcı ortamlara karıştığında zararlılık sınırı balıklarda 1–5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için ise 3–4 mg/L olmaktadır.

Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel biyolojik sistemlerde adenosin, trifosfat, aminoasit, peptit, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluştururlar. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu irritasyonu, tahribatı, immunolojik değişim, alveoler makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelir. Deri absorpsiyonu sonucunda allerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süreli maruz kalmanın insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de; nikel işinde çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır. Kanserojen etkisi nedeni ile güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004)

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

İmmobilizasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- 3-kloropropil-trimetoksisilan (%98),CPTS, (Merck)
- Kuru Toluen (Merck)
- Sporopollenin (Lycopodium Clavatum) (Fluka)
- Metanol (Merck)
- %99 Etanol (Merck)
- Trietilamin (Fluka)
- Deneyleerde kullanılan 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit (HBAB) bileşigi Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. H. İsmet UÇAN ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir.
- Dietileter %99 (Yıkama çözeltisi) (Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- KCl (potasyum klorür) (Sigma)
- Saf su
- NaOH (Sodyum Hidroksit) (Merck)
- HCl (Hidrojen klorür), %37 (Merck)

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

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 Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS): Metal iyonları için AAS ölçümleri ise bir Unicam 929 AA spektrofotometresi ile 324,8 nm dalga boyunda hava-asetilen alevinde yapıldı.

Vakumlu Etüv: Vakumlu Etüv (Nüve) kullanıldı.

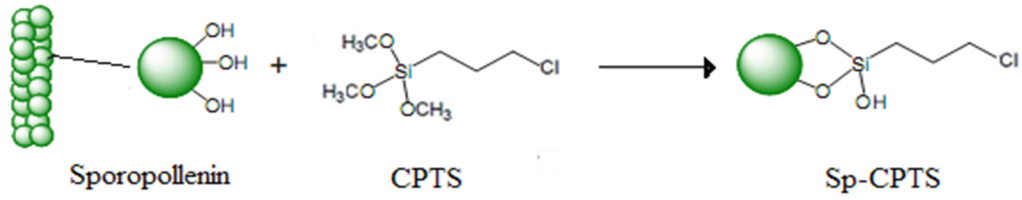
Karıştırıcı: Shaker (Karıştırıcı) (Heidolph Unimax 2010) ile karıştırma işlemi yapıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması

3-Kloropropiltrimetoksisilan-Sporopollenin'in Sentezi

Ticari olarak alınan Lycopodium clavatum bitki sporlarından hazırlanan sporopollenin den 10 g alınarak, 100 mL'lik susuz toluende karıştırıldı. Daha sonra süspansiyona 6 mL 3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) ilave edildi. Bu süspansiyon 72 saat geri soğutucu altında karıştırma işlemi yapılarak 3-kloropropiltrimetoksisilan-sporopollenin (Sp-CPTS) elde edildi. 3-kloropropiltrimetoksisilanın, sporopolleninne bağlanma reaksiyonu Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Garg ve ark. 1999).

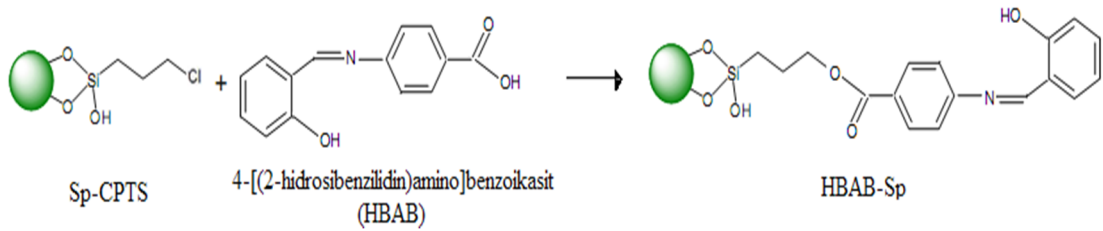


Şekil 3.1. 3-kloropropiltrimetoksisilan'ın(CPTS) sporopollenin'e bağlanması

Elde edilen süspansiyon soğutularak süzüldü ve sonra tolüenle yıkandı. Elde edilen bileşik 60°C'ye ayarlanmış vakumlu etüvde 24 saat bekletildi.

Modifiye 3-kloropropiltrimetoksisilan-sporopollenin(Sp-CPTS) yüzeyine 4-[(2-hidroksibenzilidin) amino]benzoik asit(HBAB) immobilizasyonu

10 g 3-kloropropil-trietoksisilan-sporopollenin 50 mL kuru tolüendeki çözeltisi üzerine 1g 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit (HBAB) ve 2 mL trietilamin reaksiyon kabına eklendi. İlgili reaksiyon Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Oluşan karışım 65°C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında reflaks edildi. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülerek katı ürün elde edildi. Ürün etanol ve dietilerle yıkanarak, 60 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu ve vakumlu desikatörde saklandı (Goswami ve ark. 2002).



Şekil 3.2. 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit 3-kloropropiltrioksisilan-sporopollenin'in (HBAB -Sp) elde edilme reaksiyonu.

3.2.2. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Metal stok çözeltileri 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 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koyulmasıyla hazırlanmıştır. 8, 12, 20, 40 mg/L Cu (II), Ni(II) ve Co (II) çözeltileri 200 mg/L'lik metal çözeltileri seyreltilmesi sonucu elde edilmiş ve bu çözeltiler farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda kullanılmıştır.

Ortamin pH'sını ayarlayabilmek için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ortamin iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde KCl ilave edilerek sağlanmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, değişen adsorban miktarının tutulan metal iyonu miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Denemelerde 1.10^{-4} M konsantrasyondaki 10'ar mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu çözeltileri, adsorban miktarı değişen çözeltilerle muamele edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu, pH ve etkileşim süresi sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler

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

3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, farklı temas sürelerinde çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak, 0.01 g adsorbana 1.10^{-4} M konsantrasyondaki 10'ar mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal çözeltileri ilave edilmiştir.

Çizelge 3.2. 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'in 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 3.3. pH'in 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

3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

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

Çizelge 3.4. 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

3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

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

Çizelge 3.5. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği parametreler

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sporopolleninin yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilan'ın modifikasyonu ve daha sonra bu yüzeye kimyasal yolla 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasıit 'in immobilizasyonu IR (Infrared spektroskopisi) yöntemiyle karakterize edilmiştir. TGA, DTA ve DTG termal analizleri yapılmıştır. Hazırlanan bu adsorban maddenin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonuna ilişkin parametreler araştırılmış ve adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Bunun için adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorbana ait Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, kullanılan adsorbana ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1. Sporopolleninin Yüzeyinin CPTS İle Modifikasyonu ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasıit ile İmmobilizasyonu

4.1.1. FT- IR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

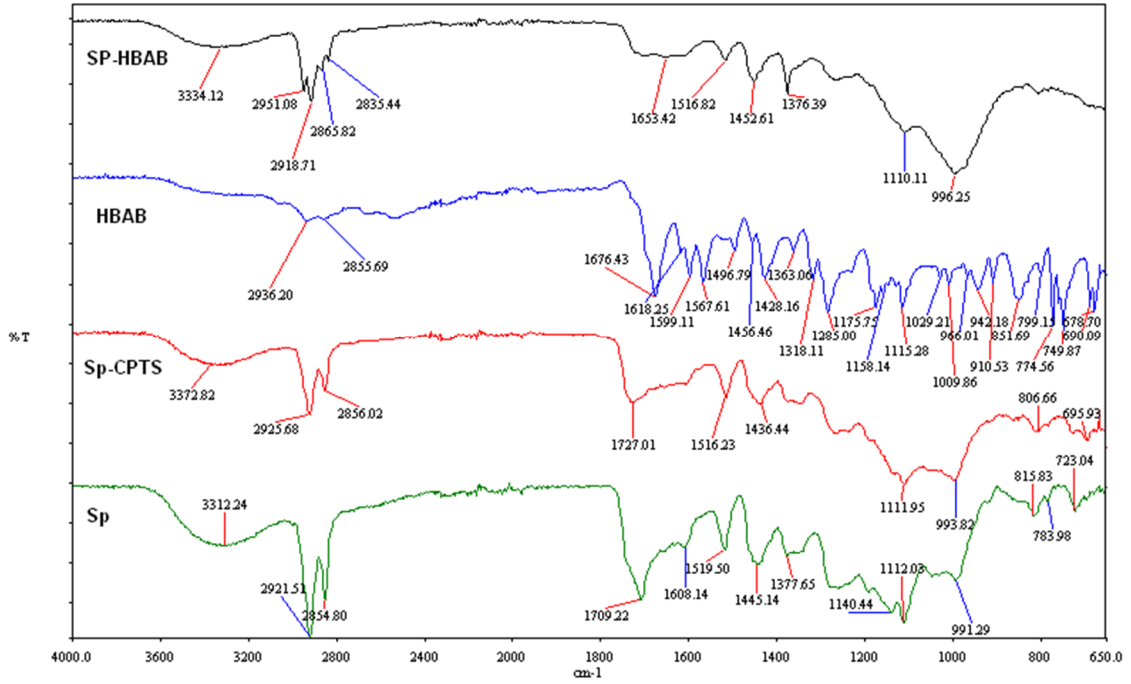
Sporopollenin(Sp), 3-kloropropil-trietoksisilan-sporopollenin(Sp-CPTS) ve 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasıit3-kloropropil-trimetoksisilan-sporopollenin(HBAB-Sp) FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de verilmiştir.

Sp'nin IR spektrumunda –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3312 cm^{-1} 'de, alifatik (-CH, -CH₂, -CH₃) gerilme titreşim frekansı çift bant şeklinde $2854\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ arasında, karbonların konjuge olmayan -C=C- çift bağının gerilme titreşimleri ise keskin bir pik şeklinde 1709 cm^{-1} ' de gözlenmiştir.

Sp'deki –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3312 cm^{-1} , Sp-CPTS'de 3372 cm^{-1} kaydığı ve Sp-CPTS'nin yapısındaki alifatik –CH gerilme titreşimleri $2856\text{--}2926\text{ cm}^{-1}$ arasında ve modifiyeden sonra bağlanan yapıda bulunan C-Cl titreşimi 695 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen derin büyük pikler eter veya alkollerdeki C-O-C (benzer şekilde Si-O-C) veya C-O (benzer şekilde Si-O) simetrik/asimetrik gerilmesine işaret eder.

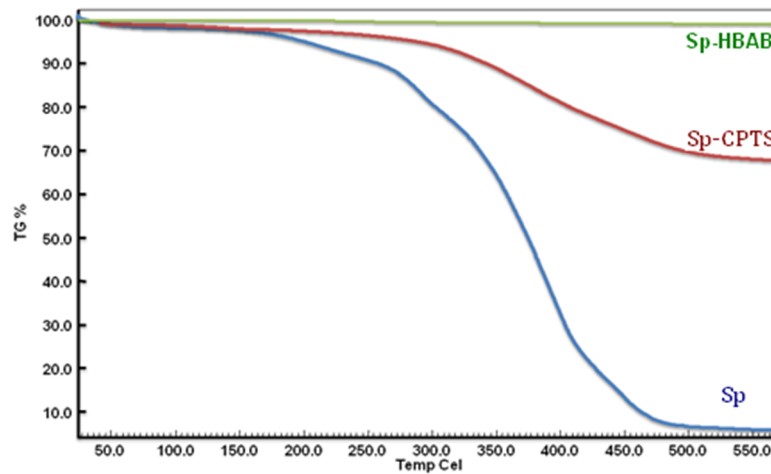
Sp-CPTS'deki –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3372 cm^{-1} , Sp-HBAB'da 3334 cm^{-1} kaydığı ve HBAB yapısında 1700 cm^{-1} civarında karbonil(C=O) omuzu ile

birlikte çıkan 1676 cm^{-1} deki C=N piki hedef yapıda yine 1700 cm^{-1} civarındaki karbonil omuzu ile birlikte 1653 cm^{-1} 'e kaymıştır. HBAB ve Sp-Cl yapılarında 2950 ile 2835 cm^{-1} aralığında gözlenen çift pikler hedef yapıda dört farklı pik olarak belirmektedir. Bu bize yapıda bulunan farklı CH, CH₂ veya CH₃ gruplarına işaret eder ki bu da HBAB yapısının modifiye sporopol yüzeyine immobilize olduğunu doğrular.



Şekil 4.1. Sp, Sp-CPTS, HBAB ve Sp-HBAB bileşiklerinin FT-IR Spektrumları.

4.2. Bileşiklerin Termal Analizleri



Şekil 4.2. Sp, Sp-CPTS ve Sp-HBAB bileşiklerinin termal analizleri.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi hazırlanan modifiye yapıların kararlılığı termogravimetrik ölçümlerle gerçekleştirilmiş ve çalışma aralığı 0–600 °C olarak seçilmiştir. Çalışılan her üç numune için de 0 °C ile 200 °C aralığında gözlenen kütle kayıpları yapılar üzerine fiziksel olarak absorplanan su moleküllerine işaret eder. Ham sporopolleninde gözlenen ikincil, üçüncül ve diğer kütle kayıpları yüksek sıcaklıkta parçalarak ayrılan organik grupları ifade eder. Benzer biçimde modifiye Sp-CPTS yapısında gözlenen kütle kayıpları ayrılan organik grup veya grupları gösterir. Sp-HBAB yapısının TGA grafiğine bakıldığı zaman fiziksel olarak absorplanan suyun ayrılmasından sonra herhangi bir kütle kaybı gözlenmemektedir. Bu da bize gösteriyor ki sentezlenen Schiff bazı bileşiği yüzeye immobilize olduktan sonra sporopol yapısının termal kararlılığını artırmıştır. Bu aynı zamanda planlanan kimyasal immobilizasyon çalışmasının başarılı olduğu sonucu doğurmaktadır. Termal kararlılığa dair veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sporopollenin, 3-kloropropil-trimetoksisilan-Sporopollenin ve 4-[(2-hidroksibenzili din)amino]benzoikasit 3-kloropropil-trimetoksisilan-sporopollenin’in TGA-DTA verileri.

	Sp	Sp-CPTS	Sp-HBAB
^a T _{on} (°C)	176	110	231
^b T ₁₀ (°C)	246	339	-
^c T ₂₅ (°C)	317	441	-
^d T ₅₀ (°C)	372	-	-
^e T ₇₅ (°C)	410	-	-
^f T _{max} (°C)	213,291,394,452	136,375,457	257
600°C’deki kalıntı (%)	5,641	67,25	99,15

^a Onset sıcaklığı

^d % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^b % 10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^e % 75 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

^c % 25 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

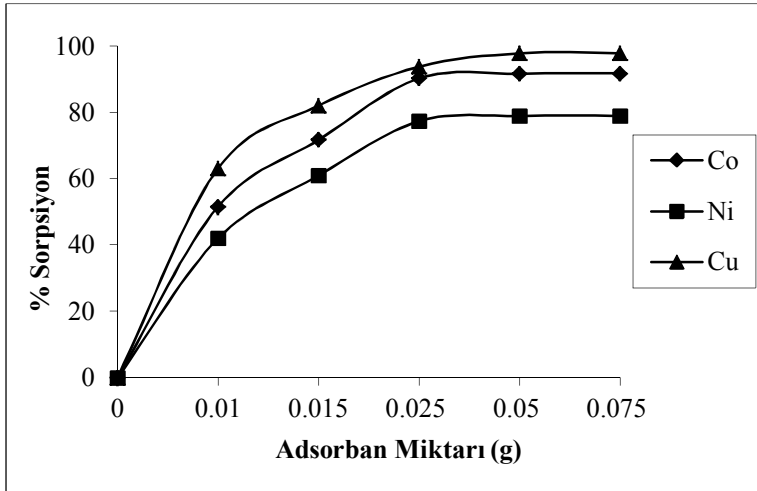
^f Maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

4.3. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Yapılan denemelerde adsorban miktarındaki artışın tutulan iyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan 1.10^{-4} M Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyon çözeltilerinden 10 ar mL alınarak farklı miktarlardaki adsorban çözeltileri 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 Ni(II) ve Co(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. 0,05 g 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 0,025 g, Cu(II) metal çözeltileri için 0,05 g kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.

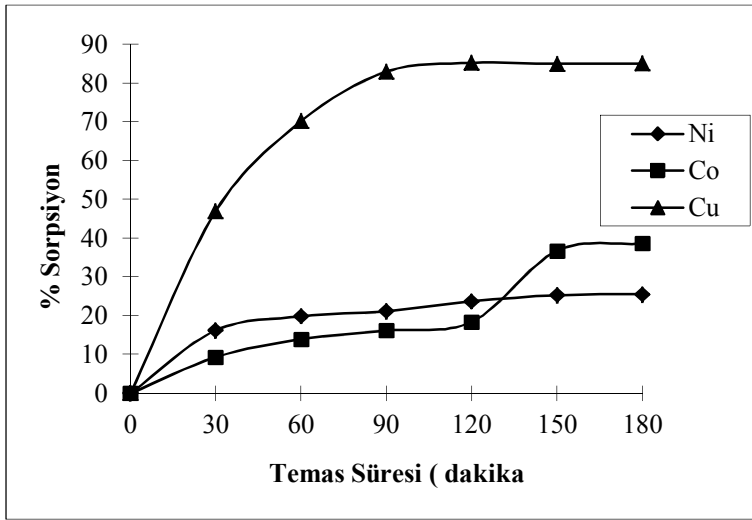


Şekil 4.3. Adsorban miktarının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin 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 çözeltilerinde 10’ar mL alınarak, 0,01 g 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 artırılırsa artırılınsın, tutulan iyon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Cu(II) metal iyonu için 120

dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 120 dakikadan sonra Cu(II) metal iyonunun adsorbanda tutulan iyon miktarlarında önemli bir değişim olmamaktadır. Co(II) ve Ni(II) metal iyonları 150 dakikaya kadar adsorban ile etkileşimleri artarken, 150 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.



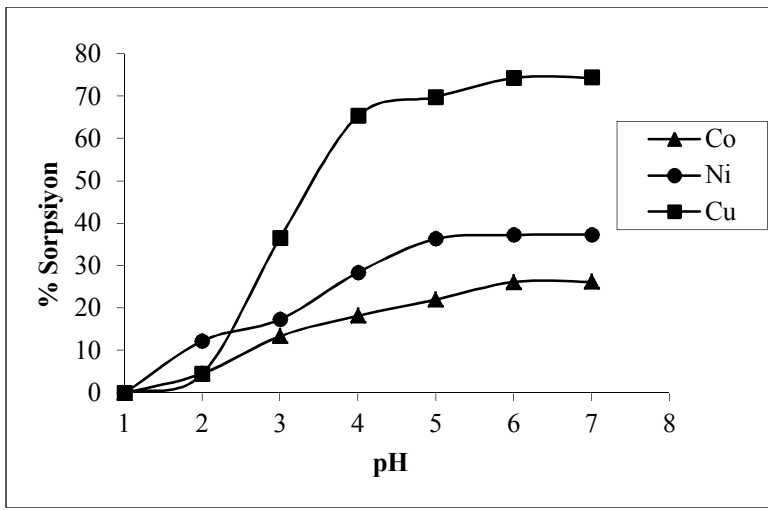
Şekil 4.4. Temas süresinin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit immobilize edilmiş modifiye sporopollenin 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 4.5'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.

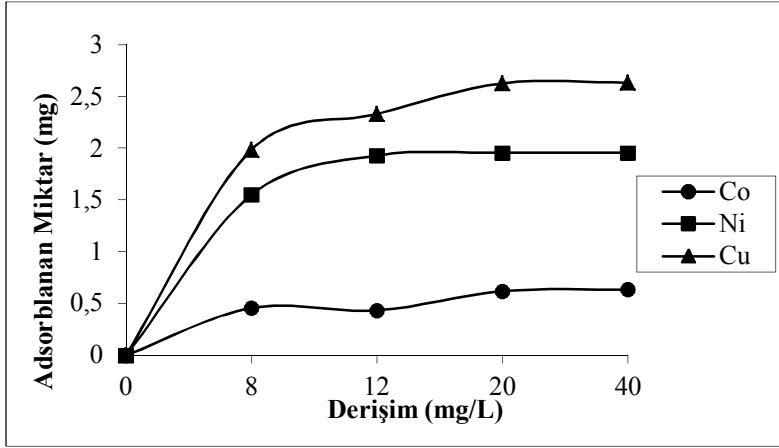


Şekil 4.5. pH'nin, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak metal tutma işleminin mekanizması hakkında fikir edinebilmek için ana çözeltilerden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler 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

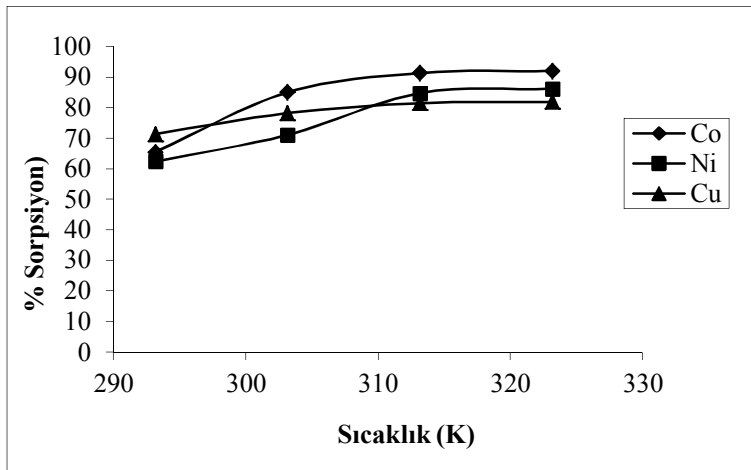
maddenin metal tutma kapasitesi dolduğu için konsantrasyon artışının tutunmayı etkilemediği gözlenmektedir.



Şekil 4.6. Konsantrasyonun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Burada dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50°C) sıcaklığın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7'de 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. Sıcaklığın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

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

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

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

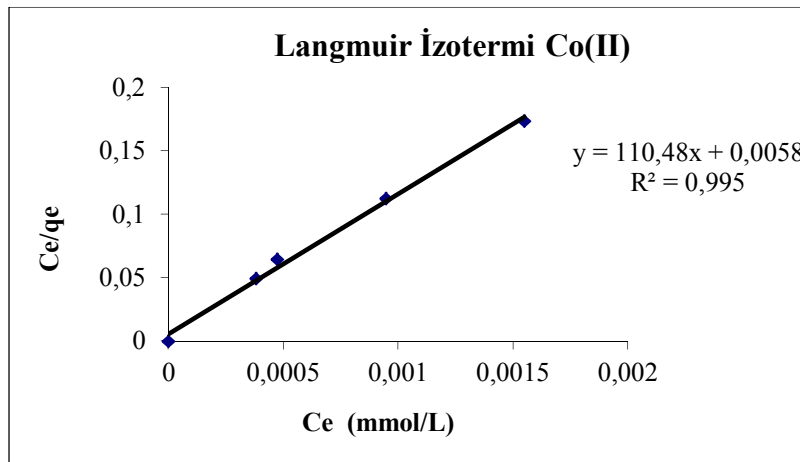
Denklemden;

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

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

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

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

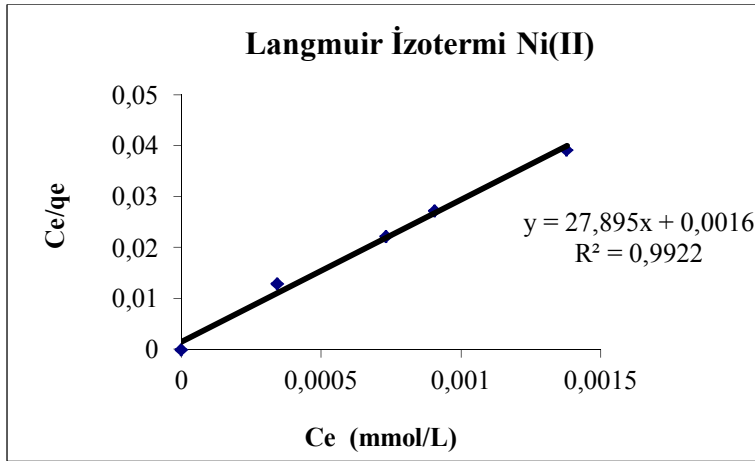


Şekil 4.8. Co(II) için Langmuir İzotermi

Çizelge 4.2. Co(II) için Langmuir sabitleri

b(L/mmol)	41743
Q ₀ (mmol Co/g adsorban)	0,0091
R ²	0,995

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağlamaktadır. Bu bize Co(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Çizelge 4.2’de hesaplanan b değerinin oldukça büyük olmaması adsorbanın adsorplama yeteneğinin Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına göre düşük konsantrasyon aralığında çok iyi olmadığını göstermektedir.

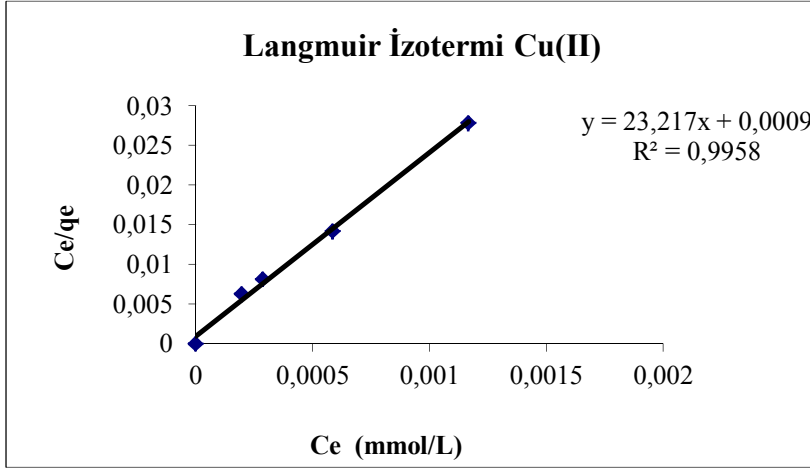


Şekil 4.9. Ni(II) için Langmuir İzotermi

Çizelge 4.3. Ni(II) için Langmuir sabitleri

b(L/mmol)	37092
Q ₀ (mmol Ni/g Adsorban)	0,0358
R ²	0,9922

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, Langmuir izotermine büyük oranda uyum söz konusudur. Bu bize Ni(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu gösterir. Çizelge 4.3’de hesaplanan b değerinin oldukça büyük olması adsorbanın adsorbsiyon yeteneğinin çözeltinin düşük konsantrasyonlarda yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 4.10. Cu(II) için Langmuir İzotermi

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, Cu(II) metali Langmuir izotermine büyük oranda uyum söz konusudur. Bu bize Cu(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu gösterir. Çizelge 4.4'de hesaplanan b değerinin oldukça büyük olması adsorbanın adsorpsiyon yeteneğinin çözeltinin düşük konsantrasyonlarda yüksek olduğunu gösterir.

Çizelge 4.4. Cu(II) için Langmuir sabitleri

b(L/mmol)	28829
Q ₀ (mmol Cu/g Adsorban)	0,0431
R ²	0,9958

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

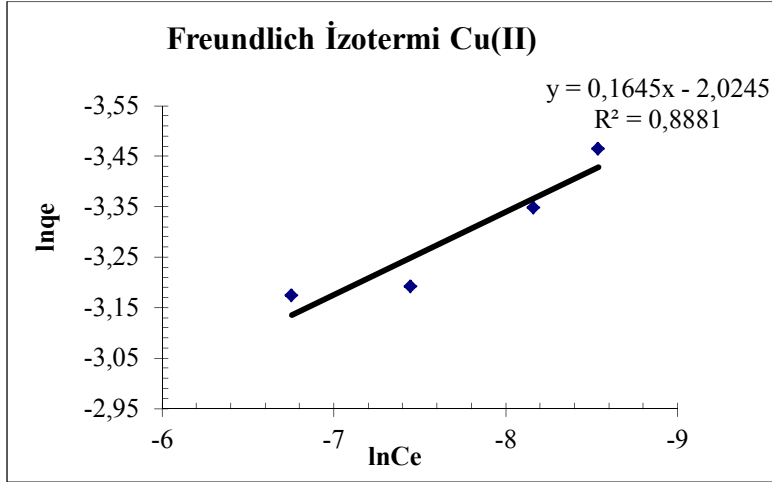
$$q = k \cdot C^{1/n} \quad (2.1)$$

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.

Şekil 4.11’de Cu(II) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izoterminden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



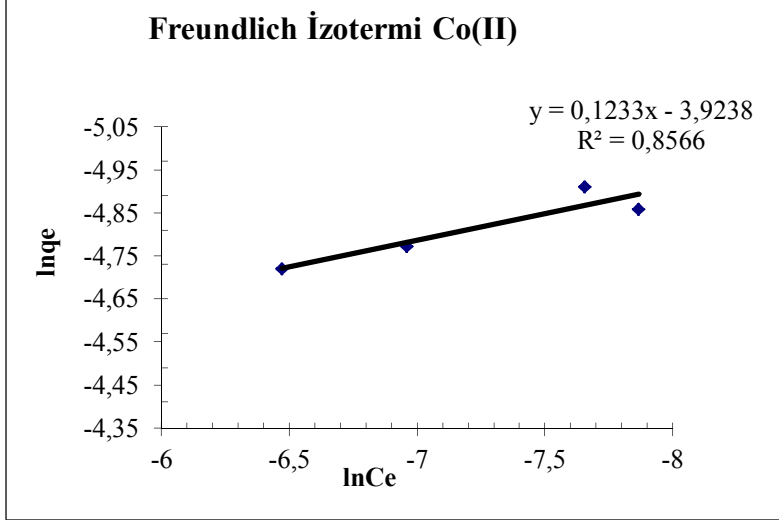
Şekil 4.11. Cu(II) için Freundlich İzotermi

Şekil 4.11’de Freundlich adsorpsiyon 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 adsorpsiyonun 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 4.5. Cu(II) için Freundlich sabitleri

k	0.1271
n	6.0791
R ²	0.8881

Co(II) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izoterminden elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.12. Co (II) için Freundlich İzotermi

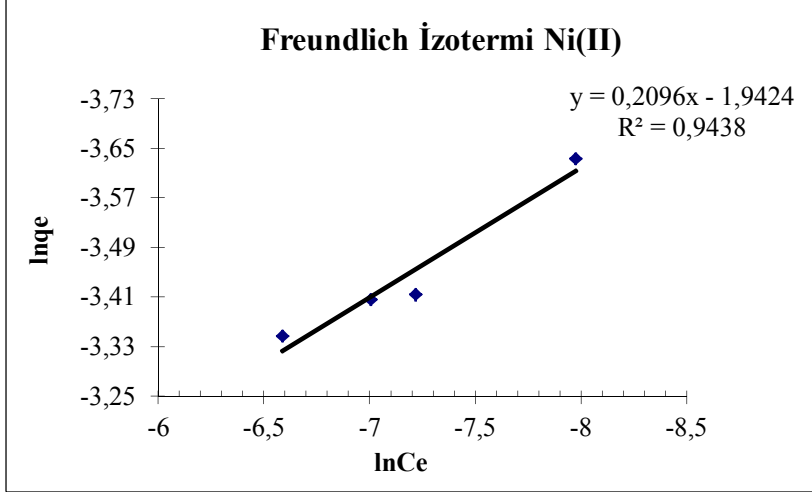
Şekil 4.12’de $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğinin doğrusallığa yaklaşması, adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir. Eğrinin doğrusallıktan sapması, Co(II) iyonlarının Freundlich izotermine uygun bir sorpsiyon davranışı sergilemediğini gösterir.

Çizelge 4.6’da Co(II) iyonları için Freundlich izotermden elde edilen sabitler verilmiştir.

Çizelge 4.6. Co(II) için Freundlich sabitleri

k	0,0198
n	8,1103
R^2	0.8566

Şekil 4.13’de Ni(II) için elde edilen Freundlich izotermi ve bu izotermden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.13. Ni (II) için Freundlich İzotermi

Şekil 4.13’de verilen Freundlich adsorbsiyon izoterminden de görüldüğü gibi eğri doğrusallığa yakındır. Yani Ni(II) için deneyler Freundlich izotermine uyum göstermektedir.

Çizelge 4.7’de Ni(II) iyonları için Freundlich izoterminden elde edilen sabitler verilmiştir.

Çizelge 4.7. Ni(II) için Freundlich sabitleri

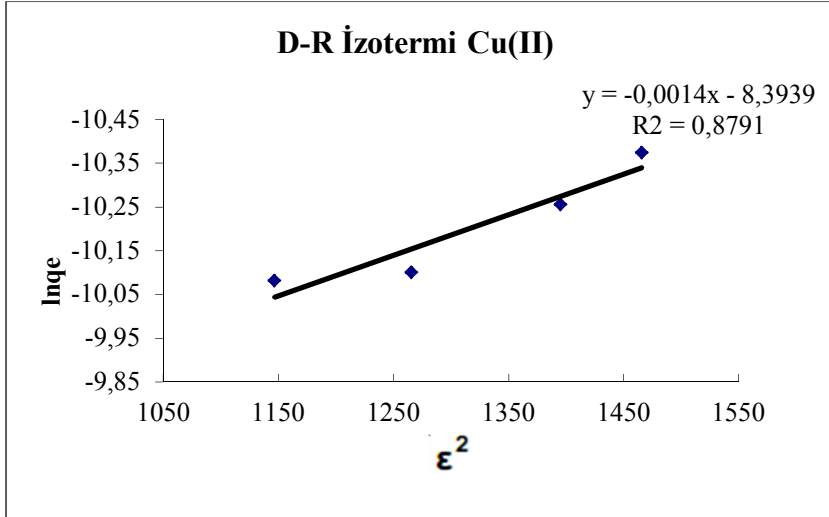
k	0,1399
n	4,7709
R^2	0,9438

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 fakat D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark.,2003; Kilislioğlu, 2004). D-R izotermi ile ilgili detaylı bilgi teorik kısımda verilmiştir. Bu bakımdan çalışılmış olan adsorbanlarda meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için D-R izotermi çizilmiştir. D-R izotermi

$\ln Q$ ya karşı ε^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada ε Polanyi potansiyeline karşılık gelmektedir.

Adsorban olarak kullanılan HBAB-Sp de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.14’de Cu(II) için D-R izotermi çizilmiştir.



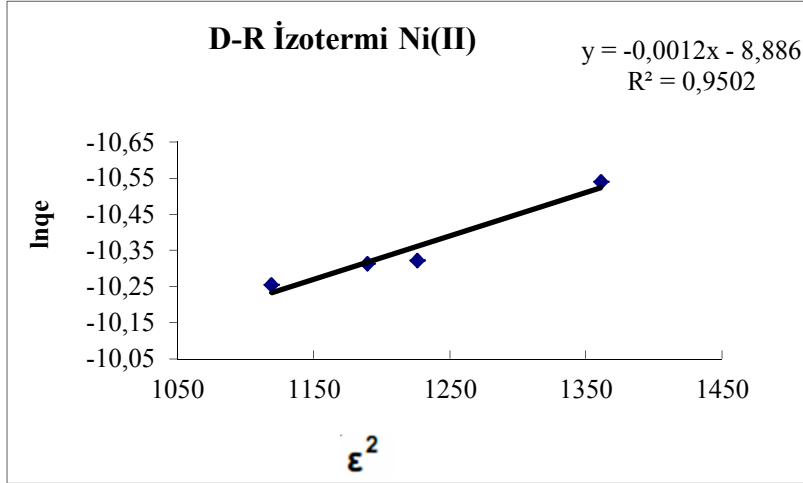
Şekil 4.14. Cu (II) için D-R İzotermi

Çizelge 4.8. Cu (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJmol ⁻¹)	k (mol ² k ⁻¹ J ⁻²)	q _m (mmolg ⁻¹)
18,8982	0,0014	0,2434

Çizelge 4.8’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 (Mahramanlioğlu ve ark., 2002). E değerinin 16 kJmol⁻¹’den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit immobilize edilen sporopollenine adsorbanının Cu iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

Adsorban olarak kullanılan HBAB-Sp de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.15’de Ni(II) için D-R izotermi çizilmiştir.



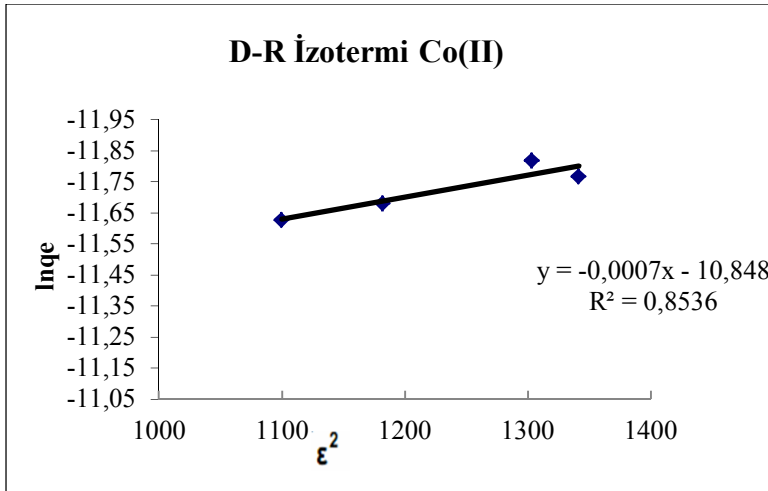
Şekil 4.15. Ni(II) için D-R İzotermi

Çizelge 4.9. Ni (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJmol ⁻¹)	k (mol ² k ⁻¹ J ⁻²)	q _m (mmolg ⁻¹)
20,4124	0,0012	0,1353

Çizelge 4.9.'da görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin 16 kJmol⁻¹'den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, HBAB-Sp adsorbanının Ni iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

Adsorban olarak kullanılan HBAB-Sp de meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.16'da Co(II) için D-R izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.16. Co(II) için D-R İzotermi

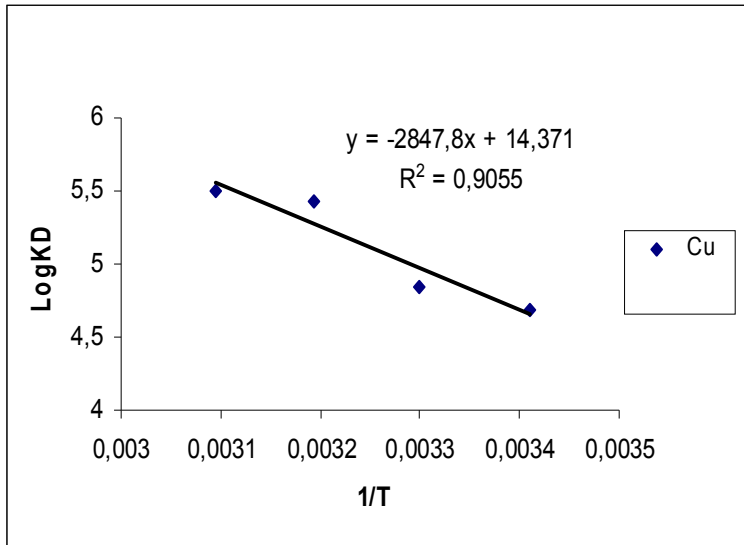
Çizelge 4.10. Co (II) için D-R izoterminden hesaplanan değerler

E (kJmol ⁻¹)	k (mol ² k ⁻¹ J ⁻²)	q _m (mmolg ⁻¹)
26,7262	0,0007	0,0199

Çizelge 4.10.'da görüleceği gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin 16 kJmol⁻¹'den büyük olması kimyasal sorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla, Sp-HBAB adsorbanının Co iyonlarını tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

4.4.4 Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Sp-HBAB 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. Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da 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 her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.11, Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13).



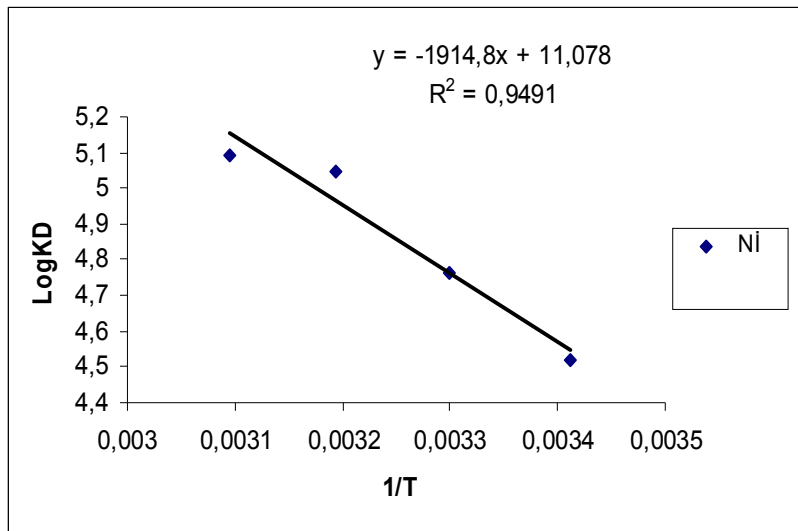
Şekil 4.17. Cu(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi adsorbanlarda Cu(II) için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır

Çizelge 4.11. 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)	54.5272	255.088	293	-11,437	y=-2847.8x+14.371	0.9055
			303	-12,2113		
			313	-14,148		
			323	-14,7691		

Çizelge 4.11’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 ısı 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 ısı 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.



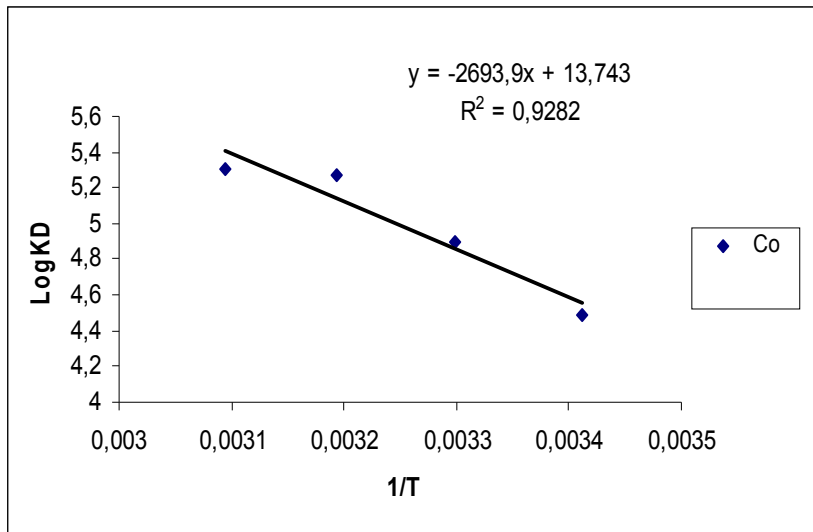
Şekil 4.18.Ni(II)’ye ait logK_D – 1/T grafikleri

Ni(II) iyonu için elde edilen Şekil 4.18’de görüldüğü gibi adsorbanlarda Ni(II), için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.

Çizelge 4.12. Ni(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
Ni(II)	36.663	162,401	293	-11,0124	y=-1914.8x+11.078	0.9491
			303	-12,0086		
			313	-13,137		
			323	-13,6875		

Çizelge 4.12. de görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif ; ΔG° değerleri negatiftir. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. ΔH° değerlerinin pozitif olması Ni(II) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır ΔH° değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izotermi sonuçları ve ΔH° adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğu fonksiyonel gurupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.



Şekil 4.19. Co(II)'ye ait logK_D – 1/T grafikleri

Co(II) iyonu için elde edilen Şekil 4.19’da görüldüğü gibi adsorbanlarda Co(II) için dağılım katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.

Çizelge 4.13. Co(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Metal	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	T (K)	ΔG^0 (kJmol ⁻¹)	Denklem	R ²
Co(II)	51.5805	213.5183	293	-10.9449	y=-2693.9x+13.743	0.9282
			303	-12.331		
			313	-13.7131		
			323	-14.257		

Çizelge 4.13’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 gurupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

5. SONUÇ

Sporopolleninin yüzeyinde kimyasal modifikasyon için kullanılabilir çok sayıda hidroksil grubu olması bunların kloro silanlara karşı oldukça duyarlı özellik göstermektedir. Bu amaçla sporopollenin yüzeyi önce 3-kloropropil-trimetoksisilan ile modifiye edilmiştir. Daha sonra bu yüzeye kovalent yolla 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoikasit 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 g adsorban miktarı 1.10^{-4} M Ni(II) ve Co(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyon sağlamıştır. 0,05 g adsorban miktarı 1.10^{-4} M Cu(II) metal çözeltileri için maksimum sorpsiyon sağlamıştır. Bu nedenle optimum adsorban miktarı Ni(II) ve Co(II) için 0,025 g Cu(II) metal çözeltileri için 0,05 g kabul edilir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır.

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

HBAB-Sp bileşiği, Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için farklı pH'larda yapılan çalışmalarda, Co(II) ve Ni(II) iyonları için düşük pH'larda adsorbanın metal iyonlarının 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.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları kullanılarak adsorban ve metal katyonları arasında adsorpsiyon çalışmaları 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 iyonlarının adsorpsiyonu üzerine 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 sonucuna varılmıştır.

HBAB-Sp 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 gurupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

6. KAYNAKLAR

- Allara, D. L. ve Nuzzo, R. G., 1985. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir*,1, 52–66.
- Asztolas, B., Nemcsok, J., Bedeczky, İ., 1996. The Effects of Pesticides on Some Biochemical Parameters of Camp. *Archives of Environmental, Contamination and toxicology*, (19)2, 275–282,
- Atkins, P., W., 2001. *Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres*, Tokyo1998; I. Baskı, Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık,
- Ayar, A., 1991. Co(II) yüklü Sporopollenin Kullanarak Aminoasitlerin Ligand Değişirme Kromotoğrafisi 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.
- Çalışkan, E., 2005. Asi Nehrinde Su,Sediment ve Karabalık'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, M.Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay*
- 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., Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*, 61:94-114.
- Gawalt, E. S., Lu, G., Bernasek, S. L., and Schwartz, J., 1999. Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, 15, 8929–8933.
- Gezici O., 2004. 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., McKay, G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1–33.

Humphrey, A. G., and Milis, N. F., 1973. Adsorption, Biochemical Engineering. *2nd ed, Academic Press, Tokyo*, 434.

<http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>

Jain, C. K., Sharma, K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon. *Adsorption Models and Kinetics, Water Air and Soil Pollution*, 137, 1.

Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A. and 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. and 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., Kaul, S. N., 2000. Alkali-Treated Straw Xanthate as Low Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal-Preparation, Characterization and Application.

Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth. *J. Fluorine Chem.*, 115,41.

- 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 Değişirici 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., and Kamlet, M. J., 1961. Reaction Rates by Distillation, IX The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J Org Chem* 26, 4029–4032
- Pyell, U., Stork, G., Fresenius, J., 1992. *Anal. Chem.* 342, 342.
- 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., Lambertb, J., 1999. NMR Analysis of Sporopollenin from *Typha Angustifolia* Friedhelm Ahlers. *Phytochemistry*. 50, 1095-1098,

- Twort, A. C., Law, F. M., and 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 Tezi, 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., 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 1 Maddenin Halleri*, İkinci Baskı, Konya
- Yörükoğulları, E., 1997. *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*. Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s

Yule, B., Roberts, S. ve Marshall, J., 2000. The Thermal Evolution of Sporopollenin.
Organic Geochemistry, 31, 859–870.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ali BİLGİÇ
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.06.1986 / KARAMAN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 506 413 02 31
e-mail : alibilgic100@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2010
Lise	Karaman Lisesi	2004

İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2012	İşçi Sağlık Medikal ve Eğitim Hizmetleri Tic.Ltd. Şti.	İş Güvenliği Uzmanı