

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**SİLİKA JELİN BAZI SİLİANLI İMİN BİLEŞİKLERİ İLE  
MODİFİKASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DEMET ÖRS**

**BALIKESİR, MAYIS 2019**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**SİLİKA JELİN BAZI SİLİANLI İMİN BİLEŞİKLERİ İLE  
MODİFİKASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DEMET ÖRS**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Onur TURHAN (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Hilmi NAMLI**

**Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI**

**BALIKESİR, MAYIS 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

DEMET ÖRS tarafından hazırlanan “SİLİKA JELİN BAZI SİLİANLI İMİN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİKASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 31.05.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye  
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye  
Dr. Öğr. Üy. Sema ÇARIKÇI

  
.....  
  
.....  
  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

## ÖZET

**SİLİKA JELİN BAZI SİLANLI İMİN BİLEŞİKLERİ İLE  
MODİFİKASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
DEMET ÖRS  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ONUR TURHAN)  
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. YASEMİN TURHAN)  
BALIKESİR, MAYIS 2019**

Su kaynaklarına karışan ağır metaller yüksek toksisitelerinden dolayı büyük tehdit oluşturmaktadır.  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  iyonları endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir ve çok düşük derişimlerde dahi toksik özellik gösterir. Bu çalışmada kimyasal olarak modifiye edilen silika jel yüzeyinin değişik parametrelerde Cd(II), Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarını adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Silika jel yüzeyinin modifikasyonunda koordinasyon özelliğine sahip öncelikli olarak sentezlenen silanlı imin bileşikleri kullanılmıştır. 2-klorobenzaldehit ve 2-metoksibenzaldehit bileşikleri ile 3-aminopropiltrioksosilan (APTS) bileşiğinin uygun sıcaklıkta ve çözücü içerisinde kondenzasyonundan elde edilen silanlı imin bileşikleri kimyasal reaksiyon ile aktive edilmiş silika jel yüzeyine modifiye edilmiştir. Kondenzasyon ve modifikasyon sonrası yapı analizleri Perkin Elmer Spectrum 65 Series FT-IR Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon özelliği kazanan yeni silika jel yüzeyinin adsorpsiyon denemeleri metal çözeltileri içerisinde konulan modifiye silika jelin mekanik inkübatörde çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası kalan metal çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek iyon derişimleri Perkin Elmer Optima 7300 DV ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Modifiye edilen silika jel yüzeyinin metal iyonlarını adsorplama kapasitesinde belirli oranda artış olduğu gözlemlenmiştir. Derişim, sıcaklık ve pH olmak üzere 3 farklı parametrede adsorpsiyon çalışmaları tekrarlanmış, denge adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak çizilmiştir. Çalışma sonucu elde edilen bulgulara göre bu materyaller doğaya bilinçsizce salınan ağır metallerin neden olduğu çevre kirliliğine yeni bir çözüm getirmede önemli faydalar sağlayacaktır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Silika jel; silanlı imin bileşiği; modifikasyon; ağır metal iyonu; adsorpsiyon izotermi.

## **ABSTRACT**

### **MODIFICATION OF SILICA GEL BY SOME SILANE IMINE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF ITS ADSORPTION**

**PROPERTIES**

**MSC THESIS**

**DEMET ORS**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ONUR TURHAN )**

**(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. YASEMİN TURHAN )**

**BALIKESİR, MAY 2019**

The presence of heavy metal pollutants in water sources is a very important problem due to their high toxicity. Cd(II), Cu(II) and Co(II) are widely used in industry and it shows toxicological properties even in very low concentrations. The aim of this study is to investigate the adsorption properties of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions onto silica gel surface modified by silane-imine compound. Silane-imine compound was used as modifier. The silane-imine modifier obtained from condensation of 2-methoxybenzaldehyde and 2-chlorobenzaldehyde with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS). This compound was modified on activated silica gel surface by a chemical reaction at the appropriate temperature and in solvent. After condensation and modification, structure analysis modified silica gel was performed with FT-IR Spectroscopy. The adsorption experiments were carried out by shaking the modified silica gel adsorbent and metal ions solution in the mechanical incubator. After the adsorption process, the remaining metal ions concentrations were determined by Perkin Elmer Optima 7300 DV ICP-OES. Modified silica gel surface displayed a significant increase in the adsorption capacity of metal ions. The effects of various factors on the adsorption such as initial concentration, temperature and pH of the solution were studied. The adsorption isotherm has been determined and data have been analyzed according to the Langmuir and Freundlich models. According to the results, different adsorbents prepared in this study can be presented as to solve the environmental pollution caused by unconscious heavy metals.

**KEYWORDS:** Silica gel; silane-imine compound; modification; heavy metal ions; adsorption isotherm.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Su ve Yaşam.....	1
1.2 Su Kirliliği.....	3
1.2.1 Su Kirliliklerinin Sınıflandırılması.....	3
1.2.2 Temel Su Analiz Teknikleri.....	6
1.3 Destek Katıları.....	7
1.3.1 Destek Katılarının Özellikleri.....	7
1.3.2 Destek Katılarının Sınıflandırılması.....	8
1.4 Silika Jel.....	9
1.4.1 Silika Jel Tarihi.....	9
1.4.2 Silika Jel Yapısı.....	9
1.4.3 Sol-Jel Yöntemiyle Gözenekli Silika Jel Sentezi.....	11
1.4.4 Silika Jel Yüzey Kimyası.....	13
1.4.5 Silika Jel Yüzey Modifikasyonu.....	15
1.4.5.1 Fiziksel Modifikasyon.....	15
1.4.5.2 Kimyasal Modifikasyon.....	16
1.5 İmin Bileşikleri.....	17
1.5.1 Schiff Bazlarının Koordinasyon Bileşikleri.....	18
1.5.2 Schiff Bazı Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılıkları.....	20
1.6 Ağır Metaller.....	20
1.6.1 Ağır Metallerin Atık Sulardan Giderilme Yöntemleri.....	22
1.6.1.1 Ultrafiltrasyon.....	22
1.6.1.2 Ters Osmoz.....	22
1.6.1.3 İyon Değişimi.....	23
1.6.1.4 Elektrodializ.....	23
1.6.1.5 Kimyasal Çöktürme.....	23
1.6.1.6 Biyosorpsiyon.....	23
1.7 Adsorpsiyon.....	24
1.7.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	25
1.7.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	26
1.7.2.1 Langmuir İzotermi.....	26
1.7.2.2 Freundlich İzotermi.....	27
1.8 Literatür Özeti.....	28
1.9 Çalışmanın Amacı.....	29
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	32
2.3 Kullanılan Yöntemler.....	33

2.4	Deneysel Çalışmalar .....	36
2.4.1	Sılanlı İmin Bileşiklerinin Sentezi .....	37
2.4.1.1	2-Klorobenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu(CII) .....	38
2.4.1.2	2-Metoksibenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu(MI) ..	39
2.4.2	Silika Jel Yüzeyine Modifikasyon .....	39
2.4.2.1	CII Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu(SG-CII) .....	41
2.4.2.2	MI Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu(SG-MI).....	42
2.4.3	Adsorpsiyon Deneyleri .....	43
<b>3.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>44</b>
3.1	Sılanlı İmin Bileşiklerinin Karakterizasyonu .....	44
3.2	Silika Jel ve Modifiye Silika Jel Yüzeylerinin Karakterizasyonu .....	45
3.3	Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi .....	47
3.3.1	Derişim Etkisi .....	47
3.3.2	pH Etkisi .....	52
3.3.3	Sıcaklık Etkisi .....	57
3.3.4	BET Yüzey Alanı Tayini .....	71
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>72</b>
4.1	İmin Bileşikleri, SG, SG-CII ve SG-MI Yapılarının Karakterizasyonu .	73
4.2	Adsorpsiyon Dengesi .....	74
4.2.1	Derişim Etkisi .....	74
4.2.2	pH Etkisi .....	74
4.2.3	Sıcaklık Etkisi .....	75
4.3	Adsorpsiyon İzotermi .....	75
4.3.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	76
4.3.2	Freundlich Adasorpsiyon İzotermi.....	85
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>86</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>88</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 :Silika Jel Geometrisi. ....	10
Şekil 1.2: Kobalt klorür emdirilmiş silika jelin nem ile değişimi. ....	11
Şekil 1.3 : Sol-jel reaksiyonunun genel mekanizması. ....	12
Şekil 1.4 :Yüzey Silanol Türleri. ....	13
Şekil 1.5 : Silanlı bir bileşiğin silika jel yüzeyine modifikasyonu. ....	17
Şekil 1.6 : İmin oluşum mekanizması. ....	18
Şekil 1.7 : Koordinasyon Bileşiği Oluşumu. ....	19
Şekil 1.8 : Karbonil bileşiği aromatik olan kararlı bir Schiff Bazı. ....	20
Şekil 1.9 : Adsorpsiyon denge anı. ....	27
Şekil 2.1 : Silika jel yüzeyine modifikasyonun genel akış şeması. ....	36
Şekil 2.2 : Silanlı imin bileşiğinin geri soğutucu altında sentezi. ....	37
Şekil 2.3 : Çözgenin dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırılması. ....	37
Şekil 2.4: 2-Klorobenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu. ....	38
Şekil 2.5 : 2-Metoksibenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu. ....	39
Şekil 2.6 : Aktive edilmiş silika jel görünümü. ....	40
Şekil 2.7 : Modifiye edilmiş silika jel görünümü. ....	40
Şekil 2.8: CII Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu. ....	41
Şekil 2.9: MI Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu. ....	42
Şekil 2.10 : Mekanik İnkübatör. ....	43
Şekil 3.1 : 2-klorobenzaldehit, 3-APTS ve silanlı-imin(CII) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları. ....	44
Şekil 3.2 : 2-metoksibenzaldehit, 3-APTS ve silanlı-imin(MI) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları. ....	45
Şekil 3.3 : SG ve modifikasyon sonucu elde edilen SG-MI ve SG-CII yüzeylerine ait FT-IR spektrumları. ....	46
Şekil 3.4 : SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Cd(II) adsorpsiyonu. ....	47
Şekil 3.5: SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Co(II) adsorpsiyonu. ....	48
Şekil 3.6: SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Cu(II) adsorpsiyonu. ....	48
Şekil 3.7: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı pH değerlerinde Cd(II) adsorpsiyonu. ....	52
Şekil 3.8: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerine farklı pH değerlerinde Co(II) adsorpsiyonu. ....	53
Şekil 3.9: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerine farklı pH değerlerinde Cu(II) adsorpsiyonu. ....	53
Şekil 3.10: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu. ....	57
Şekil 3.11: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu. ....	58
Şekil 3.12: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu. ....	58
Şekil 3.13: SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu. ....	59
Şekil 3.14: SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu. ....	59
Şekil 3.15: SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu. ....	60
Şekil 3.16: SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu. ....	60
Şekil 3.17: SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu. ....	61

<b>Şekil 3.18:</b> SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu.....	61
<b>Şekil 4.1:</b> SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	76
<b>Şekil 4.2:</b> SG yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	77
<b>Şekil 4.3:</b> SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	77
<b>Şekil 4.4:</b> SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	78
<b>Şekil 4.5:</b> SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	78
<b>Şekil 4.6:</b> SG yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	79
<b>Şekil 4.7:</b> SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	79
<b>Şekil 4.8:</b> SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	80
<b>Şekil 4.9:</b> SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	80
<b>Şekil 4.10:</b> SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	81
<b>Şekil 4.11:</b> SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	81
<b>Şekil 4.12:</b> SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin.....	82

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> İçme suyunun içermiş olduğu kimyasallar ve toksik maddeler açısından uluslararası standartlar ile kıyaslanması [6].	5
<b>Tablo 1.2:</b> Adsorbentlerin kökenlerine göre sınıflandırılması ve çeşitleri.	9
<b>Tablo 1.3:</b> Silika jel yapı özellikleri.	10
<b>Tablo 1.4:</b> Üç farklı silanol grubunun FT-IR absorpsiyon değerleri.	14
<b>Tablo 1.5:</b> Sularda en sık bulunan ağır metaller ve insan sağlığına etkileri.	21
<b>Tablo 2.1:</b> Silika jelin bazı fiziksel özellikleri.	32
<b>Tablo 2.2:</b> Silika jelin diğer özellikleri.	32
<b>Tablo 3.1:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	49
<b>Tablo 3.2:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	50
<b>Tablo 3.3:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	51
<b>Tablo 3.4:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	54
<b>Tablo 3.5:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	55
<b>Tablo 3.6:</b> Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	56
<b>Tablo 3.7:</b> Cd(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	62
<b>Tablo 3.8:</b> Co(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	63
<b>Tablo 3.9:</b> Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	64
<b>Tablo 3.10:</b> Cd(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	65
<b>Tablo 3.11:</b> Co(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	66
<b>Tablo 3.12:</b> Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	67
<b>Tablo 3.13:</b> Cd(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	68
<b>Tablo 3.14:</b> Co(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	69
<b>Tablo 3.15:</b> Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.	70
<b>Tablo 4.1:</b> Cd(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.	83
<b>Tablo 4.2 :</b> Co(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.	83
<b>Tablo 4.3:</b> Cu(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.	83

## SEMBOL LİSTESİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Birimi</u></b>
$C_0$	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	ppm
$C_e$	Dengedeki sulu çözelti derişimi	ppm
$Q_e$	1 g adsorbentın adsorplamış olduğu madde miktarı	mg/g
$Q_{max}$	Adsorbentın tek tabaka kapasitesi	mg/g
$V$	Sulu çözelti hacmi	L
$W$	Adsorbentın kütlesi	g
$K$	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mg
$R^2$	Lineer regresyon katsayısı	-
$R_L$	Langmuir sabiti $K'$ nın bir fonksiyonu	-
$K_F$	Freundlich sabiti	-
$n$	Heterojenite faktörü	-

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden *Doç.Dr. Onur TURHAN* ve *Doç.Dr. Yasemin TURHAN* yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı ve Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans ders aşamam boyunca ve tez konumun belirlemede, laboratuvar çalışmalarımda, deney süresince karşılaştığım sorunlarla ilgili bilgi ve tecrübeleriyle her konuda yardımcı olan tez danışmanım sayın *Doç. Dr. Onur TURHAN'* a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmamın adsorpsiyon ile ilgili gerçekleştirmiş olduğum denemelerde sahip olduğu bilgi birikimini benimle paylaşan ve karşılaştığım sorunları çözmeye yardımcı olan eşirgemeyen eş danışmanım sayın *Doç. Dr. Yasemin TURHAN'* a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatımın ders aşamasında çok önemli bilgiler edindiğim ve ders dışında sahip olduğu tecrübeler ile her konuda yardımcı olan sayın *Prof. Dr. Hilmi NAMLI'* ya sonsuz teşekkürler...

Çalışmam süresince Fizikokimya Araştırma laboratuvarında bulunan cihazların kullanımı ile ilgili imkan sağlayan Balıkesir Üniversitesi öğretim üyesi *Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'* a teşekkürlerimi sunarım.

Bilim Teknoloji ve Araştırma Merkezi (BUBTAM) bünyesinde bulunan ICP-OES cihazının kullanımı ile ilgili yardımcı olan *Doç. Dr. Feyzullah TOKAY'a* ve *Kimya Teknikeri Şener ŞEPBOY'a* sonsuz teşekkürler...

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim çalışmalarım esnasında karşılaştığım zorluklar ile ilgili yardımlarını esirgemeyen *Mevlüt ALNIAÇIK'* a ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan ve beni destekleyen, sevgilerini ve güvenlerini hep hissettiğim güzel aileme sonsuz sevgilerimle...

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Su ve Yaşam

Su; yeni bir canlının dünyaya gelmesinden, yediğimiz besinlerin yetişmesine kadar yaşamın her alanındaki en temel ihtiyaçtır. Tanımı; Dünya'da bol miktarda bulunan, hayat için vazgeçilmez olan, kokusuz ve tatsız bir bileşik olarak yapılmıştır [1]. Genellikle renksiz olarak tanımlanmasına rağmen kıvılcık dalgı boylarında ışığı hafifçe emmesi nedeniyle doğal, mavi bir renge sahiptir.

Bilim insanları Dünya'daki hayatın, yeryüzünün %70' ini oluşturan, suda başladığını düşünmektedir [1]. Bu oran ile dünya yüzeyinde 1100 m kalınlığında bir su tabakası oluşturulabilir ve bu sebeple de suyun tükenmez bir kaynak olduğu düşünülebilir. Öte yandan yeryüzündeki bu suların sadece %2.5 gibi bir oranı içilebilmekte ve kullanılabilir. Geri kalan kısmını ise tuzlu sular ve yeraltı suları oluşturmaktadır [2].

Her canlı yaşamı için önem arz eden su, insan organizmasının ise yaklaşık olarak %70' ini oluşturmaktadır. Başka bir deyişle diğer canlılar da dahil olmak üzere başta insanoğlunun susuz yaşamı mümkün değildir. Bir insan gıda almadan haftalarca yaşayabilse de su içmeden sadece birkaç gün yaşamı sürdürebilir. Vücut elektrolit dengesinin sağlanması ve korunmasından [3], vücudu temizleme ve toksinlerden arındırmaya, bazı vitamin ve mineralleri çözmeye, vücut sıcaklığını normal düzeyde tutmaya, böbreklerin ve diğer organların düzgün olarak çalışmasını sağlamaya kadar pek çok işlevi olan suyun miktarı ve kalitesi de oldukça önemlidir. *Begun A. ve ark.* sağlıklı bir suyun tanımını; yaşam için gerekli olan mineralleri optimal düzeyde içeren, pestisid kalıntıları ve organik maddeler içermeyen, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirli kalite parametrelerine uyan, insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeyen şekilde yapılmıştır [4]. Bu tanımdan da yola çıkarak kalite bir suyun özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Kokusuz, renksiz, berrak ve içeriğindeki mineral düzeyi ile istenilen özellikte içilebilir olmalıdır [5],
2. Ciddi hastalıklara yol açan virüs, bakteri gibi mikroorganizmaları asla içermemelidir,
3. İçilebilir bir su için en uygun sıcaklık 10-12 °C civarındır. Damak tadına göre değişebilen bu parametre sudaki mikroorganizmaların gelişimini etkilediği için standart sıcaklık göz önünde bulundurulmalıdır,
4. pH, suyun hijyenik olması konusunda bilgi verir. pH<7 veya pH>7 olduğunda gösterdiği asidik ve bazik özelliklere göre zararlı kimyasallar içerebilen su pH 6.5 ile 9.5 aralığında bir değere sahip olmalıdır [6],
5. Suyun sertliği, içermiş olduğu  $Mg^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarının toplam miktarlarının mmol/L olarak ifade edilmesidir. Sert sular çevresel olarak korozyona sebep oldukları için ideal bir su bu iyonları 1.2 mmol' den daha fazla içermemelidir [7],
6. Hızla artan endüstrileşmenin sebep olduğu, doğada bozunmayan ve yüksek toksisiteye sahip olan ağır metalleri içermemelidir [8],

Kaliteli bir suyun sahip olması gereken bu özellikler genellikle gözle görülemeyen ancak kimyasal analizler ile belirlenebilen özelliklerdir. Analizi doğru veya tam yapılmayan sularda bu etkenlerin bulunması bazen renk, tat, koku değişimi olarak da algılanamaz. Vücuda alındıklarında ise zararlı etkileri hemen veya yıllar sonra ortaya çıkabilir. Bu sebeple su analizleri uzmanlar tarafından her zaman standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmelidir.

## 1.2 Su Kirliliği

Sanayileşmenin her geçen gün daha da arttığı dünyamızda su kirliliği küresel bir sorundur. İçerisinde zararlı bileşenler bulunduran atık suların kontrollü bir şekilde arıtım işleminden geçirilmeden göl, nehir, okyanus, deniz ve yer altı suları gibi kaynaklara boşaltılması sonucu meydana gelmektedir [9] ve birçok salgın hastalığın sebebi olan bu kirlilik sonucu binlerce insan doğrudan veya dolaylı olarak yaşamını yitirmektedir.

Her gün yüz binlerce metreküp su buharlaşarak atmosfere yükselir ve sonra yağış olarak tekrar yeryüzüne düşer. Su yeryüzüne yağış olarak geri dönerken havada bulunan gazları, inorganik maddeleri ve radyoaktif elementleri de içerisine alır. Öte yandan yer altında ve yer üstünde bulunan birçok madde ile karışabilir. Bunlar başta endüstriyel atıklar olmak üzere tarım ilaçlarından, böcek ilaçlarından, lağım sularından ve daha pek çok inorganik maddeden oluşabilir. Özellikle endüstriyel atıkların insan sağlığı üzerindeki toksik etkilerinin bilinmesi sebebi ile bu yönde yapılan çalışmaların son yıllarda büyük önem kazandığı görülmektedir [10].

### 1.2.1 Su Kirliliklerinin Sınıflandırılması

- a. Endüstriyel kirlenme
- b. Evsel kirlenme
- c. Tarımsal kirlenme
- d. Isı kirlenmesi

Su kirliliğine sebep olan etmenler her ne kadar kaynağına göre ayrılmaya çalışılsa da hepsinin temelindeki ana unsurun insanoğlunun doğaya karşı olan bilinçsiz davranışı olduğu söylenebilir. Doğa kendi haline bırakıldığı zaman kendini yenileme ve onarma gibi muhteşem bir özelliğe sahiptir. Diğer taraftan içerisine bilinçsizce atılan ve yok olması seneler süren bütün toksik maddeler onun bu özelliğini yitirmesine sebebiyet vermektedir.

Küresel bir sorun olan ve her geçen yıl daha da ciddi bir konu haline gelen bu kirliliğin başta hızla gelişen endüstri olmak üzere pek çok nedeni bulunmaktadır [11]:

- Elektrik santrallerindeki ve diğer endüstri kuruluşlarındaki makineleri soğutmak amacı ile kullanılan su kaynaklarının sıcaklığının çok yüksek derecelere çıkması sonucu sudaki organik atıkların parçalanması, reaksiyonların hızlanması ve oksijen miktarının azalması,
- Tarımda üretimi arttırmak için civa, kurşun ve daha pek çok ağır metal bulunduran pestisitlerin, kimyasal gübrelerin, DDT (diklorodifeniltrikloroetan) ve bazı radyoaktif maddelerin yağmur suları ile toprak altına geçerek yer altı sularının kirlenmesine sebep olması,
- Çöplerin öğütülerek lağım sularına verilmesi ile suda artan organik atık miktarıyla doğru orantılı olarak bakteri miktarının artması ve organik maddelerin parçalanması sonucu sudaki oksijen miktarının azalması,
- Atık sulara karışan deterjanların içerisinde bol miktarda bulunan fosfat ve nitrat iyonlarının suya karışması ile suda yaşayan alglerin artması,
- Metal kaplama, madencilik, akü üretimi, tabakhaneler, petrol rafinerileri, pestisitler, boya ve pigment üretimi gibi faaliyetleri gerçekleştiren kuruluşların yüksek oranda ağır metal içeren atık sularının arıtılmadan doğal su kaynaklarına salınması [12],
- Doğada yok olması seneler süren atıkların toprağa gömülmesi ve yağmur suları aracılığı ile yer altı sularını kirletmeleri,

Bir suyun özellikle içme suyu olarak kullanılabilmesi için analizlerinin tam ve doğru olarak yapılması gerekir. İçerdiği metaller, organik maddeler, mikroorganizmalar ve radyoaktif bileşenler standartlara uygun olmalıdır. Bu parametreler her bir ülke standartlarında farklılık göstermektedir [6]. Bütün bu maddelerin sularda bulunma oranlarının diğer ülke standartları ile karşılaştırılması Tablo 1.1' de verilmiştir.

**Tablo 1.1:** İçme suyunun içermiş olduğu kimyasallar ve toksik maddeler açısından uluslararası standartlar ile kıyaslanması [6].

Parametreler mg/L	Türkiye TSE <sup>a</sup>	Avrupa Birliği	WHO Dünya Sağlık Örgütü	EPA/ USA <sup>b</sup>	Almanya/ DIN <sup>c</sup>
Kalsiyum	100-200	100	-	-	-
Magnezyum	30-50	50	30-50	-	-
Sodyum	20-175	20-150	200	-	-
Potasyum	12	12	-	-	-
Alüminyum	0.2	0.2	0.2	-	-
Demir	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
Manganez	0.1	0.05	0.1	0.05	0.05
Bakır	1	-	1	1	1.3
Çinko	5	-	5	5	5
Baryum	0.3	0.1	0.7	2	-
Bor	0.1-0.3	1	0.3	-	-
Klor	30	-	250	-	-
Sülfat	20	250	400	-	-
Florid	1	1.5	1.5	4	0.2-1.5
Nitrat	25	50	10	10	2-50
Fosfat	0.4-5	0.4-5	-	-	-
Amonyak	0.05-0.5	0.05-0.5	0.2	-	-
Nitrit	0.05	0.1	-	1	0.02-0.1
Organik Madde	2	5	-	-	-
Arsenik	0.05	0.01	0.05	0.05	0.05-0.1
Kadmiyum	0.005	0.005	0.005	0.005	0.002- 0.005
Siyanürler	0.05	0.05	0.1	0.2	0.01-0.05
Civa	0.001	0.001	0.001	-	0.0005- 0.001
Nikel	0.05	0.05	0.02	-	0.01-0.05
Kurşun	0.05	0.01	0.05	-	0.02-0.04
Antimon	0.01	0.005	0.004	0.006	0.002- 0.001
Selenyum	0.01	0.1	0.01	0.05	0.002- 0.001
Gümüş	-	-	-	0.1	-
Krom	0.05	0.05	-	0.1	0.01-0.05

a:TSE: Türk Standartları Enstitüsü

b>EPA: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)

cDIN: Deutsches Institut für Normung (Alman Standartlar Enstitüsü)

## 1.2.2 Temel Su Analiz Teknikleri

1. **Gravimetrik Teknikler:** Ağırlığa dayalı olarak yapılan analizler gravimetrik teknikler olarak tanımlanmaktadır. Ölçüm için hassas teraziler kullanılır ve tartı hassasiyeti *miligramın onda birine* kadar inebilir. İçme suyu ve atık suların arıtım aşamalarının değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [13].
2. **Titrasyon:** Hacim ölçümüne dayalı olarak yapılmaktadır. Titrasyonda standart çözeltinin miktarını belirlemeye yarayan bürette kullanılan çözelti miktarından yola çıkılarak numune içindeki madde miktarı hesaplanabilmektedir.
3. **Elektrokimyasal Teknikler:** Kimyasal reaksiyonlar tüm atomların ve moleküllerin dış kısım elektron tabakalarında bulunan elektronların uyarılması sonucu gerçekleşir. Kullanım amaçlarına göre altın, gümüş, platinyum veya bakır gibi metal parçacıklarından üretilen elektrotlar sürekli kalibrasyona ihtiyaç duymalarının yanı sıra doğrudan ölçüm yapmak gibi bir avantaja sahiptir [14].
4. **Spektrofotometrik ve Kolorimetrik Teknikler:** Genellikle eser element tayininde kullanılan yöntemlerdir, atomik spektroskopi olarak bilinirler. En büyük avantajı aynı anda, lamba değiştirmeye gerek kalmadan çok sayıda elementin analiz edilebilmesidir [15].
5. **Kromatografi:** Bir karışımda bulunan maddelerin birbirinden ayrılması veya saflık kontrolü yapılması amacı ile kullanılan ve hareketli-sabit faz olarak iki fazlı sistemden oluşan bir saflaştırma yöntemidir
6. **Kütle Spektrometresi:** Analiz edilecek numunenin gaz haline getirilmesi, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük değerlerine göre ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir. Her maddenin kendine özgü spektrum verileri elde edilmektedir [16].
7. **İmmünojenik Testler:** Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan enzyeme-linked immunosorbent assay (ELISA) tekniğidir. Su analizinden daha çok tehlikeli atıkların kontaminasyonunu incelemek için kullanılmaktadır [6].

### 1.3 Destek Katıları

Destek katısı, yüzeyine ligandların veya metal komplekslerinin kovalent bağ ile bağlanabildiği, organik veya diğer çözücüler içerisinde çözünmeyen ve genellikle katı formda bulunan bir malzemedir [17]. Silika jel, metal oksitler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler gibi maddeler birer destek katısıdır. Bu gibi katıların yüzeylerine mikroorganizma, doğal bileşikler, metal tuzlar, polimerler ve şelat oluşturan organik maddeler immobilize edilebilmektedir [18].

Sahip olduğu yapısal özellikleri nedeniyle destek katısının bir diğer adı adsorbenttir. Diğer bir deyiş ile adsorbent, bir maddeyi tutan yüzey anlamına gelmektedir ve bu tanımdan hareketle maddelerin yüzeyde tutulması olayına da adsorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyon olayı yaklaşık olarak 240 yıl önce keşfedilmiştir. İlk olarak 1773 yılında İsveçli bilim adamı C. W. Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında Rus bilim adamı J. T. Lowitz tarafından ise sıvılarda gözlemlenmiştir [19].

#### 1.3.1 Destek Katılarının Özellikleri

Endüstride artan kullanım alanları ve insanoğlunun yaşam standartlarını daha iyi hale getirmesi nedeniyle destek katıları ile yapılan araştırmalar artış göstermektedir. Doğal-yapay, organik-inorganik, canlı-cansız pek çok destek katısı mevcuttur.

**Farklı çalışma alanlarında kullanılabilecek destek katılarının genel özellikleri şunlardır:**

- Yüksek kalitede, ucuz ve kolay elde edilebilir olma [20]
- Çevre ile uyumlu, fiziksel ve kimyasal modifikasyona uygun ve iyi bir adsorplama kapasitesine sahip olma [21]
- Uygun büyüklükte tanecikli yapıdan oluşma [22]
- Suda çözünmeyen ve mekanik olarak dayanıklı bir yapıda bulunma [23]
- Atık sularda bulunan ağır metalleri istenilen düzeyde adsorplama [24]

- Kimyasal, fiziksel ve ısıl kararlılık gösterme
- Bilimsel olarak kabul görmüş olma

Gerçekleştirilecek bilimsel çalışmada kullanılacak destek katısının öncelikle bu özelliklere sahip olması oldukça önemlidir. Bazı destek katıları kimyasal maddelere karşı dayanıksız olma, mekanik kararlılığı düşürme ve tersinmez adsorpsiyon verme gibi dezavantajlara sahiptir. Bu problemler genellikle polimerik destek katılarında gözlenmektedir. *Deokar and Tavlarides* polimerik destek katıları yerine inorganik destek katılarının kullanımını önermektedir [25].

### 1.3.2 Destek Katılarının Sınıflandırılması

Doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılan destek katıları oldukça önemli ve geniş bir sınıfa sahiptir. Bu sınıftaki katılar yapısal olarak birbirinden çok farklı olmalarına rağmen hepsi bir adsorbent olarak kullanılma özelliğine sahiptirler.

Doğal adsorbentler kökenlerine göre inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal inorganik adsorbentler toprağın farklı katmanlarından elde edilmektedir. Bulundurdukları metal atomları, bu metal atomlarının oranları, hidrat içermeleri ve yapısal özellikleri nedeniyle farklı sınıflara ayrılmaktadırlar.

Doğal organik adsorbentler doğada bulunan canlı ve cansız varlıklardan elde edilmektedir. Canlı mikroorganizmalar; çeşitli sebze ve meyvelerin kabuk, çekirdek ve posaları; ayrıca tarımsal, endüstriyel ve evsel atıklar bu sınıfta bulunan adsorbentlerdir.

Yapay adsorbentler sentetik olarak laboratuvar ortamında üretilmektedir. Düşük maliyet ile yüksek kapasiteli adsorplayıcı madde elde etmek amaçlanmaktadır. Tanecik boyutu, gözenek hacmi, yüzey alanı gibi istenilen özellikte adsorbent elde etmek mümkün olmaktadır [26,27].

**Tablo 1.2:** Adsorbentlerin kökenlerine göre sınıflandırılması ve çeşitleri.

<b>DOĞAL İNORGANİK ADSORBENTLER</b>	<b>DOĞAL ORGANİK ADSORBENTLER</b>		<b>YAPAY ADSORBENTLER</b>
<b>Zeolit Mineralleri</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Klinoptilolit</li></ul>	<b>Canlı organik adsorbentler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Bakteri ve virüsler</li><li>• Prokaryot ve Ökaryot Hücreler</li><li>• Karides (kitin)</li><li>• Deniz yosunu</li></ul>	<b>Cansız organik adsorbentler</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Deniz kumu</li><li>• Volkanik topraklar</li><li>• Çay atıkları</li><li>• Talaş malzemeleri</li><li>• Koyun-keçi yünü</li><li>• Selüloz</li></ul>	<b>Aktif Karbon</b>
<b>Kil Mineralleri</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Bentonit</li><li>• Smektit</li><li>• Sepiyolit</li></ul>			<b>Silika jel</b>
<b>Perlit</b>			<b>Aktif Alümina</b>
			<b>Uçucu Kül</b>
			<b>Reçineler</b>
			<b>Polimerler</b>

## 1.4 Silika Jel

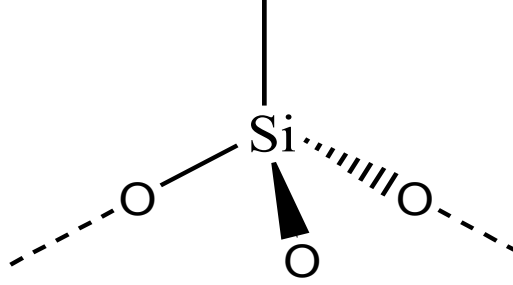
### 1.4.1 Silika Jel Tarihi

Silika jel I. Dünya Savaşı döneminde Johns Hopkins Üniversitesi öğretim üyesi Walter A. Patrick tarafından geliştirilmiş bir sodyum silikattır. Günlük hayatta gıdaların, bitkisel içerikli ürünlerin, deri eşyaların, boya ve nem ile bozulabilecek daha pek çok maddenin kuru tutulması amacı ile kullanılmaktadır [28]. Öte yandan Allied gaz maskelerinde ve II. Dünya Savaşı'nda kullanılan çok miktarda penisilini kuru tutmak amaçlı da kullanılmıştır.

### 1.4.2 Silika Jel Yapısı

Silika jel, yüzeyinde dağılmış halde bulunan silanol grupları(Si-OH) ile iç yapısında siloksan(Si-O-Si) grupları içeren amorf yapılı inorganik bir polimerdir

[29]. Sodyum silikattan üretilen silika jel, stokiyometrik olarak  $\text{SiO}_2$  şeklinde gösterilmek ile birlikte tetrahedral yapıda ara bağlara sahip  $\text{SiO}_4$  şeklinde bulunmaktadır [30].



Şekil 1.1 :Silika jel geometrisi.

Ticari olarak üretilen silika jelin iç yapısı mikro-gözeneklerden ve kendi içinde birbirine bağlı kılcal bir ağ sisteminden oluşmaktadır. Silisyum dioksitin amorf şekli olan silika jel sert, düzensiz tanecikler halinde sentetik olarak üretilmektedir[31]. Birbirine çapraz bağlar ile bağlı bir yapıya ve mikro gözenekleri sayesinde geniş bir yüzey alanına sahiptir [32,33].

Tablo 1.3: Silika jel yapı özellikleri.

Özellik	Değer aralığı
Özgül yüzey alanı	550-720 $\text{m}^2/\text{g}$
Gözenek hacmi	0.3-0.6 ml/g
Gözenek büyüklüğü	0.7-7.5 nm

Genellikle beyaz renkte olan silika jel, sahip olduğu gözenekler sayesinde fiziksel adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ile nemi ve gaz moleküllerini üzerine çekip tutar. Öte yandan kobalt klorür emdirilmiş mavi renkte silika jel de satışa sunulmaktadır. Nem tuttukça mavi renk önce pembeye daha sonra beyaza dönüşmektedir.



**Şekil 1.2:** Kobalt klorür emdirilmiş silika jelin nem ile değişimi.

Silika jel suda çözünmez ve herhangi bir toksik etki göstermez. Bu özelliği ile gıda, ilaç, elektronik alet, deri eşyalar gibi pek çok malzemenin güvenli bir şekilde kuru tutulmasını sağlayarak bozulmaya karşı korur.

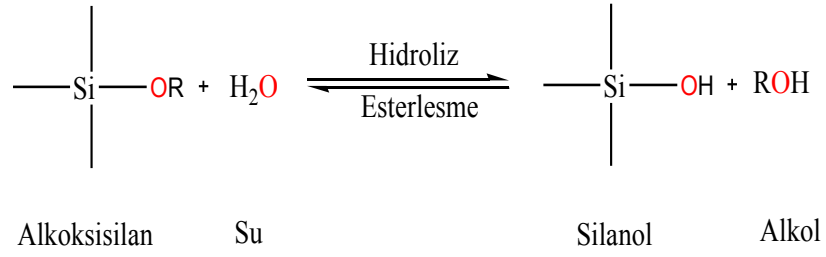
#### **1.4.3 Sol-Jel Yöntemiyle Gözenekli Silika Jel Sentezi**

Sol-jel yöntemi uygun bir çözücü içerisinde sol denilen katı taneciklerden oluşan bir koloidal süspansiyonun jele dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır [34]. Jel ise sıvı faz içinde kesintisiz ağ yapılarının oluştuğu akışkan olmayan çökelti şeklinde tanımlanabilir [35].

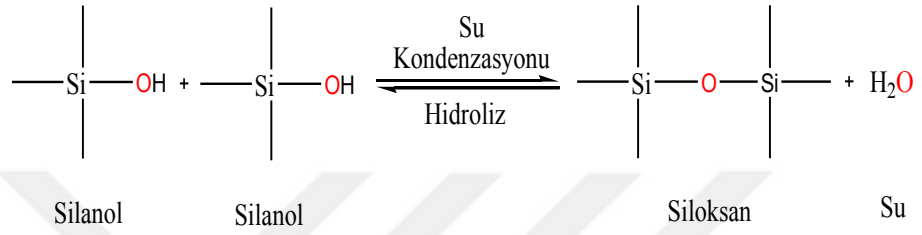
Metal alkoksitler silika jel sentezinde en yaygın kullanılan kimyasallardır. Su ile kolayca hidroliz olabilen metal alkoksit monomerleri, takip eden kondenzasyon reaksiyonları ile ağ örgü yapısını oluştururlar.

Sol-jel yöntemiyle silika nanopartiküllerinin hazırlanmasında Stöber ve ters emülsiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Stöber sentez yöntemi ile üretilen silika jelde, bir silika alkoksit etanol ve amonyum hidroksit karışımı içerisinde hidroliz olur. Silika alkoksitin hidrolizi sonucu silisik asit meydana gelir ve silisik asit amorf silika parçacıklarını oluşturmak üzere yoğunlaşır. Genellikle, su ve amonyak derişimi ne kadar düşük ise elde edilen partiküller de boyut olarak o kadar küçüktür.

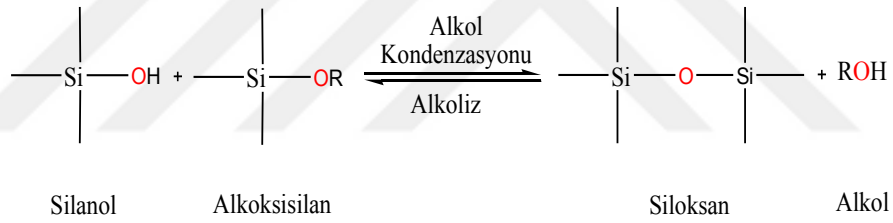
Şekil 1.3'te bir alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu siloksan bağlarının oluşumu gösterilmektedir.



(1)



(2)



(3)

Şekil 1.3 : Sol-jel reaksiyonunun genel mekanizması.

Silika jel üç aşamada gerçekleşen bir reaksiyon ile elde edilmektedir. İlk aşamada alkoksisilan bileşiğinin hidrolizi gerçekleşmektedir. Hidroliz mekanizması katalizöre bağlı gerçekleşse de reaksiyon hızı pH ve su-alkoksit oranına bağlıdır. Bu aşamada, alkoksisilanlar suda çözünür olmadıkları için organik çözücüler kullanılmaktadır. İkinci aşamada silanol grubunun kendi kendine veya alkoksit grubu ile kondenzasyonu gerçekleşmektedir.

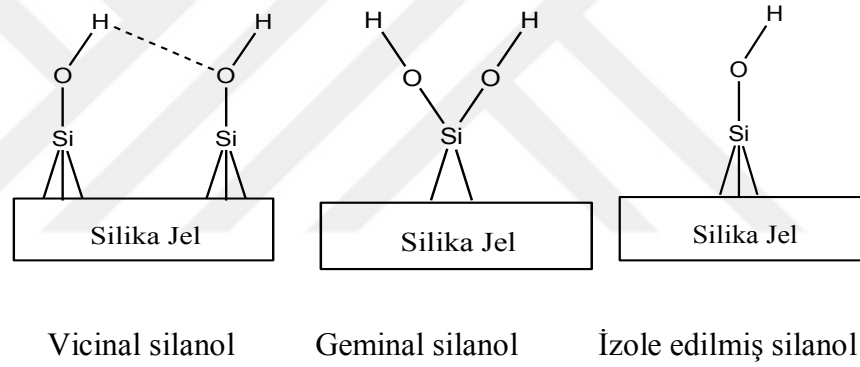
Son aşamada ise alkol ve su çıkışı ile birlikte güçlü siloksan bağı (Si-O-Si) kurulmaktadır. Yapı içerisinde kurulan Si-O-Si bağları çoğaldıkça siloksan

parçacıkları kümeleşmektedir ve bu kümelerde gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucunda silika jelin ağ yapısı meydana gelmektedir [36].

Silika jel sentezinde kullanılan katalizör iki aşamalı asit-baz katalizörü olarak tercih edildiğinde; yapı içerisinde oluşan çapraz bağların arttığı, mikro gözenekliliğin azaldığı ve silika jel içerisinde daha yoğun bir gözenek dağılımı olduğu yapılan deneyler ile belirlenmiştir [37].

#### 1.4.4 Silika Jel Yüzey Kimyası

Amorf yapıdaki silika jelin yapısında silisyum ve oksijen atomları 3 boyutlu ağ yapısında düzenlenmiştir [38]. Silika jel yüzeyinde üç farklı türde silanol grubu bulunabilmektedir [39].



Şekil 1.4 :Yüzey silanol türleri.

Vicinal silanol grubuna köprü silanoller de denilmektedir. Bu yapıda iki tane izole silanol grubu aralarında -H bağı oluşturarak birbirine bağlıdır. Bir diğer tür olan geminal silanoller ise bir silisyum atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu iki silanol birbirine tam zıt yönlendiği için aralarında hidrojen bağı oluşmaz. İzole edilmiş silanollere serbest silanol grupları da denilmektedir. Yüzeğe üç bağı ile bağlı olan silisyum atomuna hidroksil (-OH) bağlanmıştır. Serbest silanoller de etkileşmeyecek kadar birbirinden uzaktırlar.

Silika jel yüzeyinin direkt ölçülmesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılabilmektedir. Cihazda silika jel yüzeyi özel bir proje ile taranmaktadır. Şekil

1.4' te verilen üç farklı türden biri ile sonlanan silika jel yüzeyinin ölçülmesi de bu tarama ile gerçekleşmektedir.

Infrared spektroskopisi kullanarak da bu üç farklı silanol grubunun absorpsiyon verdiği pik aralığını belirlemek mümkündür. Farklı türdeki silanol yüzeyleri orta FT-IR aralığında ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) karakterize edilebilmektedir [35].

**Tablo 1.4 :** Üç farklı silanol grubunun FT-IR absorbands değerleri.

Silanol Türü	Absorbans ( $\text{cm}^{-1}$ )	Açıklama
Visinal	3660	Bu gruba bağlı hidrojen geniş bir pike sahiptir.
Geminal	3680	Geminal silanol absorbandsı izole edilmiş silanol absorbandsı ile birleşir, tam olarak ayrılamaz.
İzole edilmiş	3747	Silika jel yüzeyi vakum altında yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra ise sadece izole edilmiş silanol FT-IR absorbandsı elde edilir.

Silika jel yüzeyinde bulunan silanol grupları polarite ve asit- baz gibi özellikleri de belirlemektedir. Yüzey silanollerinin asitlik değerleri yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanmaktadır. Bu üç tür silanol yüzeyi için asitlik sıralaması izole silanol > geminal silanol > visinal silanol şeklindedir [35,44].

Yapısı ve yüzey kimyası hakkında verilen bilgiler ışığında silika jel sahip olduğu avantajlar ile son yıllarda araştırmacıların üzerinde çalışmalar yaptığı en popüler substratlardan biri haline gelmiştir.

**Silika jelin diğer organik/inorganik destek katılarına göre sahip olduğu avantajlar şunlardır:**

- Sahip olduğu yüzey silanol grupları ile organofonksiyonel silan bileşikleri reaksiyona girerek kolayca modifiye edilebilir [40].
- İstenilen fonksiyonel grupların yüzeye bağlanmaları kovalent bağlanma ile gerçekleşir. Kovalent bağlanma silika jelin suya ve diğer organik çözücülere karşı dayanıklılığını artırır [41].

- Gözenekli silika jel sahip olduğu geniş yüzey alanı, hızlı adsorpsiyon kinetiği ve kontrol edilebilen gözenek boyutu ile diğer katı desteklerden daha üstün özelliktedir [42].
- Suda veya diğer organik çözücüler içinde şişmemesi, mekanik dayanıklılığa ve termal kararlılığa sahip olması en çok tercih edilen destek katılarından biri olmasını sağlamaktadır [43,44].
- Silika jel yüzeyine bağlanma organik polimerik destekler üzerine bağlanmadan daha kolay gerçekleşir. Çünkü organik polimerik desteklerin yapısında çok fazla çapraz bağ bulunur ve yüzeyin aktivasyon değerine ulaşması uzun zaman alır.
- Silika jel yüzeyine organosilan bileşikleri haricinde taç eterler, amino etantiyoller, benzimidazoller, pirazol türevleri ve imin bileşikleri gibi pek çok organik molekül modifiye edilebilmektedir [45].
- Pek çok organik molekül ile modifiye edilebilen silika jel, modifiye moleküllerin içermiş oldukları fonksiyonel gruplar ile sulardan ağır metal giderimi sağlanabilmektedir [46].

#### **1.4.5 Silika Jel Yüzey Modifikasyonu**

Silika jel sahip olduğu pek çok avantajının yanı sıra seçiciliğinin az olması sebebi ile kullanım alanlarının kısıtlandığı bir dezavantaja sahiptir. İnert bir yüzeye sahip olduğu için ligandların doğrudan bağlanması zordur. Ancak seçimliliğini arttırmak ve istenilen özelliğe sahip sabit bir faz elde edebilmek için yüzey modifikasyonu işlemi uygulanabilmektedir. Silika jelin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmeyen yüzey modifikasyonu, uygun kimyasal reaksiyonlar veya fiziksel yollar ile gerçekleştirilebilir.

##### **1.4.5.1 Fiziksel Modifikasyon**

Bu yöntemde modifiye edilmek istenen madde gözeneklere girme, adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel yollar ile katı yüzeye tutunur [47]. Bu modifikasyon ile yüzeyin silanol ve siloksan konsantrasyonu değişime uğrar [48].

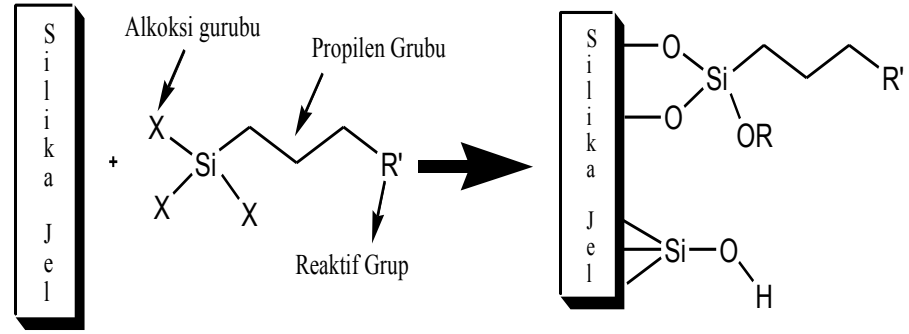
### 1.4.5.2 Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal modifikasyon istenilen ligandların yüzeye kovalent olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bu yöntemde geçerli beş tür yüzey modifikasyonu bulunmaktadır [49]:

1. Organik katyonların veya çoklu katyonların yüzeye adsorplanması
2. Organik asit grupları ile bağlı çok değerlikli metal iyonlarının yüzeye adsorplanması
3. Yüzey silanol gruplarının esterleşme reaksiyonu ile yüzeyin SiOR gruplarına dönüşmesi
4. Polimerik organik kaplama
5. Yüzey silanol gruplarının organosilisyum bileşikleri ile reaksiyona girerek Si-O-SiR<sub>3</sub> yüzeyine dönüşmesi

#### **Kimyasal modifikasyon sonucu;**

- Oluşan yeni yüzeyin dayanıklılığı, kimyasal kararlılığı ve kolay uygulanabilir olması gibi sebeplerden dolayı beşinci yöntem en çok kullanılan kimyasal yüzey modifikasyonu türüdür. Bu yöntemde silika jel yüzeyindeki silanol gruplarının aktif H atomları ile modifiye edilmek istenen bileşikteki organosilil grupları arasında gerçekleşen bir reaksiyon söz konusudur.
- Bir organosilisyum monomerlerinden olan silanlı bileşiklerin genel yapısı  $R-SiX_3$  şeklinde karakterize edilmektedir. R fonksiyonel grubu genellikle Si atomu ile arasında bir propilen gurubu bulunan; vinil(-HC=CH<sub>2</sub>), amino(-NH<sub>2</sub>) veya merkapt(-SH) gibi reaktif gruplar içeren bir yapıya sahiptir. Bunun yanı sıra silanlı maddenin içermiş olduğu X alkoksi gibi hidrolize uğrayabilen gruplardan oluşmalıdır. R fonksiyonel grubunun içermiş olduğu reaktif gruplar ise hidroliktik olarak kararlılık göstermelidir [25,50].



**Şekil 1.5 :** Silanlı bir bileşiğin silika jel yüzeyine modifikasyonu.

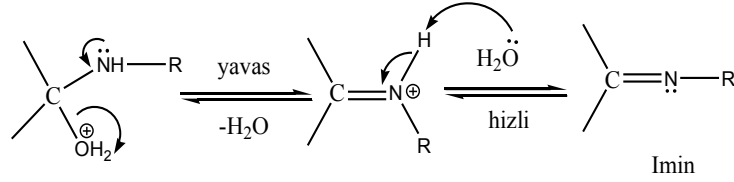
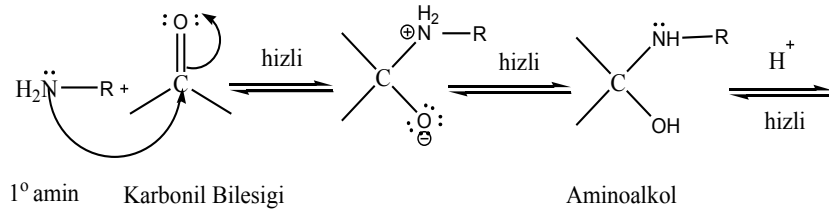
Silanlı bileşikler organik bir madde ile inorganik bir madde arasında kimyasal bir bağ oluşmasını sağlamaktadır [51]. Bu özelliği sayesinde modifikasyonun yanı sıra geniş çapta uygulamaları bulunmaktadır [52]:

- Cam elyafı ürünlerinin geliştirilmesi
- Lif destekli plastiklerin sağlamlaştırılması
- Boyaların, yapıştırıcıların ve diğer kaplama malzemelerinin geliştirilmesi
- Çeşitli alt yapı malzemelerinin işlenmeye hazırlanması

## 1.5 İmin Bileşikleri

Aktif bir karbonil grubu ile primer amin bileşiklerinin kondenzasyonu ile elde edilen, imin veya azometin ( $-RC=N-$ ) fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklerdir. 1864 yılında Hugo Schiff tarafından keşfedildiği için Schiff bazları olarak bilinirler [53].

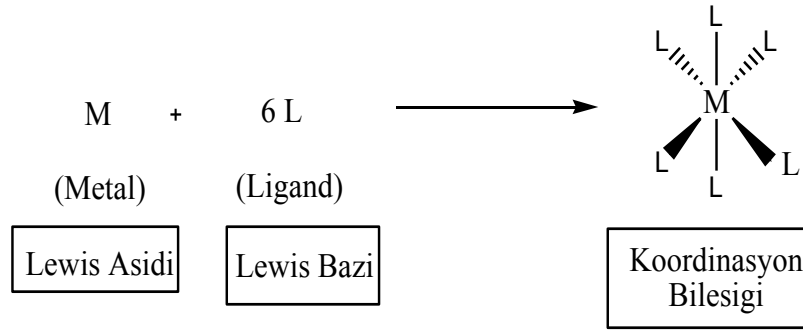
Primer amin grubundaki azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlar, kısmen pozitif olan karbonil karbonunun  $\pi^*$  orbitallerine etki eder. Bütün ara basamakları birbiri ardınca hızlı bir şekilde gerçekleşen reaksiyonda ara ürün olarak aminoalkol oluşmaktadır. Aminoalkol oluşumundan sonra su çıkışı yavaş gerçekleşir ve oluşan iminyum iyonundan proton ayrılması ile imin bileşiği oluşur [54].



Şekil 1.6 : İmin oluşum mekanizması.

### 1.5.1 Schiff Bazlarının Koordinasyon Bileşikleri

Schiff bazları, içermiş olduğu azometin grubundaki azot atomu elektron çiftleri ile elektron vericidir ve bazik karakter göstermektedir [55]. Bu özelliği sayesinde bir koordinasyon bileşiği oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilmektedir. Koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda merkez atom ise genellikle pozitif yüklü geçiş metallere oluşur ve elektron alıcıdır. Bu bileşiklerin oluşumunda merkez atom ile ligand arasında ortaklaşa elektron kullanımı gerçekleşir ile kovalent bağ oluşur. Bu sebeple koordinasyon bileşiklerinin oluşum reaksiyonu Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir [56] ve bu reaksiyon Schiff bazlarının metal kompleksleşmesi olarak da bilinir.



**Şekil 1.7 :** Koordinasyon bileşiği oluşumu.

Schiff bazları koordinasyon kimyasının geliştirilmesinde önemli bir role sahiptir. Geçiş metallerinin çoğu ile oluşturmuş oldukları kompleksler kararlı bir yapı elde edilmesini sağlar. Elde edilen kompleks yapıların çok geniş uygulamaları bulunmaktadır.

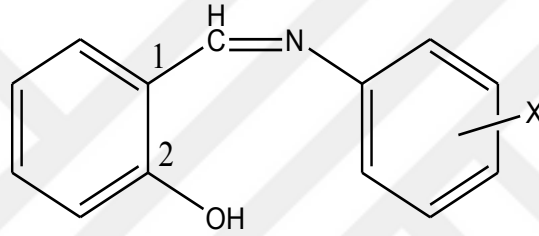
**Schiff bazı metal komplekslerinin özellikleri şu şekilde sıralanabilir:**

- Birçok reaksiyonda yükseltgeme amaçlı katalizör olarak kullanılması [57],
- Sentezlenen çok dişli Schiff bazı metal komplekslerinin antibakteriyel özelliğe sahip olması [58],
- Sentezlenen yapıda oksijen, azot ve kükürt gibi atomların varlığı geçiş metali kompleks yapısının anti-tümör ve anti-fungal aktivitesini arttırması [59],
- Çeşitli metal kompleksleri plastik sanayisinde pigment olarak kullanılabilmesi [60],
- Radyoloji alanında radyofarmasötik madde olarak Schiff bazı metal komplekslerinin kullanılması [61],
- Değişik renklerde elde edilebilen Schiff bazı koordinasyon bileşiklerinin boya endüstrisinde boyar madde olarak kullanılması [62],

Schiff bazları bu özelliklerinin yanı sıra uygun şartlar altında ağır metal iyonlarıyla da oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadır [63].

### 1.5.2 Schiff Bazı Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılıkları

Çok çeşitli fonksiyonel yapıya sahip aldehit ve amin bileşiği bulunmaktadır. Bu aldehit ve amin grupları ile çok sayıda Schiff bazı sentezlemek mümkündür. Ancak Schiff bazlarının sadece imin grubu içermesi bu bileşikleri kararlı kılmaz. İyi bir ligand özelliği göstermesi ve kararlı olması için imin grubunun orto konumunda -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, OCH<sub>3</sub> gibi yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip gruplar içermelidir [64]. Öte yandan aldehit bileşiği ve primer aminlerden elde edilen N-sübstitüe iminler de kararsızdır. Aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe imin bileşiklerinde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu zaman oluşan rezonans, yapıyı daha kararlı kılar.



Şekil 1.8 : Karbonil bileşiği aromatik olan kararlı bir Schiff bazı.

Bir metal iyonu imin grubundaki azot atomu ve Şekil 1.9' da verildiği üzere 2 konumundaki donör atom tarafından koordine edildiğinde altılı bir halka meydana gelir. Metal iyonuyla 4, 5 ve 6 halkalı kompleksler oluşturabilen Schiff bazlarının oldukça kararlı bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir. Elde edilen halka zayıf da olsa  $\pi$  elektron delokalizasyonundan dolayı tercih edilen bir yapıdır. Ayrıca oluşan kompleksin kararlılığı metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi gibi parametrelere göre de değişim göstermektedir [65].

### 1.6 Ağır Metaller

Günümüzde ağır metal için; yoğunluğuna, atomik ağırlığına, kimyasal özelliklerine ve toksisitesine bağlı olarak birden fazla tanım yapılabilmektedir. Genel olarak ise atomik yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>' ten daha fazla olan elementler ağır metal olarak tanımlanmaktadır [66]. Önemli çevre kirliliklerine ve sağlık sorunlarına yol açan bu

metaller elektronegatiflik, yük, iyonik yarıçap ve ligant-iyon kompleksinin yapısını tamamlayan denge sabiti gibi parametreler açısından 3 sınıfa ayrılmıştır [67]:

1. Oksijen içeren A grubu metal ligantları
2. Azot ve kükürt içeren B grubu metal ligantları
3. Lewis asit özelliği gösteren A ve B grupları arasındaki metal ligantları.

Çevre ve insan için önemli bir sorun olan ağır metaller doğada kendiliğinden yok olmamaktadır. Özellikle uzun süre ağır metale maruz kalan hücreler ciddi zararlar görmektedir [68]. Altmıştan fazla element ağır metal grubuna girse de sulara en sık rastlananlar ve etkileri şu şekilde sıralanabilir:

**Tablo 1.5 :** Sulara en sık bulunan ağır metaller ve insan sağlığına etkileri.

<b>Ağır metal</b>	<b>Etkileri</b>
Civa(Hg)	Beyin ve beyin hücrelerinde ciddi hasarlar oluşturur, DNA yapısını bozarak genetik yapıyı bozar.
Demir(Fe)	Kan dolaşımın karışan aşırı demir kalp, karaciğer ve diğer organlara da zarar vermeye başlar.
Nikel(Ni)	Kronik bronşit, akciğer yetmezliği ve akciğer kanseri gibi sonuçlara sebebiyet verir.
Bakır(Cu)	15 mg' dan fazla bakır elementine maruz kalınması halinde zihinsel kusurlar, koma ve ölüm görülebilmektedir.
Çinko(Zn)	Düşük kan basıncı, nefes darlığı ve şoka girme gibi etkileri görülmektedir.
Kadmiyum(Cd)	Vücutta birikmesi sonucu kemiklerin kırılmasına hatta iskeletin ufalanması sonucu ölüme yol açmaktadır.
Kobalt(Co)	Solunum sonucu akciğerlere ulaşabilen kobalt çözünerek vücutta önemli fonksiyonların bozulmasına yol açmaktadır.
Kurşun(Pb)	Baş ağrısı, bulantı, kusma, bilinç kaybı ve kalp ritim bozukluklarına yol açmaktadır.

Vücutta bazı fonksiyonların yerine getirilebilmesi bazı metallere ihtiyaç vardır. Bu metaller yaşamsal olarak sınıflandırılır. Enzimatik bir reaksiyonda kofaktör olarak rol alırlar ve belirli bir derişimden sonra toksik etki göstermeye başlarlar. Tablo 1.5' te verilen Fe, Cu, Zn ve Ni bu metal grubuna girmektedir. Öte

yandan yaşamsal olmayan Hg, Cd ve Pb gibi metaller ise başlangıç derişimlerinden itibaren toksik etki göstermeye başlarlar. Özellikle Hg ve Cd 0,001- 0,1 ppm gibi çok düşük derişimlerde bile toksik etki göstermektedir [69].

Ağır metaller vücuda; ağız, solunum veya deri yolu ile girebilmektedir. Ağır metal derişimi eser miktarlarda da olsa vücuttan atılımları çok yavaş olduğu için birikerek tehlikeli doza ulaşabilmektedir. Etkileri ise derişimin yanı sıra metal iyonunun yapısı, çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, kompleks oluşturabilmesi ve vücuda alınış şekline göre değişebilmektedir [75].

### **1.6.1 Ağır Metallerin Atık Sulardan Giderilme Yöntemleri**

Endüstriyel atıkların çevreye salınması sonucu oluşan kirlenen sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması teknikleri ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değışımi, elektrodializ, kimyasal çöktürme, biyosorpsiyon ve adsorpsiyon gibi yöntemlerden meydana gelmektedir [70].

#### **1.6.1.1 Ultrafiltrasyon**

Basınç altında, suyun ve diğer düşük moleköl ağırlığına sahip maddelerin bir membrandan geçirilerek partiküllerin, kolloidlerin ve makro boyutlu moleküllerin bu membran dışında bırakıldığı bir saflandırma yöntemidir [71]. Ağır metal gideriminde de kullanılabilirle beraber çamur oluşumu ve membran gözeneklerinin tıkanması gibi dezavantajlara sahiptir.

#### **1.6.1.2 Ters Osmoz**

İki aşamada gerçekleşen bir su arıtma yöntemidir. İlk aşamada atık suda bulunan katı parçalar giderilir. İkinci aşamada su pompalama yöntemiyle oldukça yüksek basınç altında ayrıştırıcı zarlardan geçirilir. Bu yöntem ile suda bulunan istenmeyen maddeler büyük oranda temizlenir. Yöntemin en büyük dezavantajı ise pahalı olmasıdır [72].

### **1.6.1.3 İyon Değişimi**

Bu yöntem ile çok düşük derişimlerdeki ağır metal iyonlarının dahi arıtımı yapılabilmektedir. Ağır metal iyonları, elektrostatik kuvvetlerce fonksiyonel grup olarak katı yüzeyine sabitlenir ve ortamda bulunan diğer iyonlar ile yer değiştirir. Yaygın bir yöntem olmakla beraber maliyetinin yüksek olması ve bazı iyonların tamamen giderilememesi gibi olumsuz özelliklere sahiptir [73].

### **1.6.1.4 Elektrodializ**

Bu yöntemde iki elektrot arasına uygulanan bir elektrik potansiyelinden yararlanılmaktadır. Çözelti içerisinde meydana gelen elektrik akımı sonucu pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar anoda doğru gider. Ve bu iyonlar ayırma işlemi için kullanılan yarı geçirgen ve iyon seçici özelliğe sahip membranlardan geçer. En önemli dezavantajı ise tuzların ve kolloidal çözelti içerisindeki organik maddelerin membran gözeneklerini tıkamasıdır [74].

### **1.6.1.5 Kimyasal Çöktürme**

Bu yöntemde ağır metal iyonları şap, kireç, demir tuzları ve bazı organik polimerler gibi çökelmeyi sağlayan maddeler ile çöktürülür. En büyük dezavantajı ise yüksek miktarda üretilen ve toksik bileşikler içeren çamurdur [77].

### **1.6.1.6 Biyosorpsiyon**

Üzerinde metal tutma özelliğine sahip canlılara biyosorbent adı verilmektedir. Bu canlıların veya ölü hücrelerinin atık sularda bulunan organik ve inorganik maddeleri, aynı zamanda metal iyonlarını yüzeylerinde tutma işlemi de bir biyosorpsiyondur [75].

## 1.7 Adsorpsiyon

Gaz, buhar, sıvı veya çözünmüş madde halinde bulunan bir fazın diğer bir faz olan katı yüzeyinde yoğunlaşması veya katı fazdaki iyon ve moleküllerin derişimlerinin değişmesi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Derişimin artması pozitif adsorpsiyon, derişimin azalması ise negatif adsorpsiyon anlamına gelmektedir [76].

Yüzeysel gerçekleşen adsorpsiyon olayında genellikle katı olan bu yüzeye adsorbent, yüzeye tutunan maddeye ise adsorbat adı verilmektedir. Adsorpsiyon hızı ve adsorplanan maddenin miktarı adsorbentın yüzey özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Katı bir adsorbentın yüzey alanının artması adsorpsiyonu da doğru orantılı olarak arttırmaktadır. Bir gaz fazının veya çözeltinin adsorpsiyonunda da basıncın artması ile adsorplanan gaz miktarı doğru orantılıdır [77].

Atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeye tutunmasında oluşan bağlar önemlidir. Adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir:

1. Adsorbatın tanecikleri ile adsorbentın tanecikleri arasında oluşan bağ sadece Van der Waals çekim kuvvetlerinden oluşuyorsa fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olan bu adsorpsiyon türü genellikle tersinirdir ve sıcaklık ile ters, gaz basıncı ve çözünen madde derişimi ile doğru orantılıdır.
2. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bağların oluşumu söz konusudur. Oluşan bağ sonucu yüzey ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetleri daha güçlüdür ve tersinmezdir. Bazı kimyasal bağlar koparak yeni bağlar oluşur. Bu adsorpsiyon türü adsorbat ve adsorbent arasında elektron değişimi ile karakterize edildiği için yüzey bağlarının yapısının aydınlatılmasında spektroskopik yöntemler kullanılabilir [83].

### **Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar şöyledir:**

- a. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetlerini içerdiğinden bütün durumlarda meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon sadece yüzeyin aktif merkez denilen bölgelerinde gerçekleşir [82].
- b. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan tabaka monomolekülerdir. Fiziksel adsorpsiyonda ise monomoleküler veya multimoleküler olabilmektedir [82].
- c. Fiziksel adsorpsiyon tersinirken kimyasal adsorpsiyon oluşan kuvvetli bağlar ile tersinmez olarak gerçekleşir [78].
- d. Sıcaklık ile doğru orantılı gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon entalpi değişimine bakılarak fiziksel adsorpsiyondan ayırt edilebilir [83].

#### **1.7.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Ağır metallerin adsorpsiyon prosesini etkileyen birçok etken mevcuttur. Yüzey tarafından adsorplama yapılabilmesi için karıştırma hızı, pH, sıcaklık, adsorbent ve adsorbatın özellikleri gibi parametrelerin uygun koşullarda olması gereklidir [79].

**Karıştırma hızı:** Adsorpsiyon işleminde etkili olan karıştırma hızı film difüzyonu ve por difüzyonu olmak üzere iki geçişe bağlıdır. Film difüzyonu, adsorbatın etrafını saran çözücü sıvı film içersinden geçmesi olarak tanımlanmaktadır. Por difüzyonu ise yüzeye gelen maddelerin gözeneklere girebilmeleri için tamamlamaları gereken geçiştir. Bu iki difüzyon karıştırılan bir sistemde hızı sınırlandırmaktadır.

**pH:** İyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha çok adsorplanırken organik bazlar yüksek pH değerlerinde daha çok adsorplanmaktadır.

**Sıcaklık:** Adsorpsiyon prosesi ekzotermik veya endotermik gerçekleşme koşullarına göre sıcaklıktan etkilenir. Endotermik gerçekleşen bir adsorpsiyon sıcaklık ile doğru orantılı olarak artarken ekzotermik gerçekleşen bir adsorpsiyon artan sıcaklık ile azalmaktadır.

**Adsorbent özellikleri:** Adsorpsiyon yüzeysel gerçekleşen bir işlemdir. Bu sebeple kullanılan adsorbentın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, uygun tanecik boyutuna ve belirli bir gözenek dağılımına sahip olması tercih edilir.

**Adsorbat özellikleri:** Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılıp adsorbent yüzeyine yapışması gereklidir. İnorganik maddeler hidrofilik özelliklerinden dolayı genellikle az adsorplanırlar. Adsorbatın hidrofobik özelliği ne kadar fazla ise adsorplanan miktar da o kadar fazla olur.

### 1.7.2 Adsorpsiyon İzotermleri

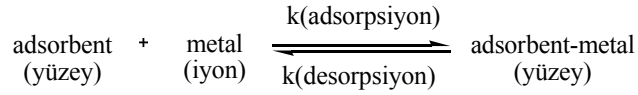
Adsorpsiyon adsorbent yüzeyinde biriken madde miktarı ve çözeltide kalan adsorplanmamış madde miktarı arasında denge oluşuncaya kadar devam eden bir olaydır [82]. Denge anında katı ve sıvı faz arasındaki metal iyonlarının dağılımı adsorpsiyon izotermleri ile ifade edilmektedir. Oluşan bu dengeyi açıklayabilmek için Langmuir ve Freundlich izotermleri en çok kullanılan izotermlerdir [47].

Düşük derişimlerde veya düşük basınçlarda doğrusal olan tüm adsorpsiyon izotermlerinin kullanım amaçları şöyle sıralanabilir:

- a. Alternatifler arasından en uygun adsorbenti seçmek,
- b. Bir filtre içindeki adsorbentın ömrünü tespit etmek,
- c. Adsorbentın kalan adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek.

#### 1.7.2.1 Langmuir İzotermi

Yüzeyin homojen olduğunu kabul eden tek tabaka adsorpsiyon izotermlerinin yorumlanması ve adsorpsiyon olayının fiziksel ve matematiksel olarak açıklanması 1916 yılında Langmuir tarafından başlatılmıştır. Bu izoterm adsorpsiyonun dinamik karakterine dayanır. Yüzey adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda denge gerçekleşir. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılır [81].



$$k_a(\text{hız})=k_d(\text{hız})$$

**Şekil 1.9 :** Adsorpsiyon denge anı.

Adsorpsiyonda birbirine ters gerçekleşen bu iki olay ile Langmuir izoterm eşitliği (1.1) formüle edilebilir [82].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (1.1)$$

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen ilk kuramdır ve bu denklem her derişim aralığı için kullanılabilir [46].  $C_e/Q_e$ ' nin  $C_e$ ' ye karşı oluşturulan grafikten eğimi  $1/Q_{\max}$  ve ekstrapolasyonu  $1/Q_{\max}K$  olan düz bir doğru elde edilecektir.

Eşitlik (1.1) de verilen her bir değer şu şekilde açıklanabilir:

$C_e$ : Denge anında çözeltide kalan adsorplanmamış iyon derişimi

$Q_e$ : 1 g adsorbentin adsorplamış olduğu maddenin mol sayısı

$Q_{\max}$ : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi

$K$ : Adsorpsiyon denge sabiti

### 1.7.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich, sulu çözeltiden ilgili iyonların adsorplanmasını açıklamak için kendi adıyla anılan (2.1) denklemini önermiştir:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.2)$$

$K_F$  ve  $n$  Freundlich sabitleridir. Bu sabitler kullanılan adsorbent ile adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı ampirik parametrelerdir. Her iki tarafında logaritması alınarak ilgili denklem;

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

şeklinde gösterilebilir.  $\ln Q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğinden düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $K_F$ , doğrunun eğiminden de  $n$  değerleri bulunur [44].

## 1.8 Literatür Özeti

Su canlılar için en hayati ihtiyaçtır. Doğaya bilinçsizce salınan endüstriyel atıklar sonucu ise kirlenmektedir. Son yıllarda atık sulardaki ağır metal oranları oldukça artmıştır. Atık suların iyileştirilmesi amacı ile ağır metal giderimi, araştırmacıların dikkatini çeken ve çalışmaların artış gösterdiği bir konudur. Bu amaç için birçok adsorbent bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar pahalı olmayan bir adsorbent ve yöntem ile en iyi arıtımı sağlamaya yöneliktir. Meena ve arkadaşları, adsorbent olarak karbon aerojel kullanarak sulu çözeltilerden Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin giderilebileceğini göstermişlerdir. Deneysel verilere göre metal iyonlarının adsorplanma hareketlerinin Langmuir izotermiyle daha uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır [82]. Abdel-Aziz ve arkadaşları arıtma çamurunu bir dizi işlemde geçirerek yüzey özelliklerini incelemişler ve değişik parametreler ile atık sulardan Cu(II) adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçların Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğunu göstermişlerdir [83].

Yapılan bir diğer adsorpsiyon çalışmasında metal iyonlarını tutan katı yüzey olarak lif, yaprak, bitki kökleri, ağaç kabukları ve tohum gibi selüloz malzemeleri

kullanılmıştır. Bu malzemelerin ağır metal adsorpsiyonunda ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntem olduğu gösterilmiştir [72].

Abdel Salam ve arkadaşları, 5,7-dinitro-8-kuinolinol ile modifiye ettikleri karbon nanotüpler ile endüstriyel atıklarda bulunan Zn(II), Cu(II), Fe(II) ve Pb(II) ağır metal iyonları için pH, metal iyonu derişimi, iyon şiddeti ve kullanılan adsorbent dozu gibi çeşitli parametrelerde adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Elde ettikleri verilere göre artan pH ve adsorbent miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı sonucuna varmışlardır [84]. Atık sulardaki ağır metal giderimi için bir diğer alternatif olan biyosorbentler de ucuz olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. İlhan ve arkadaşları *P. lanosa-coeruleum* biyokütlesi ile atık sulardan kurşun, bakır ve nikel giderimini incelemişlerdir ve düşük maliyet ile etkili bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini söylemişlerdir [85]. Adsorpsiyon çalışmaları için tercih edilen bir diğer malzeme kil mineralleridir. Demirbaş ve arkadaşları, 3-aminopropiltrimetoksilan bileşiği ile modifiye ettikleri sepiyolit yüzeyi ile Fe, Mn, Co, Zn, Cu ve Ni ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri deneysel sonuçlar modifiye sepiyolit yüzeyinin divalent metal iyonlarını adsorplama kapasitesinin oldukça başarılı olduğunu göstermiştir [25].

Dumrul ve arkadaşları, üç farklı aldehit bileşiği ile modifiye ettikleri silika jel yüzeyine 3-aminopropiltrimetoksilan bileşiğini bağlayarak yeni özellikte silika jel yüzeyi elde etmişlerdir. Yeni silika jel yüzeyi ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yöntemin atık sulardan metal iyonlarının giderimi için ucuz ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermişlerdir [86].

## 1.9 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada silanlı-imin bileşikleri ile modifiye edilecek silika jel yüzeylerinin ağır metal iyonlarını adsorplama özellikleri farklı fizikokimyasal parametrelerde incelenmiştir. Metal iyonlarının analiz edilmesinde ise temel su analiz tekniklerinden spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır. Literatürde ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Son yıllarda, atık suların içerdiği ağır metallerin elimine edilmesi ile ilgili çalışmalar araştırmacıların

ilgisini çekmekte ve onları bu konu üzerinde yeni metotlar geliştirmeye yönelmektedir.

Ağır metal kirliliğinin ve toksisitesinin önlenmesi için kimyasal çöktürme, koagülasyon, kompleks oluşturma, ekstraksiyon, membran yöntemi, iyon değişikliği ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem bulunmaktadır [87]. Yöntemin uygulanabilir olmasının yanı sıra düşük maliyetlerde gerçekleştirilebilmesi ve çevre dostu olması da oldukça önemlidir. Bu amaçla pek çok yeni özellikte destek katısı sentezlenebilir veya biyolojik atıklar kullanılabilir. Pirinç çeltiği [88], soya kabukları, pamuk çekirdekleri, şeker kamışı [89], hindistan cevizi kabuğu [90] ve çay bitkisi [91] gibi maddelerin atıkları etkili ve düşük maliyetli biyosorpsiyon olayına örnek verilebilir. Öte yandan adsorpsiyon tekniği en popüler yöntemlerden biridir ve destek katıları ile ağır metal gideriminde çok fazla tercih edilmektedir. Bu teknikte amaç düşük maliyetli adsorbent kullanarak yüksek miktarda ağır metal giderimini gerçekleştirebilmektir.

Çalışmada hem kolay elde edilebilir ve ucuz hem de çevreye karşı duyarlı olan silika jel tercih edilmiştir. Silika jelin yüzey modifikasyonu ile ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Gelecek bölümlerde; kullanılan destek katısı, kullanılan kimyasal maddelerin içermiş oldukları fonksiyonel gruplar, daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalar, izlenen reaksiyonlar ve yapı analizi hakkında ayrıntılı bilgi verilmektedir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### Çözgenler:

-Etanol

-Toluen

Sentez aşamasında kullanılan bu çözücüler Merck, Fluka, Sigma Aldrich firmalarından ticari olarak alınmıştır ve destile edilmeden kullanılmıştır.

-Su (Destile)

Metal çözeltilerinin hazırlanmasında destile su kullanılmıştır.

#### Sentez Aşamasında Kullanılan Kimyasallar

2-Klorobenzaldehit

2-Metoksibenzaldehit

3-Aminopropiltrioksolan

Asetik Asit

#### Adsorpsiyonda Kullanılan Maddeler

-Silika jel: Bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1' de verilen silika jel, katı destek olarak kullanılmıştır.

-Hidroklorik asit: Silika jel yüzeyi safsızlıklarından uzaklaştırılmak için HCl içerisinde 2 saat 100 °C' de aktive edilmiştir.

-Metal Çözeltileri;  $CdCl_2 \cdot H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  metal tuzlarının 1000 ppm stok çözeltileri hazırlanmıştır. Belirli derişimlere seyreltilerek ilgili denemelerde kullanılmıştır.

**Tablo 2.1 :** Silika jelin bazı fiziksel özellikleri.

<b>Parametreler</b>	<b>Veri</b>
Renk	Beyaz
Erime Noktası	1610-1728 °C
Yoğunluk	2,17-2,66 g/ml
Çözünürlük	Suda çözünmez

**Tablo 2.2:** Silika jelin diğer özellikleri.

Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	480-540
Çapı (mm)	0,063-0,2
Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,74-0,84
Parçacık Boyutu (µm)	70-180

## 2.2 Kullanılan Cihazlar

**IR Spektrofotometresi:** Sentezlenen maddelerin yapı analizleri IR spektrumları Perkin-Elmer Spektrum 65 FT-IR Spektrometre ile sağlanmıştır.

**ICP-OES:** Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının derişimi Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 7300 DV ICP-OES ile analiz edilmiştir.

**Evaporatör:** Sentezlenen maddelerin çözücünden vakum altında ve düşük sıcaklıkta uzaklaştırılması Buchi Rotavapor R-200 ile yapılmıştır.

**Elektronik Terazı:** Katı maddelerin tartım işlemleri Radwag Wafi Elektronikzne ile yapılmıştır.

**Isıtıcı ve Mekanik Karıştırıcı:** Reaksiyonlar uygun sıcaklık ve karıştırma hızında Hot Stirrer-ms300hs ile gerçekleştirilmiştir.

**Çalkalamalı İnkübatör:** Adsorpsiyon çalışmaları 200 rpm ve farklı parametrelerde, uygun sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

**Santrifüj:** Adsorpsiyon çalışmalarında mekanik çalkalama sonrası katının metal çözeltilerinden ayrılması santrifüj cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

**BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı:** Saf silika jel ve modifiye edilmiş silika jel yüzeylerinin BET yüzey alanı ölçümleri, Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.3 Kullanılan Yöntemler

#### Sentez

Silanlı-imin bileşikleri, aldehit ve amin bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir. Kondenzasyon reaksiyonunda amin bileşiğinin azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronlar aldehit bileşiklerindeki karbonil grubunun kısmi pozitif  $\pi^*$  orbitallerine etki eder ve dipolar bir ürün oluşur. Dipolar ara üründen bir proton ayrılması ile aminoalkol elde edilir. Aminoalkolün ortamdaki protonu alması ile hidroksil grubu kolay ayrılan su molekülüne dönüşür. Ayrılan suyun oluşan iminyum iyonundan protonu almasıyla imin bileşiği elde edilir. Elde edilen imin bileşiğinin yapı analizi IR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir ve karakterize  $-C=N-$  bağı gözlemlenmiştir.

#### Modifikasyon

İnert bir yüzeye sahip olan maddelerin seçimliliğini arttırmak ve istenilen özellikte bir yüzey elde edebilmek için modifikasyon işlemi uygulanmaktadır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yolla gerçekleşen bu işlem ile yüzeyin uygulama alanı arttırılır. Fiziksel uygulamalar ile adsorban silika yüzeyinin siloksan silanol derişimi değiştirilerek ya da kimyasal uygulamalar ile silika yüzeyinin yapısı değiştirilerek modifikasyon işlemi gerçekleştirilir. Modifikasyon işlemi sonucunda katı destek yüzeyi hareketsizlik, sağlamlık ve suda çözünmeme gibi özelliklere sahip olur. Kimyasal modifikasyon gerçekleştirilen bu çalışmada yeni silika jel yüzeyinin yapı analizi IR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye silika jelin IR spektrumundaki pikler gözlenip yorumlanmıştır.

## **IR Spektroskopisi**

IR spektroskopisi organik, inorganik ve biyolojik çok sayıda bileşimin yapı analizinin yapılmasını sağlayan basit ve hızlı bir yöntemdir. IR ışınlarının soğurulması sonucu bağlarda meydana gelen gerilme ve eğilme titreşimleri ile yapıda bulunan fonksiyonel gruplar belirlenir. Bu çalışmada da gerçekleştirilen reaksiyonlar ile elde edilen silanlı-imin bileşiklerinin ve modifiye silika jel yüzeylerinin içermiş olduğu fonksiyonel grupların IR spektrumundaki pikleri yorumlanarak yapı analizleri doğrulanmıştır.

## **Adsorpsiyon**

Bir fazdaki iyon ve moleküllerin diğer bir faz yüzeyinde yoğunlaşması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Silanlı-imin bileşiği ile modifiye edilen silika jel yüzeyinin metal iyonlarını adsorplama özelliği incelenmiştir. İşlem adsorban ve çözeltilerin inkübatörde mekanik olarak çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası metal çözeltilerinde kalan iyon derişimleri ICP-OES cihazı ile belirlenerek ilgili grafikler oluşturulup yorumlanmıştır.

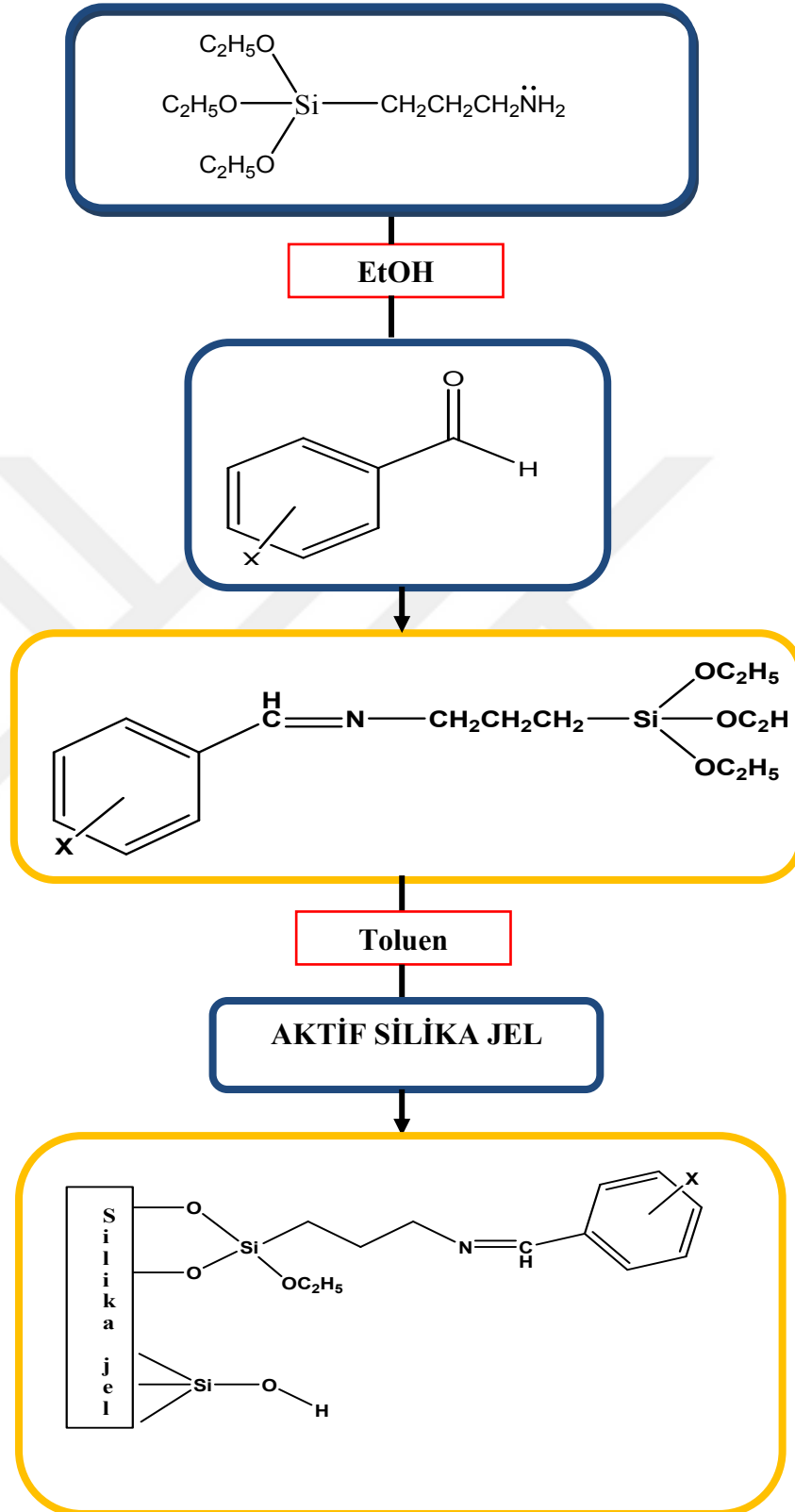
## **ICP-OES**

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi eser elementlerin analizi ve miktar ölçümü için tasarlanmış güçlü bir tekniktir. Numune olarak sıvı ve gazların doğrudan ölçümü mümkün iken katı numuneler için ekstraksiyon veya parçalama işlemi gerekmektedir. Miktar tayini yapılacak numune yaklaşık 7000 K sıcaklıktaki plazma alevine gönderilir, ani buharlaşma ile moleküllerin hareket etmesi sağlanır, moleküler bağlar kırılır ve atomlar iyonlaştırılarak ışık geçirgenliğine göre dalga boylarına ayrıştırılır. Elementin spektral şiddeti fotoelektrik üniteler tarafından absorplanır, elektrik sinyallerine dönüştürülür ve ışın ayırma sistemi ile bölünmesinden sonra kaydedilir. Elementel konsantrasyon ile spektral sinyal arasındaki orana karşılık gelen her bir değer için numune içindeki element oranları tespit edilir. ICP-OES cihazı ile çeşitli malzeme ve materyaller içindeki 70 element çok yüksek hassasiyetle eş zamanlı olarak tespit edilebilir. Üniversiteler, araştırma merkezleri ve benzeri laboratuvarlar ile çevre, petrol, kimya, metal, metalürji, maden, jeoloji, çimento, sağlık, tıp, biyoloji, gıda ve benzeri sektörlerin veya ilgili ürünlerinin eser miktardan yüksek konsantrasyon değerlerine kadar geniş bir aralıkta element analizi için kullanılır.

## **BET Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon oranını ve kapasitesini etkileyen adsorbentlerin yüzey özellikleri çok önemlidir. Yüzey alanının hesaplanması amacıyla kullanılan BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Bununla birlikte, standart izotermelerin kullanımı (benzersiz bir adsorbat-adsorbent sistemi için izoterm verilerinin normalize edilmiş formları) hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzey alanı tayini ile aktif karbonun BET yüzey alanının tayin edilmesiyle birlikte gözeneklerin boyutları ve hacimleri (makro, mezo, mikro), gözeneklerin çapı, iç ve dış yüzey alanları, Langmuir yüzey alanı, izoterm tipi ve gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir.

## 2.4 Deneysel Çalışmalar



Şekil 2.1 : Silika jel yüzeyine modifikasyonun genel akış şeması.

### 2.4.1 Silanlı İmin Bileşiklerinin Sentezi

Bu çalışmada, iki farklı silanlı-imin bileşiğinin sentezi uygun koşullar altında gerçekleştirildi ve yapıları IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Sentez aşamasında, 3-aminopropiltrioksisilan (3-APTS) ile sırasıyla 2-klorobenzaldehit ve 2-metoksibenzaldehit bileşiklerinin ayrı reaksiyonlarda kondenzasyonu etanol içerisinde yaklaşık uygun sıcaklıkta ve geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Çözgeni dönel buharlaştırıcıda uzaklaştırılan ürünün yapısı IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

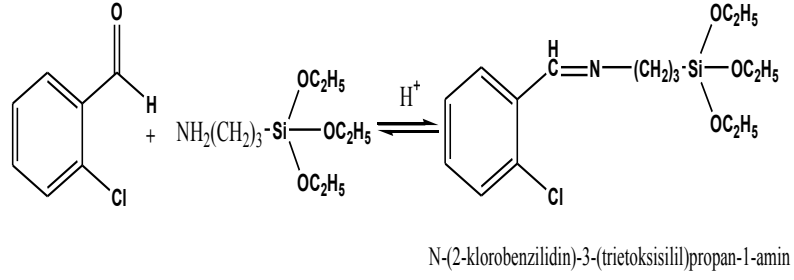


Şekil 2.2 : Silanlı imin bileşiğinin geri soğutucu altında sentezi.



Şekil 2.3 : Çözgenin dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırılması.

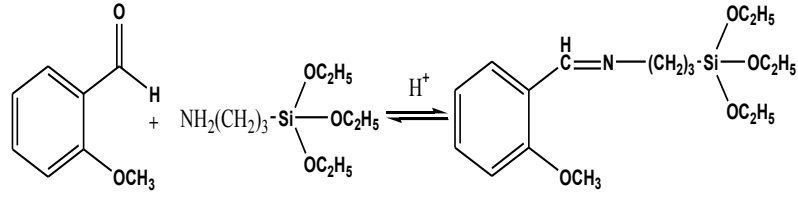
### 2.4.1.1 2-Klorobenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu(CII)



Şekil 2.4: 2-Klorobenzaldehit ve 3-APTS iminleşme reaksiyonu.

0.01 mol (1.12 ml) 2-klorobenzaldehit ve 0.01 mol 3-APTS (2.32 ml) bileşiklerinin Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu, 50 ml EtOH içerisinde CH<sub>3</sub>COOH katalizör eşliğinde ~70 °C gerisoğutucu altında 24 saat ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İmin bileşiklerinin yapısında bulunan -C=N- fonksiyonel grubunun elektromanyetik dalga spektrumunda ışığı absorpladığı dalga boyu bölgesinden dolayı reaksiyon rengi sarımsı bir renk almıştır. Çözücü evaporatör ile vakum altında ve düşük sıcaklıkta uzaklaştırılarak sentezlenen maddenin ve giriş maddelerinin FT-IR spektrumları alınarak yapı analizi gerçekleştirilmiştir, karşılaştırma yapılarak yorumlanmıştır.

#### 2.4.1.2 2-Metoksibenzaldehit ve 3-APTS İminleşme Reaksiyonu(MI)



N-(2-metoksibenzilidin)-3-(trietoksisilil)propan-1-amin

Şekil 2.5 : 2-Metoksibenzaldehit ve 3-APTS iminleşme reaksiyonu.

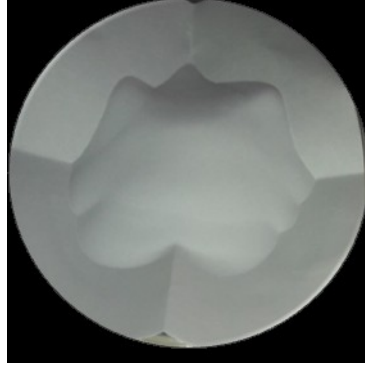
0.01 mol (1.21 ml) 2-metoksibenzaldehit ve 0.01 mol (2.32 ml) 3-APTS bileşiklerinin Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu, 50 ml EtOH içerisinde CH<sub>3</sub>COOH katalizör eşliğinde ~70 °C gerisoğutucu altında 24 saat ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İmin bileşiklerinin yapısında bulunan -C=N- fonksiyonel grubunun elektromanyetik dalga spektrumunda ışığı absorpladığı dalga boyu bölgesinden dolayı reaksiyon rengi sarımsı bir renk almıştır. Çözücü evaporatör ile vakum altında ve düşük sıcaklıkta uzaklaştırılarak sentezlenen maddenin ve giriş maddelerinin FT-IR spektrumları alınarak yapı analizi gerçekleştirilmiştir, karşılaştırma yapılarak yorum yapılmıştır .

#### 2.4.2 Silika Jel Yüzeyine Modifikasyon

Silika jel yüzeyine modifikasyon işleminde öncelikle yüzey safsızlıklarından arındırılmak için aktive edilmiştir. Bu işlem için 10 g silika jel 20 ml konsantre HCl içerisinde ve geri soğutucu altında ısıtılmıştır. HCl uzaklaştırmak ve yüzeyde nötralizasyonu sağlamak için saf su le yıkanmıştır ve 100 °C' de etüvde kurutulmuştur[92].

Aktif silika jel yüzeyine ilk aşamada elde edilen iki farklı silanli-imin bileşiğinin modifikasyonu toluen içerisinde ve uygun sıcaklıkta geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Tamamlanan reaksiyonda elde edilen yeni silika jel yüzeyleri

toluen ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur[93]. Modifiye silika jel yüzeyleri IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

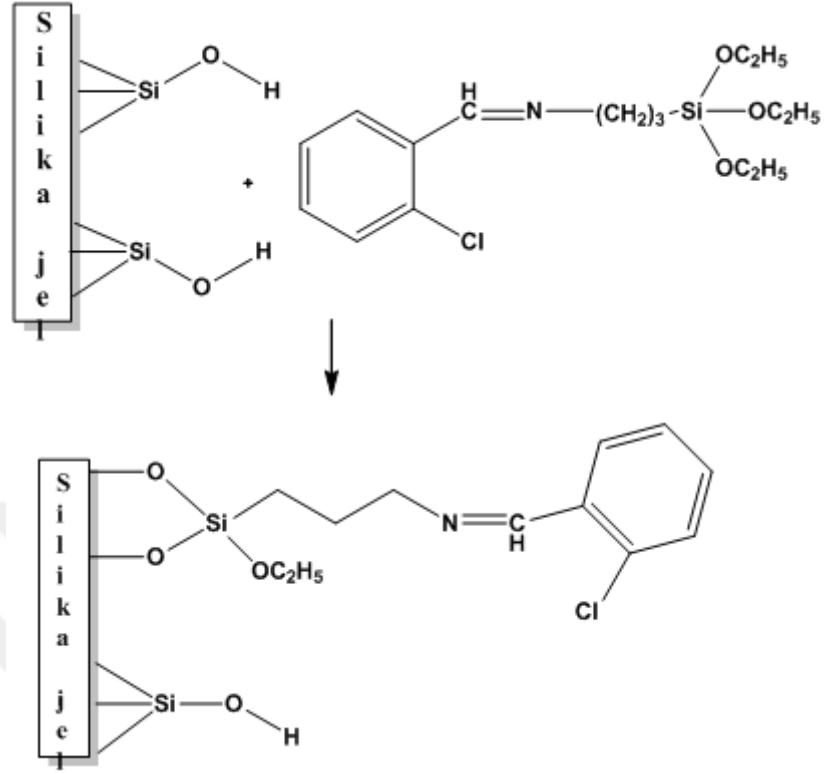


Şekil 2.6 : Aktive edilmiş silika jel görünümü.



Şekil 2.7 : Modifiye edilmiş silika jel görünümü.

### 2.4.2.1 CII Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu(SG-CII)

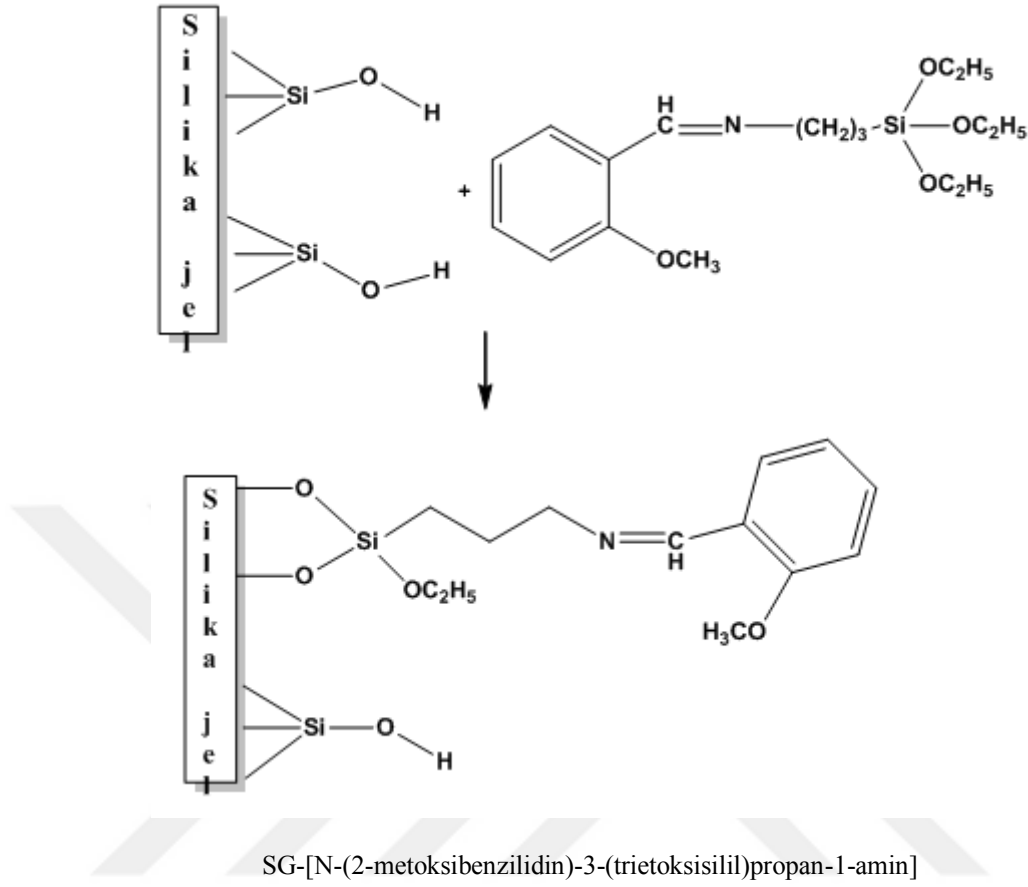


SG-[N-(2-klorobenzilidin)-3-(trietoksisilil)propan-1-amin]

Şekil 2.8: CII bileşiğinin silika jel yüzeyine modifikasyonu.

Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen 2.5 ml CII bileşiği ile aktive edilmiş 5 g aktif silika jel yüzeyi 50 ml toluen içerisinde yaklaşık 100 °C' de 24 saat boyunca modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon soğutulmuş ve sonrasında 30x2 ml toluen ile modifiye edilen yüzey yıkanmıştır. 100 °C' de etüvde kurutulan yeni silika jel yüzeyinin ve modifiye edilmeyen silika jel yüzeyinin yapı analizleri FT-IR spektrumu ile gerçekleştirilmiştir.

#### 2.4.2.2 MI Bileşiğinin Silika Jel Yüzeyine Modifikasyonu(SG-MI)



Şekil 2.9: MI bileşiğinin silika jel yüzeyine modifikasyonu.

Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen 2.5 ml MI bileşiği ile aktive edilmiş 5 g aktif silika jel yüzeyi 50 ml toluen içerisinde yaklaşık 100 °C' de 24 saat boyunca modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon soğutulmuş ve sonrasında 30x2 ml toluen ile modifiye yüzey yıkanmıştır. 100 °C' de etüvde kurutulan yeni silika jel yüzeyinin ve modifiye edilmeyen silika jel yüzeyinin yapı analizleri FT-IR spektrumu ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Modifiye edilen yeni silika jel yüzeylerinin koordinasyon özelliklerinden yararlanarak Cd(II), Co(II ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının 50 mL sulu çözeltileri 0,1 g silika jel, SG-CII ve SG-MI adsorbentleri ile mekanik olarak inkübatörde 24 saat çalkalanmıştır. Adsorpsiyon denemeleri farklı derişim, pH ve sıcaklıklarda yapılmıştır. Cd(II), Co(II ve Cu(II) olmak üzere 3 farklı metal çözeltilisinin içermiş olduğu başlangıç iyon derişimleri, 1000 ppm'lik stok çözeltiden seyreltilerek, 1-100 ppm aralığında farklı derişimlerde hazırlanmıştır. Derişim etkisi, sıcaklık sabit tutularak farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. pH etkisinin incelendiği denemelerde çözeltilerin pH değerleri, her ölçüm öncesi kalibre edilen, pH-metre kullanılarak 0.1 M NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Son parametre olarak sıcaklık denemelerinde ise yine 1-100 ppm aralığındaki çözeltilerin 30, 40 ve 50 °C'deki adsorplanma değişimleri incelenmiştir. 24 saat gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonrasında çözelti ve adsorban 5000 rpm' de 15 dk santrifüj edilerek kalan metal iyonu çözeltileri uygun derişimlere seyreltilmiş ve derişimleri ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Her ölçüm öncesi uygun derişimlerde hazırlanan metal çözeltileri ile cihazın kalibrasyonu sağlanarak grafik oluşturulmuştur. Adsorplanan metal iyonlarının derişimleri önceki ve sonraki çözelti derişimlerinden hesaplanarak ilgili grafikler çizilmiştir.

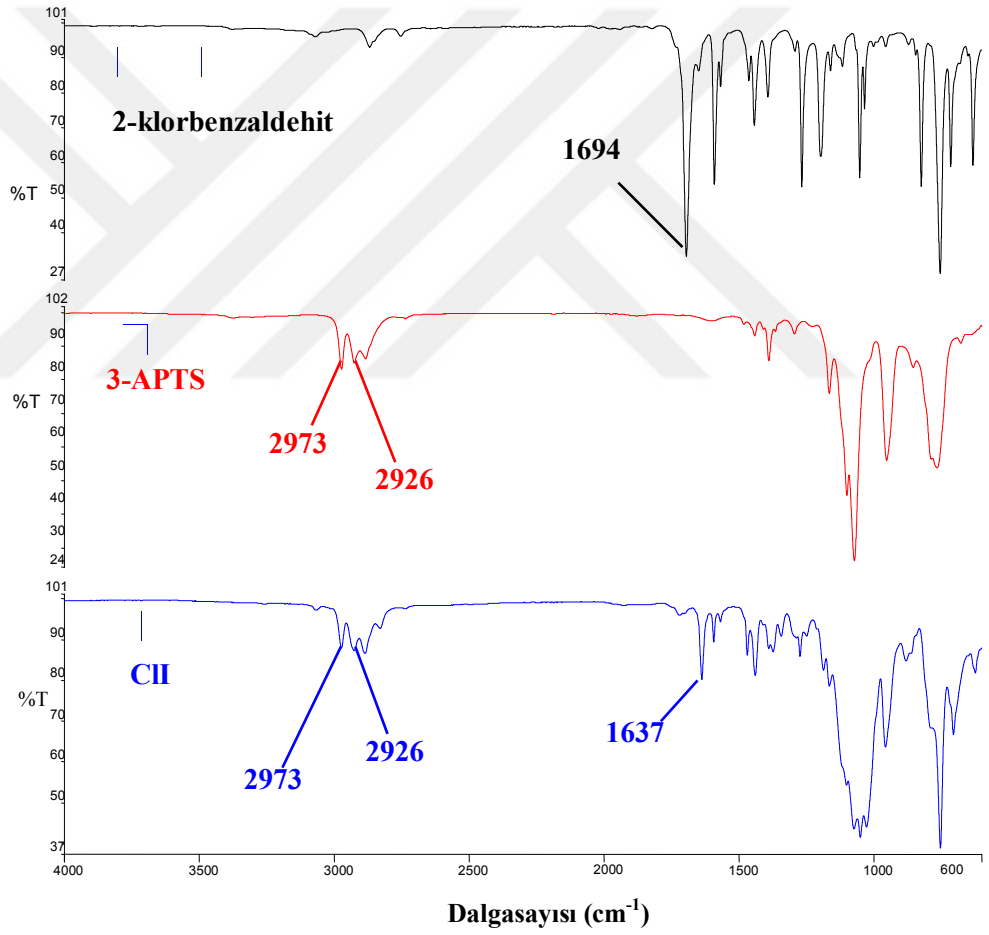


Şekil 2.10 : Mekanik inkübatör.

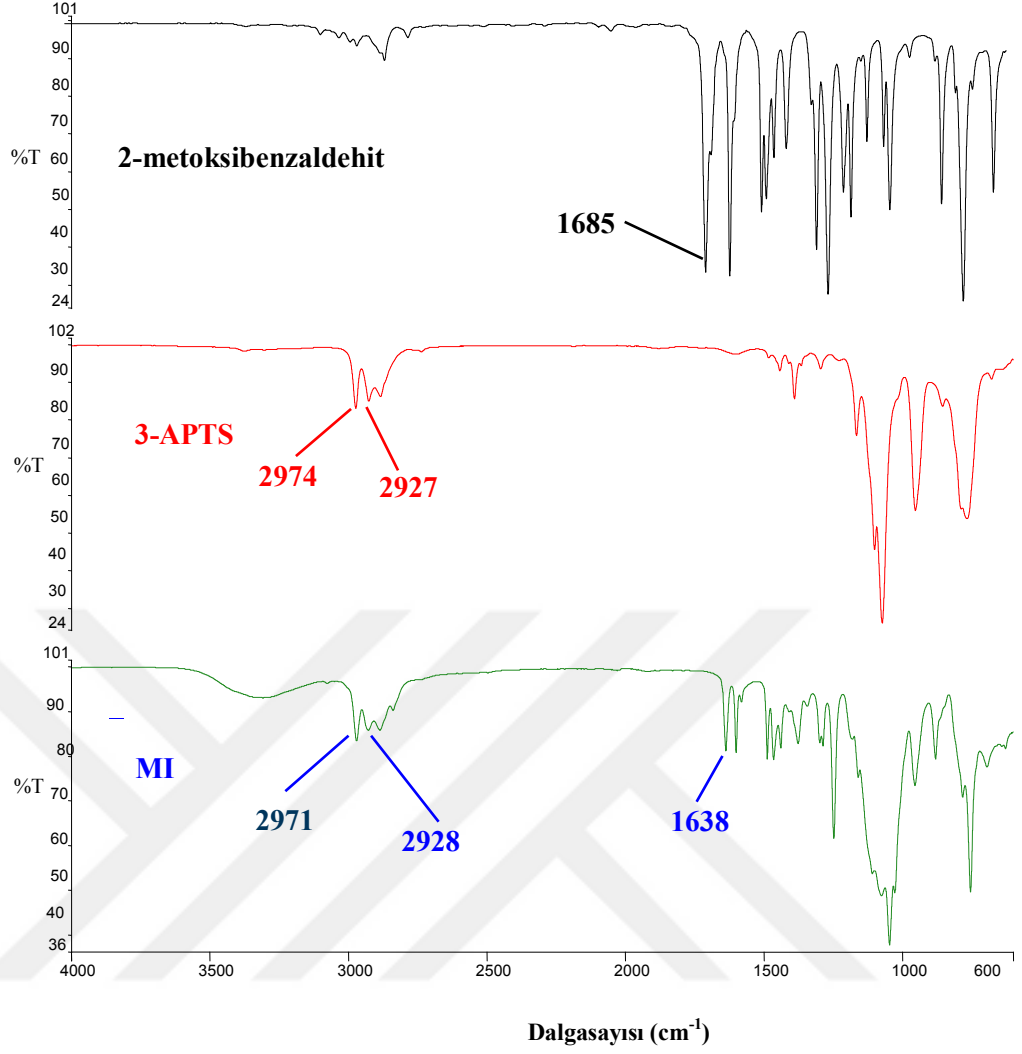
### 3. BULGULAR

#### 3.1 Silanlı İmin Bileşiklerinin Karakterizasyonu

3-APTS ile 2-klorobenzaldehyt ve 2-metoksibenzaldehydin reaksiyonu ile elde edilen silanlı-imin bileşiklerinin karakterizasyonu FT-IR ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen silanlı imin bileşiklerinin (CII ve MI) fonksiyonel grubu olan  $-C=N-$  bağına ait gerilme titreşimleri  $1637-1638\text{cm}^{-1}$  de izlenmiştir.



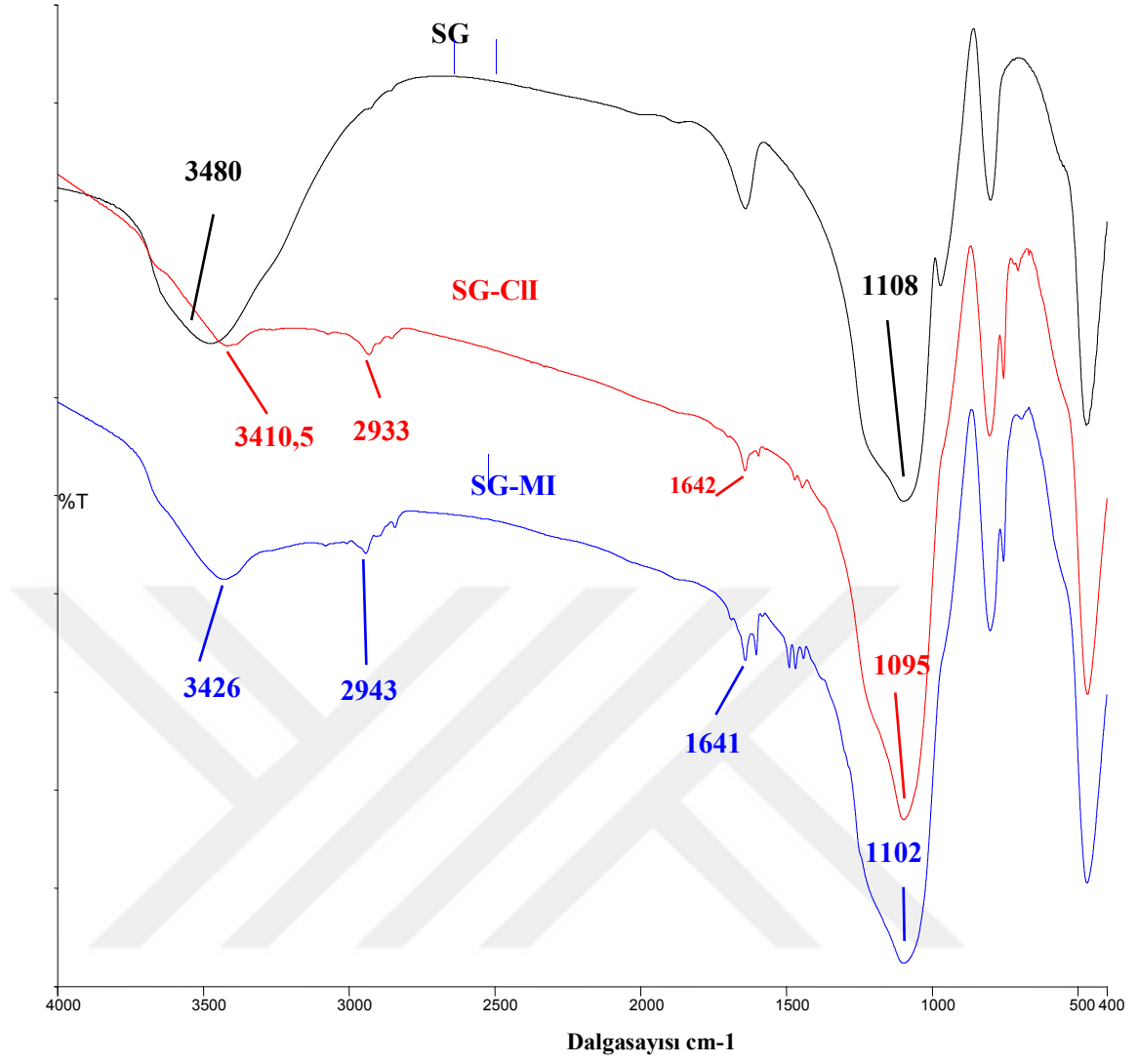
Şekil 3.1 : 2-klorobenzaldehyt, 3-APTS ve silanlı-imin(CII) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.



**Şekil 3.2 :** 2-metoksibenzaldehit, 3-APTS ve silanlı-imin(MI) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

### 3.2 Silika Jel ve Modifiye Silika Jel Yüzeylerinin Karakterizasyonu

İlk aşamada sentezlenen (CII) ve (MI) silanlı imin bileşiklerinin aktive edilmiş silika jel yüzeyine modifikasyonu sonucu elde edilen yeni silika jel yüzeylerinin (SG-CII ve SG-MI) ve modifiye edilmemiş silika jel yüzeylerinin yapı analizleri FT-IR ile gerçekleştirilmiştir. Silanlı imin bileşiği modifiye edilmiş silika jel yüzeyinin yapı analizinde -C=N- bağına ait gerilme titreşimleri  $1641-1642\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



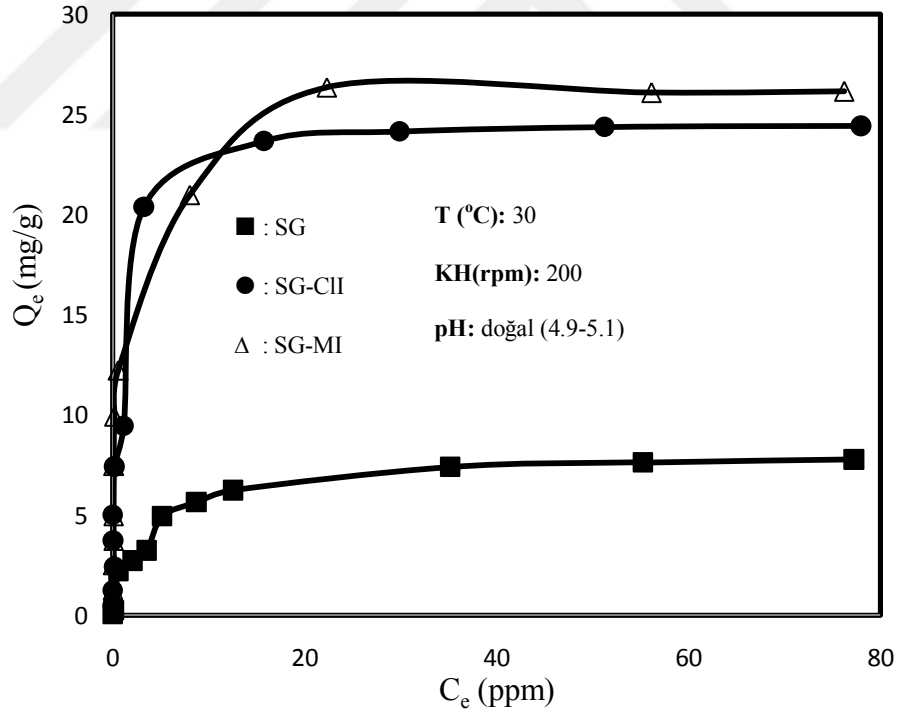
**Şekil 3.3 :** SG ve modifikasyon sonucu elde edilen SG-MI ve SG-CII yüzeylerine ait FT-IR spektrumları.

### 3.3 Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

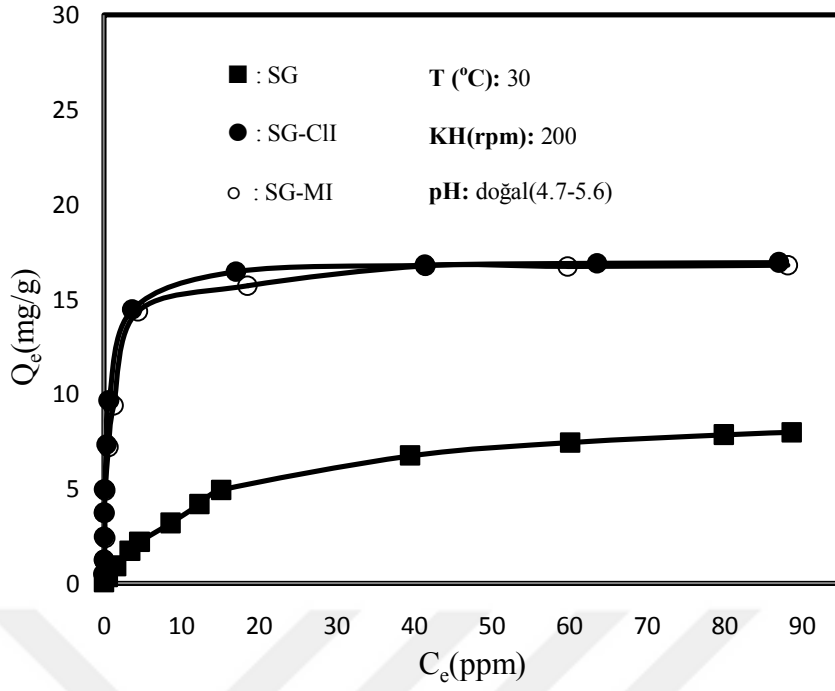
Modifiye edilmemiş saf SG yüzeyi ile SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri farklı derişim, sıcaklık ve pH değerlerinde incelenmiştir.

#### 3.3.1 Derişim Etkisi

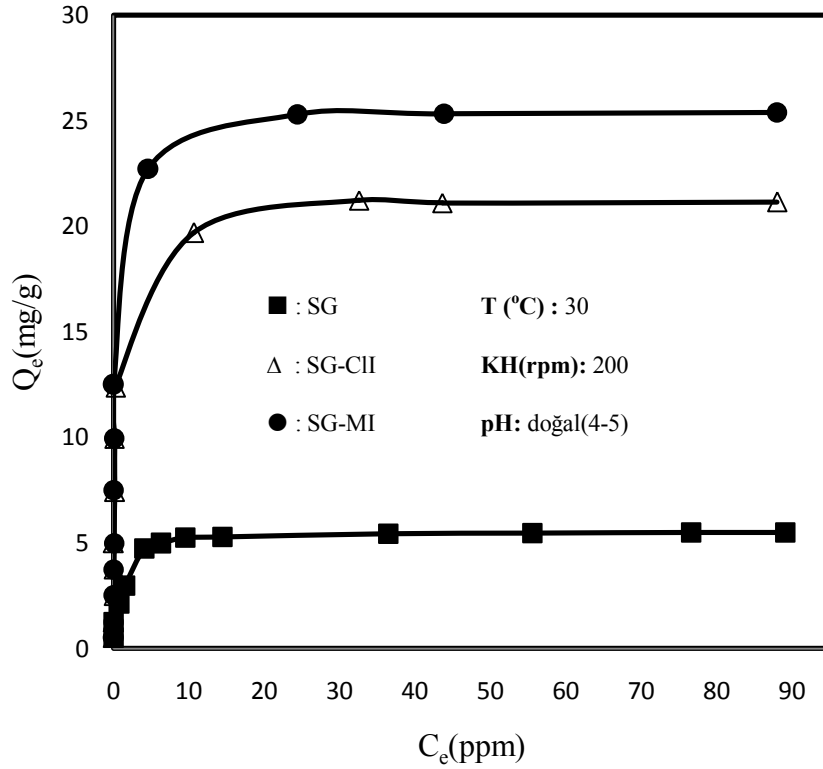
Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının 1 ile 100 ppm aralığında farklı derişimlerde ayarlanan çözeltilerinin adsorpsiyon çalışmaları SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde, 30 °C, doğal pH ve 200 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3' te verilmiştir. Artan derişim ve modifiye edilmiş silika jel yüzeyi ile adsorpsiyon kapasitesinin de artmış olduğu Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6' da verilen grafiklerde görülmüştür.



Şekil 3.4 : SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Cd(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.5: SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Co(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.6: SG, SG-MI ve SG-CII yüzeylerinde farklı derişimlerde Cu(II) adsorpsiyonu.

**Tablo 3.1:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG						
Metaller	pH	t (°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9-5.1)	30	1.0	0.047	0.172	95,30
			2.5	0.138	0.484	94,48
			5.0	0.817	2.091	83,66
			7.5	1.362	3.069	81,84
			10.0	1.875	4.062	81,25
			15.0	5.060	4.970	66,27
			20.0	8.115	5.942	59,43
			25.0	12.110	6.445	51,56
			50.0	28.280	6.924	43,44
			75.0	48.100	7.158	35,87
			100.0	67.225	7.196	32,78
Co(II)	doğal (4.7-5.6)	30	1.0	0.071	0.043	92,90
			2.5	0.529	0.312	78,84
			5.0	1.658	0.914	66,84
			7.5	3.396	1.698	54,72
			10.0	4.645	2.177	53,55
			15.0	8.650	3.175	42,33
			20.0	12.375	4.179	38,13
			25.0	15.140	4.930	39,44
			50.0	39.500	6.733	21,00
			75.0	60.150	7.425	19,80
			100.0	79.975	7.840	20,03
Cu(II)	doğal (4-5)	30	1.0	0.015	0.492	98,50
			2.5	0.057	1.221	97,72
			5.0	0.755	2.122	84,90
			7.5	1.570	2.965	79,07
			10.0	4.090	4.727	59,10
			15.0	6.315	4.981	57,90
			20.0	9.520	5.240	52,40
			25.0	14.460	5.270	42,16
			50.0	36.450	5.424	27,10
			75.0	55.550	5.459	25,93
			100.0	76.625	5.478	23,38

**Tablo 3.2:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

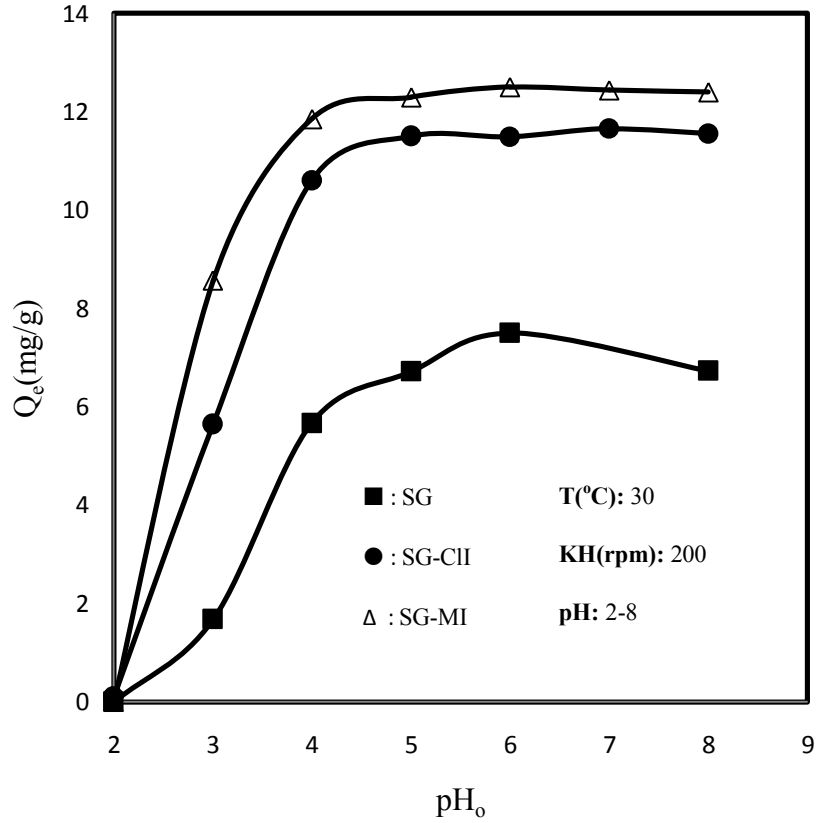
Adsorbent: SG-CII						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9- 5.1)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.035	1.232	98,60
			5.0	0.180	2.410	96,40
			7.5	0.048	3.726	99,36
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.185	7.407	98,77
			20.0	1.125	9.437	94,38
			25.0	3.250	20.373	87,00
			50.0	15.790	23.659	68,42
			75.0	29.925	24.135	60,10
			100.0	51.250	24.375	48,75
Co(II)	doğal (4.7- 5.6)	30	1.0	0.065	0.467	93,50
			2.5	0.040	1.230	98,40
			5.0	0.074	2.463	98,52
			7.5	0.046	3.727	99,39
			10.0	0.105	4.947	98,95
			15.0	0.375	7.312	97,50
			20.0	0.680	9.660	96,60
			25.0	3.710	14.452	85,16
			50.0	17.090	16.455	65,82
			75.0	41.400	16.800	44,80
			100.0	63.650	16.887	36,35
Cu(II)	doğal (4-5)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.000	1.250	100,00
			5.0	0.019	2.490	99,62
			7.5	0.020	3.740	99,73
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.170	7.415	98,87
			20.0	0.120	9.940	99,40
			25.0	0.260	12.370	98,96
			50.0	10.620	19.690	78,76
			75.0	32.550	21.225	56,60
			100.0	43.625	21.107	56,38

**Tablo 3.3:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı derişimlerde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

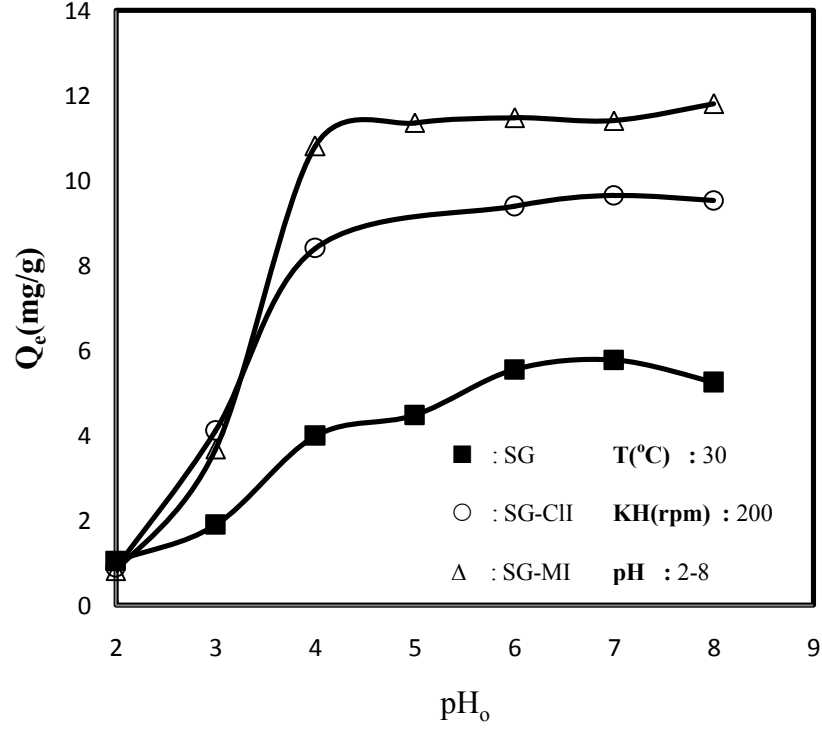
Adsorbent: SG-MI						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9- 5.1)	30	1.0	0.010	0.495	99,00
			2.5	0.010	1.245	99,60
			5.0	0.019	2.490	99,62
			7.5	0.082	3.709	98,91
			10.0	0.100	4.950	99,00
			15.0	0.110	7.445	99,27
			20.0	0.170	9.915	99,15
			25.0	0.580	12.210	97,68
			50.0	8.030	20.985	83,94
			75.0	22.300	26.350	70,27
			100.0	56.150	26.081	43,85
Co(II)	doğal (4.7- 5.6)	30	1.0	0.013	0.493	98,70
			2.5	0.062	1.219	97,52
			5.0	0.218	2.391	95,64
			7.5	0.094	3.703	98,75
			10.0	0.195	4.902	98,05
			15.0	0.630	7.185	95,80
			20.0	1.250	9.375	93,75
			25.0	4.420	14.346	82,32
			50.0	18.580	15.710	62,84
			75.0	41.475	16.762	44,70
			100.0	59.800	16.725	40,20
Cu(II)	doğal (4-5)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.021	1.239	99,16
			5.0	0.010	2.495	99,80
			7.5	0.034	3.733	99,55
			10.0	0.090	4.955	99,10
			15.0	0.055	7.472	99,63
			20.0	0.135	9.932	99,33
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	4.580	22.710	90,84
			75.0	24.400	25.300	67,47
			100.0	43.875	25.323	56,13

### 3.3.2 pH Etkisi

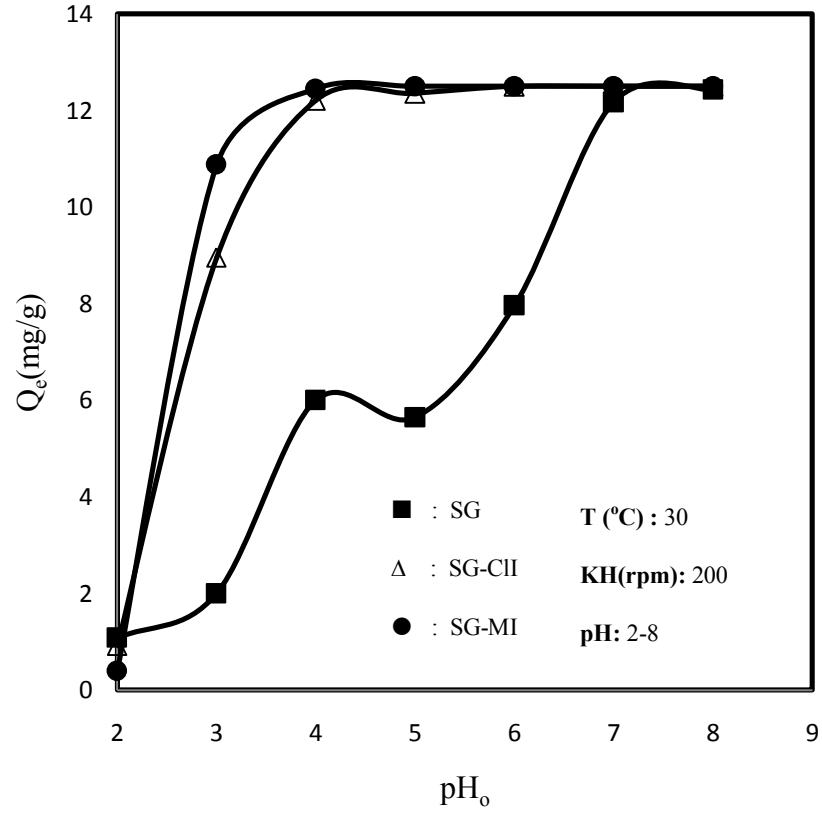
Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının pH 2 ile 8 aralığında farklı pH'larda adsorpsiyon çalışmaları 30 °C ve 200 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre oluşturulan Tablo 3.4, 3.5 ve 3.6' da ve Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9' daki grafiklere göre artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 3.7: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı pH değerlerinde Cd(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.8: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerine farklı pH değerlerinde Co(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.9: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerine farklı pH değerlerinde Cu(II) adsorpsiyonu.

**Tablo 3.4:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG						
Metaller	C <sub>o</sub> (ppm)	t(°C)	pH	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	25	30	2	25.000	0.000	0,00
			3	21.640	1.680	13,44
			4	13.660	5.670	45,36
			5	11.570	6.710	53,72
			6	10.000	7.500	60,00
			7	5.890	9.550	76,44
			8	11.540	6.730	53,84
Co(II)	25	30	2	22.920	1.040	8,32
			3	21.210	1.895	15,16
			4	17.020	3.990	31,92
			5	16.040	4.480	35,84
			6	13.910	5.545	44,36
			7	13.450	5.775	46,20
			8	14.500	5.250	42,00
Cu(II)	25	30	2	22.830	1.085	8,68
			3	20.990	2.005	16,04
			4	12.990	6.005	48,04
			5	13.700	5.650	45,20
			6	9.070	7.965	63,72
			7	0.650	12.175	97,40
			8	0.140	12.430	99,44

**Tablo 3.5:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

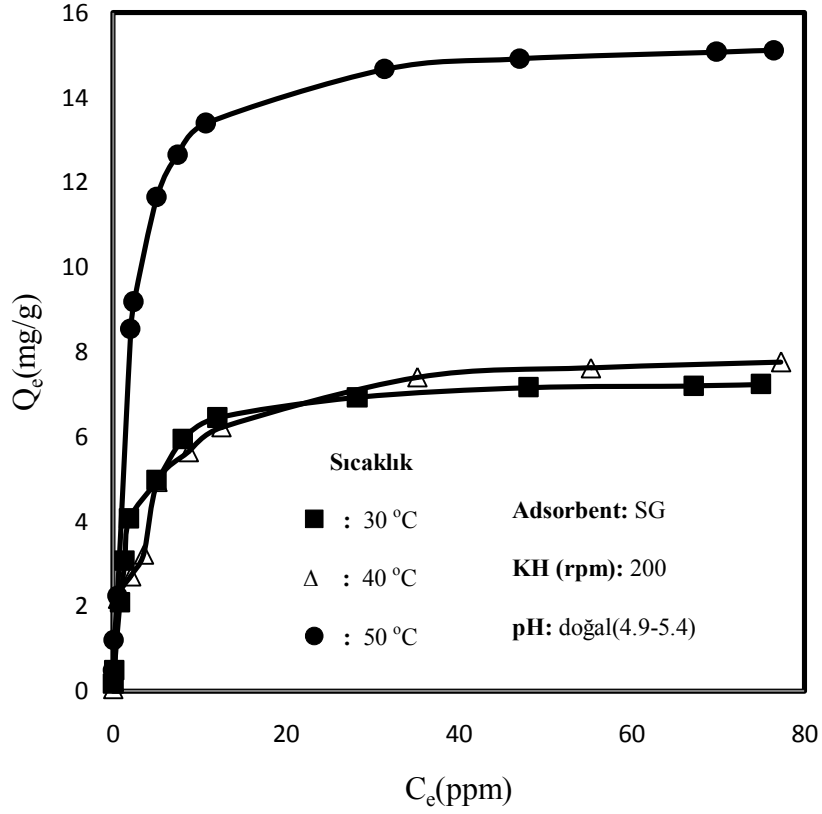
Adsorbent: SG-CII						
Metaller	C <sub>o</sub> (ppm)	t(°C)	pH	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	25	30	2	24.790	0.105	0,84
			3	13.710	5.645	45,16
			4	3.800	10.600	84,80
			5	1.990	11.505	92,04
			6	2.020	11.490	91,92
			7	1.069	11.655	93,24
			8	1.890	11.555	92,44
Co(II)	25	30	2	23.210	0.895	7,16
			3	16.780	4.110	32,88
			4	8.190	8.405	67,24
			5	9.320	7.840	62,72
			6	6.210	9.395	75,16
			7	5.710	9.645	77,16
			8	5.950	9.525	76,20
Cu(II)	25	30	2	23.160	0.920	7,36
			3	7.090	8.955	71,64
			4	0.580	12.210	97,68
			5	0.290	12.355	98,84
			6	0.000	12.500	100,00
			7	0.000	12.500	100,00
			8	0.000	12.500	100,00

**Tablo 3.6:** Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı pH değerlerinde adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

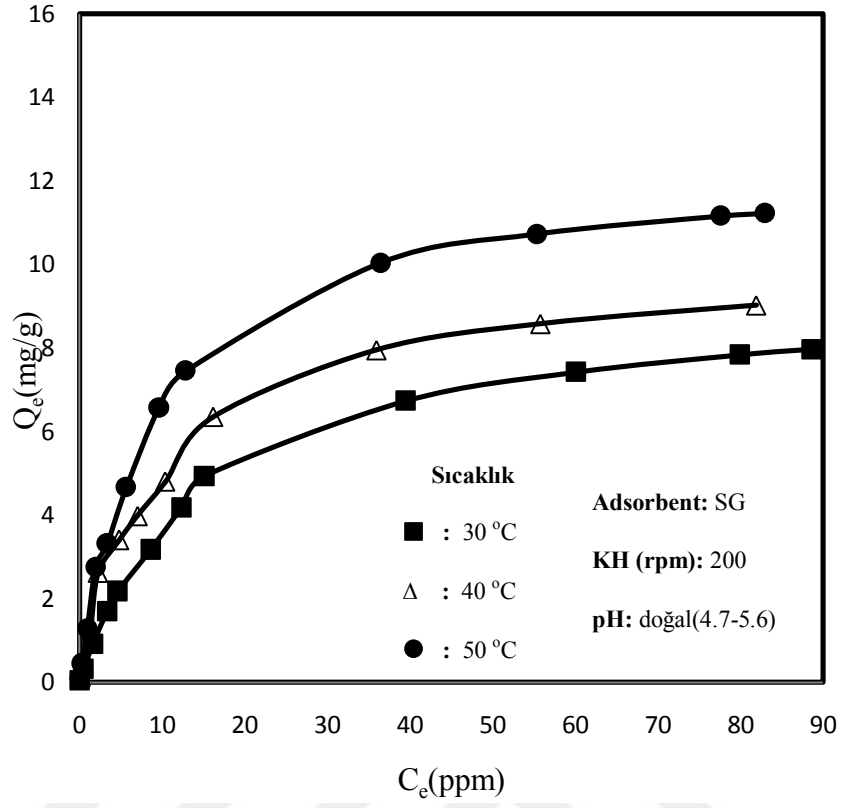
Adsorbent: SG-MI						
Metaller	C <sub>o</sub> (ppm)	t(°C)	pH	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	25	30	2	25.000	0.000	0,00
			3	7.870	8.565	68,52
			4	1.300	11.850	94,80
			5	0.410	12.295	98,36
			6	0.000	12.500	100,00
			7	0.130	12.435	99,48
			8	0.200	12.400	99,20
Co(II)	25	30	2	23.370	0.815	6,52
			3	17.650	3.675	29,40
			4	3.380	10.810	86,48
			5	2.290	11.355	90,84
			6	2.050	11.475	91,80
			7	2.180	11.410	91,28
			8	1.390	11.805	94,44
Cu(II)	25	30	2	24.200	0.400	3,20
			3	3.240	10.880	87,04
			4	0.100	12.450	99,60
			5	0.000	12.500	100,00
			6	0.000	12.500	100,00
			7	0.000	12.500	100,00
			8	0.000	12.500	100,00

### 3.3.3 Sıcaklık Etkisi

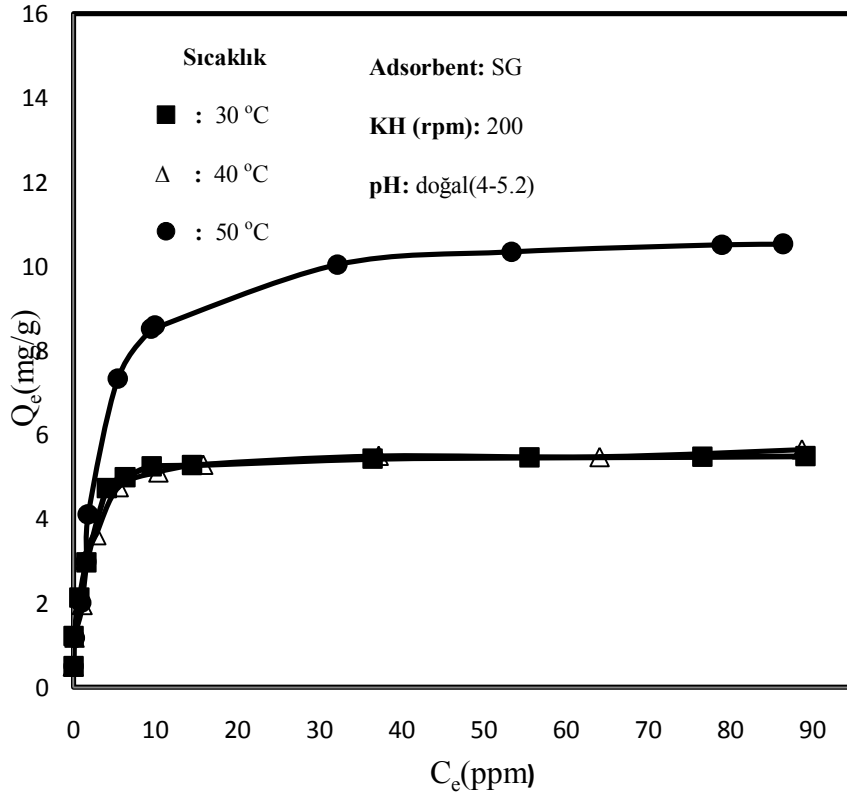
Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının SG, SG-ClI ve SG-MI yüzeylerinde 30, 40 ve 50 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon çalışmaları 200 rpm' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre oluşturulan tablo ve grafiklere göre artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



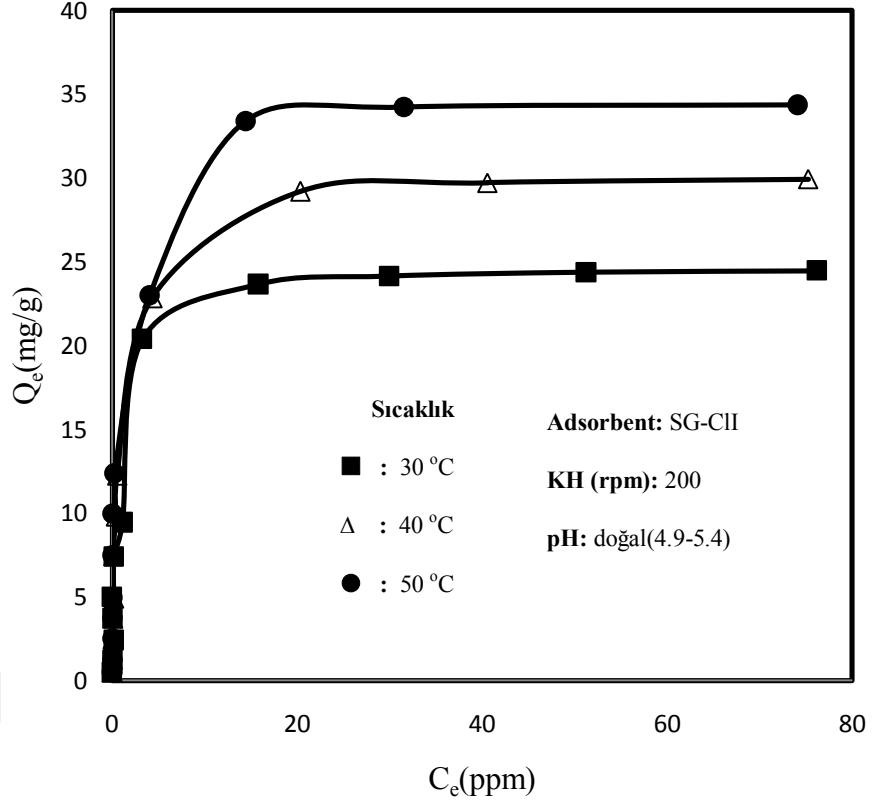
Şekil 3.10: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu.



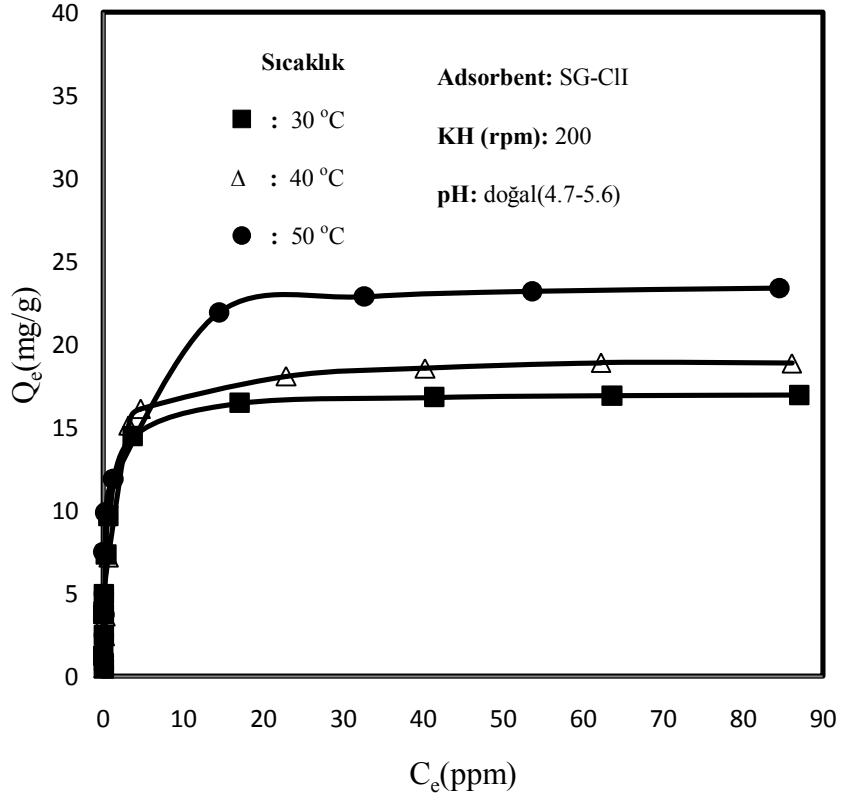
Şekil 3.11: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu.



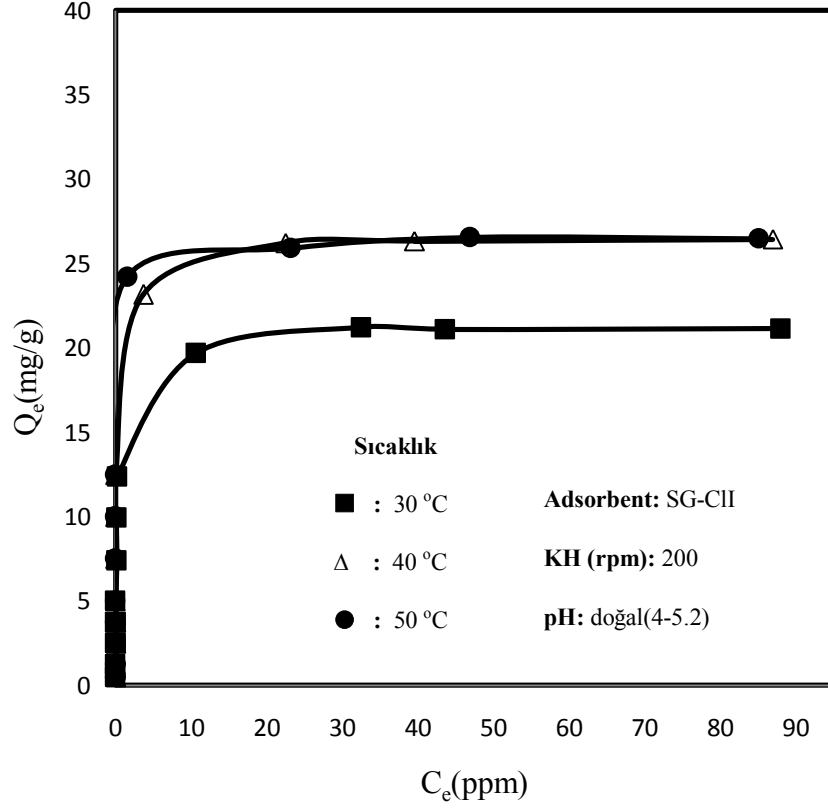
Şekil 3.12: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu.



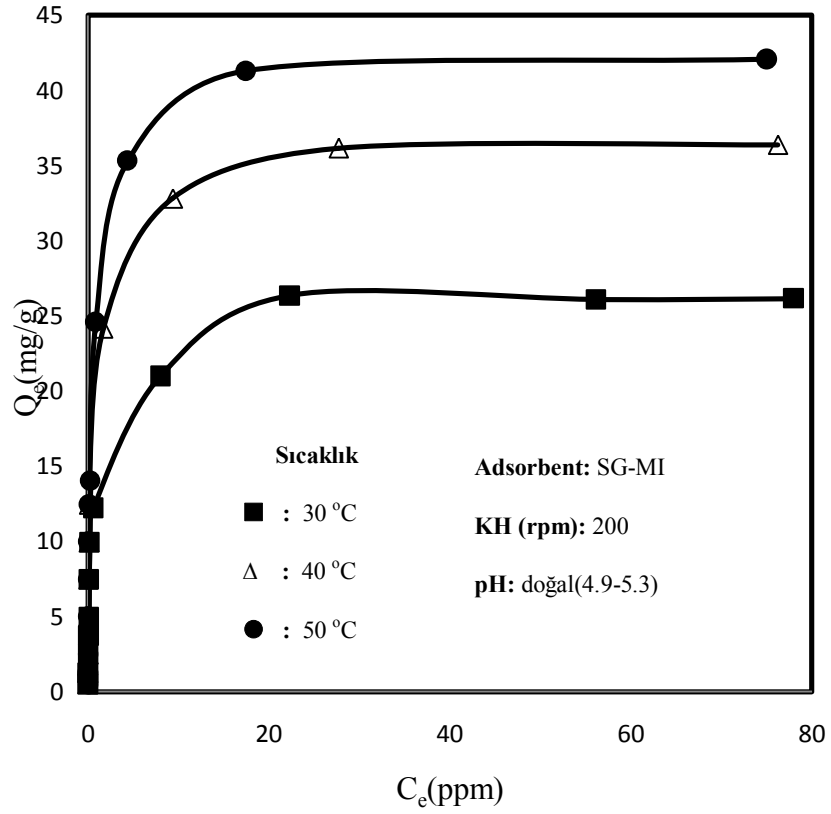
Şekil 3.13: SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu.



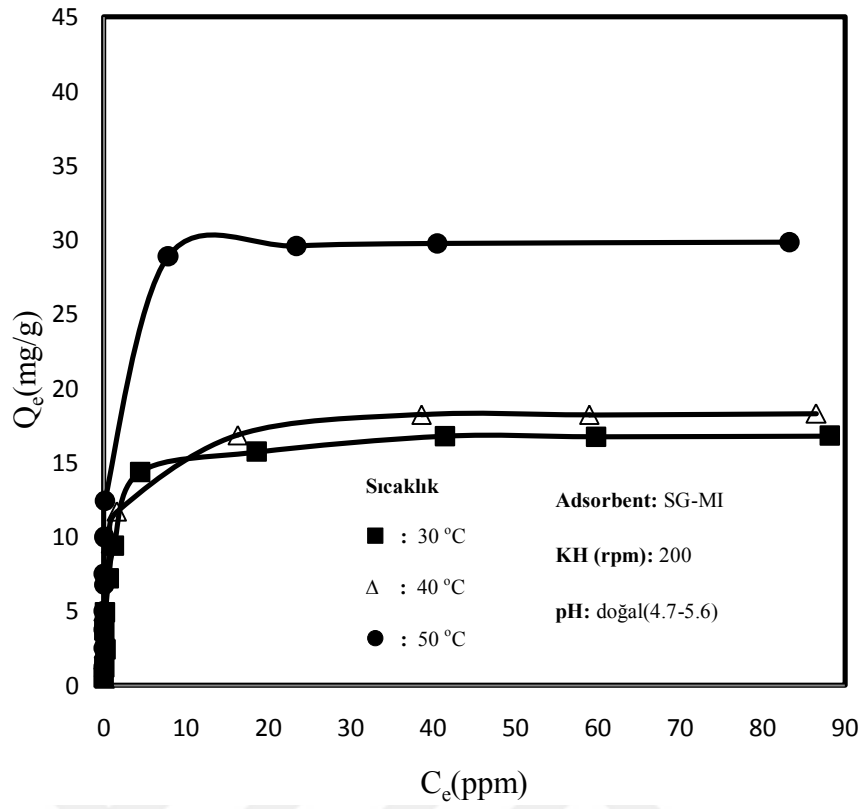
Şekil 3.14: SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu.



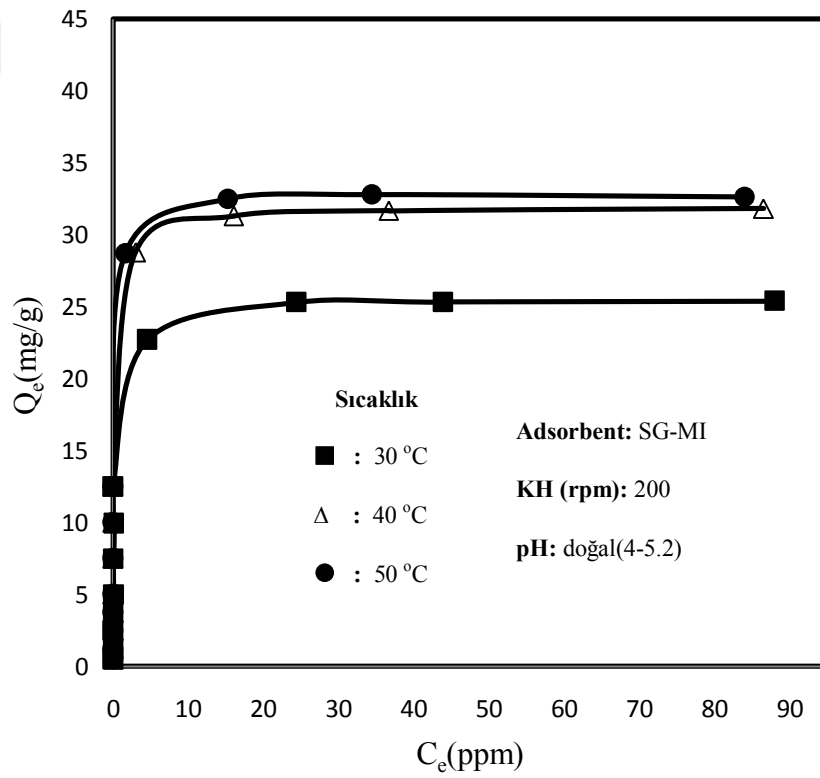
Şekil 3.15: SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.16: SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.17: SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonu.



Şekil 3.18: SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu.

**Tablo 3.7:** Cd(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9- 5.1)	30	1.0	0.047	0.172	95,30
			2.5	0.138	0.484	94,48
			5.0	0.817	2.091	83,66
			7.5	1.362	3.069	81,84
			10.0	1.875	4.062	81,25
			15.0	5.060	4.970	66,27
			20.0	8.115	5.942	59,43
			25.0	12.110	6.445	51,56
			50.0	28.280	6.924	43,44
			75.0	48.100	7.158	35,87
			100.0	67.225	7.196	32,78
Cd(II)	doğal (5.0- 5.4)	40	1.0	0.020	0.044	98,00
			2.5	0.110	0.236	95,60
			5.0	0.638	2.181	87,24
			7.5	2.078	2.711	72,29
			10.0	3.550	3.225	64,50
			15.0	5.130	4.935	65,80
			20.0	8.725	5.637	56,38
			25.0	12.550	6.225	49,80
			50.0	35.200	7.400	29,60
			75.0	55.300	7.622	26,27
			100.0	77.275	7.760	22,73
Cd(II)	doğal (4.9- 5.3)	50	1.0	0.020	0.490	98,00
			2.5	0.105	1.197	95,80
			5.0	0.522	2.239	89,56
			7.5	2.032	8.535	72,91
			10.0	2.410	9.178	75,90
			15.0	5.065	11.654	66,23
			20.0	7.465	12.649	62,68
			25.0	10.780	13.392	56,88
			50.0	31.420	14.665	37,16
			75.0	47.050	14.912	37,27
			100.0	69.850	15.075	30,15

**Tablo 3.8:** Co(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Co(II)	doğal (4.7- 5.6)	30	1.0	0.071	0.043	92,90
			2.5	0.529	0.312	78,84
			5.0	1.658	0.914	66,84
			7.5	3.396	1.698	54,72
			10.0	4.645	2.177	53,55
			15.0	8.650	3.175	42,33
			20.0	12.375	4.179	38,13
			25.0	15.140	4.930	39,44
			50.0	39.500	6.733	21,00
			75.0	60.150	7.425	19,80
			100.0	79.975	7.840	20,03
Co(II)	doğal (5.1- 5.3)	40	1.0	0.128	0.135	87,20
			2.5	0.362	0.373	85,52
			5.0	1.373	1.283	72,54
			7.5	2.256	2.622	69,92
			10.0	4.810	3.405	51,90
			15.0	7.030	3.985	53,13
			20.0	10.395	4.802	48,03
			25.0	16.180	6.351	35,28
			50.0	35.940	7.952	28,12
			75.0	55.825	8.583	25,57
			100.0	81.950	9.025	18,05
Co(II)	doğal (5.0- 5.3)	50	1.0	0.066	0.095	93,40
			2.5	0.318	0.446	87,28
			5.0	0.984	1.283	80,32
			7.5	2.002	2.749	73,31
			10.0	3.365	3.317	66,35
			15.0	5.670	4.665	62,20
			20.0	9.640	6.574	51,80
			25.0	12.880	7.453	48,48
			50.0	36.500	10.037	27,00
			75.0	55.400	10.729	26,13
			100.0	77.675	11.162	22,33

**Tablo 3.9:** Cu(II) iyonlarının SG yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cu(II)	doğal (4.0- 5.0)	30	1.0	0.015	0.492	98,50
			2.5	0.057	1.221	97,72
			5.0	0.755	2.122	84,90
			7.5	1.570	2.965	79,07
			10.0	4.090	4.727	59,10
			15.0	6.315	4.982	57,90
			20.0	9.520	5.240	52,40
			25.0	14.460	5.270	42,16
			50.0	36.450	5.425	27,10
			75.0	55.550	5.459	25,93
			100.0	76.625	5.478	23,38
Cu(II)	doğal (4.9- 5.1)	40	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.124	1.188	95,04
			5.0	1.087	1.956	78,26
			7.5	1.436	3.032	80,85
			10.0	2.760	3.620	72,40
			15.0	5.490	4.755	63,40
			20.0	10.325	5.114	48,38
			25.0	15.790	5.292	36,84
			50.0	37.160	5.500	25,68
			75.0	64.050	5.475	14,60
			100.0	88.700	5.650	11,30
Cu(II)	doğal (5.0- 5.2)	50	1.0	0.011	0.494	98,90
			2.5	0.169	1.165	93,24
			5.0	0.986	2.007	80,28
			7.5	1.552	2.974	79,31
			10.0	1.790	4.105	82,10
			15.0	5.395	7.324	64,03
			20.0	9.920	8.597	50,40
			25.0	9.470	8.513	62,12
			50.0	32.130	10.035	35,74
			75.0	53.375	10.343	28,83
			100.0	78.975	10.512	21,03

**Tablo 3.10:** Cd(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-CII						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9- 5.1)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.035	1.232	98,60
			5.0	0.180	2.410	96,40
			7.5	0.048	3.726	99,36
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.185	7.407	98,77
			20.0	1.125	9.437	94,38
			25.0	3.250	20.373	87,00
			50.0	15.790	23.659	68,42
			75.0	29.925	24.135	60,10
			100.0	51.250	24.375	48,75
Cd(II)	doğal (5.0- 5.4)	40	1.0	0.010	0.495	99,00
			2.5	0.031	1.234	98,76
			5.0	0.036	2.482	99,28
			7.5	0.080	3.710	98,93
			10.0	0.170	4.915	98,30
			15.0	0.105	7.447	99,30
			20.0	0.380	9.810	98,10
			25.0	0.510	12.245	97,96
			50.0	4.330	22.835	91,34
			75.0	20.325	29.195	72,90
			100.0	40.575	29.712	59,43
Cd(II)	doğal (4.9- 5.3)	50	1.0	0.010	0.495	99,00
			2.5	0.014	1.243	99,44
			5.0	0.013	2.493	99,74
			7.5	0.046	3.727	99,39
			10.0	0.070	4.965	99,30
			15.0	0.065	7.467	99,57
			20.0	0.070	9.965	99,65
			25.0	0.250	12.375	99,00
			50.0	4.050	22.975	91,90
			75.0	14.425	33.384	80,77
			100.0	31.550	34.225	68,45

**Tablo 3.11:** Co(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-CII						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Co(II)	doğal (4.7- 5.6)	30	1.0	0.065	0.467	93,50
			2.5	0.040	1.230	98,40
			5.0	0.074	2.463	98,52
			7.5	0.046	3.727	99,39
			10.0	0.105	4.947	98,95
			15.0	0.375	7.312	97,50
			20.0	0.680	9.660	96,60
			25.0	3.710	14.452	85,16
			50.0	17.090	16.455	65,82
			75.0	41.400	16.800	44,80
			100.0	63.650	16.887	36,35
Co(II)	doğal (5.1- 5.3)	40	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.022	1.239	99,12
			5.0	0.151	2.424	96,98
			7.5	0.264	3.618	96,48
			10.0	0.050	4.975	99,50
			15.0	0.655	7.172	95,63
			20.0	3.140	15.125	84,30
			25.0	4.640	16.111	81,44
			50.0	22.880	18.077	54,24
			75.0	40.250	18.563	46,33
			100.0	62.225	18.887	37,78
Co(II)	doğal (5.0- 5.3)	50	1.0	0.078	0.461	92,20
			2.5	0.103	1.198	95,88
			5.0	0.103	2.448	97,94
			7.5	0.130	3.685	98,27
			10.0	0.075	4.962	99,25
			15.0	0.050	7.475	99,67
			20.0	0.295	9.852	98,53
			25.0	1.250	11.875	95,00
			50.0	14.510	21.901	70,98
			75.0	32.650	22.863	56,47
			100.0	53.650	23.175	46,35

**Tablo 3.12:** Cu(II) iyonlarının SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-CII						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cu(II)	doğal (4.0- 5.0)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.000	1.250	100,00
			5.0	0.019	2.490	99,62
			7.5	0.020	3.740	99,73
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.170	7.415	98,87
			20.0	0.120	9.940	99,40
			25.0	0.260	12.370	98,96
			50.0	10.620	19.690	78,76
			75.0	32.550	21.225	56,60
			100.0	43.625	21.107	56,38
Cu(II)	doğal (4.9- 5.1)	40	1.0	0.025	0.487	97,50
			2.5	0.021	1.239	99,16
			5.0	0.025	2.487	99,50
			7.5	0.024	3.738	99,68
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.000	7.500	100,00
			20.0	0.000	10.000	100,00
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	3.670	23.165	92,66
			75.0	22.550	26.225	69,93
			100.0	39.600	26.329	60,40
Cu(II)	doğal (5.0- 5.2)	50	1.0	0.010	0.495	99,00
			2.5	0.010	1.245	99,60
			5.0	0.030	2.485	99,40
			7.5	0.020	3.740	99,73
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.000	7.500	100,00
			20.0	0.000	10.000	100,00
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	1.570	24.215	96,86
			75.0	23.175	25.912	69,10
			100.0	46.900	26.550	53,10

**Tablo 3.13:** Cd(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-MI						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cd(II)	doğal (4.9- 5.1)	30	1.0	0.010	0.495	99,00
			2.5	0.010	1.245	99,60
			5.0	0.019	2.490	99,62
			7.5	0.082	3.709	98,91
			10.0	0.100	4.950	99,00
			15.0	0.110	7.445	99,27
			20.0	0.170	9.915	99,15
			25.0	0.580	12.210	97,68
			50.0	8.030	20.985	83,94
			75.0	22.300	26.350	70,27
			100.0	56.150	26.081	43,85
Cd(II)	doğal (5.0- 5.4)	40	1.0	0.013	0.493	98,70
			2.5	0.010	1.245	99,60
			5.0	0.063	2.468	98,74
			7.5	0.034	3.733	99,55
			10.0	0.050	4.975	99,50
			15.0	0.070	7.465	99,53
			20.0	0.145	9.927	99,28
			25.0	0.110	12.445	99,56
			50.0	1.680	24.160	96,64
			75.0	9.375	32.812	87,50
			100.0	27.700	36.150	72,30
Cd(II)	doğal (4.9- 5.3)	50	1.0	0.019	0.490	98,10
			2.5	0.013	1.243	99,48
			5.0	0.020	2.490	99,60
			7.5	0.262	14.023	96,51
			10.0	0.050	4.975	99,50
			15.0	0.050	7.475	99,67
			20.0	0.050	9.975	99,75
			25.0	0.100	12.450	99,60
			50.0	0.850	24.575	98,30
			75.0	4.375	35.312	94,17
			100.0	17.425	41.287	82,58

**Tablo 3.14:** Co(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-MI						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Co(II)	doğal (4.7- 5.6)	30	1.0	0.013	0.493	98,70
			2.5	0.062	1.219	97,52
			5.0	0.218	2.391	95,64
			7.5	0.094	3.703	98,75
			10.0	0.195	4.902	98,05
			15.0	0.630	7.185	95,80
			20.0	1.250	9.375	93,75
			25.0	4.420	14.347	82,32
			50.0	18.580	15.710	62,84
			75.0	41.475	16.762	44,70
			100.0	59.800	16.725	40,20
Co(II)	doğal (5.1- 5.3)	40	1.0	0.076	0.462	92,40
			2.5	0.028	1.236	98,88
			5.0	0.038	2.481	99,24
			7.5	0.084	3.708	98,88
			10.0	0.055	4.972	99,45
			15.0	0.400	7.300	97,33
			20.0	0.865	9.567	95,68
			25.0	1.590	11.705	93,64
			50.0	16.280	16.860	67,44
			75.0	38.550	18.225	48,60
			100.0	58.975	18.220	41,03
Co(II)	doğal (5.0- 5.3)	50	1.0	0.084	6.771	91,60
			2.5	0.045	1.227	98,20
			5.0	0.40	2.480	99,20
			7.5	0.024	3.738	99,68
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.000	7.500	100,00
			20.0	0.065	9.967	99,68
			25.0	0.160	12.420	99,36
			50.0	7.830	28.879	84,34
			75.0	23.425	29.577	68,77
			100.0	40.525	29.737	59,48

**Tablo 3.15:** Cu(II) iyonlarının SG-MI yüzeyinde farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler.

Adsorbent: SG-MI						
Metaller	pH	t(°C)	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>e</sub> (ppm)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	% Giderim
Cu(II)	doğal (4.0- 5.0)	30	1.0	0.000	0.500	100,00
			2.5	0.021	1.239	99,16
			5.0	0.010	2.495	99,80
			7.5	0.034	3.733	99,55
			10.0	0.090	4.955	99,10
			15.0	0.055	7.472	99,63
			20.0	0.135	9.932	99,33
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	4.580	22.710	90,84
			75.0	24.400	25.300	67,47
			100.0	43.875	25.323	56,13
Cu(II)	doğal (4.9- 5.1)	40	1.0	0.025	0.487	97,50
			2.5	0.022	1.239	99,12
			5.0	0.029	2.485	99,42
			7.5	0.020	3.740	99,73
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.000	7.500	100,00
			20.0	0.000	10.000	100,00
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	3.030	28.791	93,94
			75.0	16.025	31.299	78,63
			100.0	36.675	31.662	63,33
Cu(II)	doğal (5.0- 5.2)	50	1.0	0.023	0.488	97,70
			2.5	0.010	1.245	99,60
			5.0	0.017	2.491	99,66
			7.5	0.000	3.750	100,00
			10.0	0.000	5.000	100,00
			15.0	0.000	7.500	100,00
			20.0	0.000	10.000	100,00
			25.0	0.000	12.500	100,00
			50.0	1.650	28.698	96,70
			75.0	15.275	32.477	79,63
			100.0	34.425	32.787	65,58

### 3.3.4 BET Yüzey Alanı Tayini

70-180 µm parçacık boyutuna sahip silika jelin ve diğer modifiyer silika jel yüzeylerinin BET yüzey alanı sonuçları tablo 3.16' da verilmiştir.

**Tablo 3.16:** SG ve SG-CII, SG-MI yüzeylerinin BET yüzey alanı değerleri.

Numune	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
SG	343,955	0,9993
SG-CII	190,323	0,9957
SG-MI	61,758	0,9890

Modifikasyon işlemi sonrasında elde edilen yeni silika jel yüzeylerinin BET yüzey alanları küçülmüştür. Yapılan FTIR sonuçlarının da BET yüzey alanı sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir..

Saf silika jel yüzeyine sentezlenen silanli imin bileşiklerinin kimyasal olarak bağlanması sonucu yüzeyin örtülme oranının arttığı ve bunun sonucunda yüzeyde metal iyonları ile kompleks oluşturma özelliğine sahip gruplar sayesinde adsorplama kapasitesinin daha da iyileştirilmiş olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, yapılan literatür araştırmasına göre daha önce çalışılmamış modifiye silika jel yüzeylerinin metal iyonlarını adsorplama özellikleri incelenmiştir. Saf silika jel yüzeyi ve sentezlenen iki farklı silika jel yüzeyi ile Cd(II), Co(II) ve Cu(II) olmak üzere 3 farklı metal iyonunun adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Silika jel yüzeyi kimyasal modifikasyonda kullanılmak üzere çok sayıda hidroksil grubu içerir ve böylece alkoksil silan bileşiklerine karşı duyarlılık gösterir [44]. Çalışmada öncelikli olarak sentezlenen silanlı-imin bileşiğinin yüzeye kovalent bağlanma ile kimyasal modifikasyonu sonucu silika jelin sahip olduğu adsorplama kapasitesi arttırılmıştır.

Farklı adsorbent yüzeyler ile üç farklı metal iyonunun adsorpsiyon çalışması derişim, pH ve sıcaklık olmak üzere 3 farklı parametrede incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorplanma kapasiteleri ICP cihazı ile belirlemiştir. ICP cihazından alınan veriler ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilerek izoterm parametreleri bulunmuştur. Adsorpsiyon dengeye geldiği andaki 1 g adsorbent adsorplamış olduğu maddenin mol sayısı kütle denkliği eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [82]:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (4.1)$$

Q<sub>e</sub>: 1 g katı yüzeyinin adsorplamış olduğu metal iyonlarının miktarı(mg/g)

C<sub>o</sub>: Metal iyonlarının başlangıç derişimi (ppm=mg/L)

C<sub>e</sub>: Metal iyonlarının denge derişimi (ppm=mg/L)

V: Metal iyonları çözeltisinin hacmi (L)

W: Kullanılan katı yüzeyi kütlesi (g)

#### 4.1 İmin Bileşikleri, SG, SG-CII ve SG-MI Yapılarının Karakterizasyonu

Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen imin bileşikleri ile SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinin yapısal analizleri FT-IR cihazıyla gerçekleştirilmiştir. İmin bileşiklerine ait -C=N- fonksiyonel grubuna ait IR spektrumunda gerilme titreşimleri 1690-1630  $\text{cm}^{-1}$  aralığında beklenmektedir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 de silanlı imin bileşiklerine ait 1637-1638  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen keskin pikler kondenzasyon reaksiyonun gerçekleşmiş olduğunu ve imin bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir.

Silika jel yüzeyi veya diğer katı oksit yüzeylerin adsorplama özelliklerinden dolayı üzerine su molekülleri oldukça kolay adsorbe olmaktadır. Bu sebeple 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yüzey silanolleri ile yüzey tarafından adsorplanmış su moleküllerinin ayırt edilmesi zor olacaktır [95]. Yüze fiziksel olarak -H bağları ile bağlanmış olan su molekülleri saf silika jelin 100 °C' de HCl içerisinde ısıtılması ile uzaklaştırılabilmektedir [92].

Modifiye edilen silika jel yüzeyleri imin bileşiklerinin özelliğinden dolayı sarımsı bir renge dönüşmüştür. Şekil 3.3' e bakıldığında saf silika jelin FT-IR spektrumunda 3480  $\text{cm}^{-1}$  de -OH fonksiyonel grubuna ait geniş bir gerilme titreşimi ve 1108  $\text{cm}^{-1}$  de Si-O-Si bağına ait pikler görülmektedir. Modifiye edilmiş silika jel yüzeylerinin FT-IR spektrumuna bakıldığında ise 3410.5 ve 3426  $\text{cm}^{-1}$  de -OH grubuna ait piklerin oldukça küçülmüş olduğu görülmektedir. SG-CII ve SG-MI yüzeylerinin silika jelden gelen 1095-1102  $\text{cm}^{-1}$  de görülen Si-O-Si bağına ait piklerin yanı sıra 2933-2943  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen -CH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri ve 1641-1642  $\text{cm}^{-1}$  deki -C=N- grubuna ait pikler sentezlenmiş olan Schiff bazlarının yüzeye kimyasal olarak bağlanmış olduğunu göstermektedir.

Alkoksini amin bileşiğinde bulunan amin grubuna ait herhangi bir titreşim ise spektrumda gözlenmemektedir. Amin grubunun eşleşmemiş elektronları Si ile etkileşir ve dolayısıyla amin grubunun titreşimleri gözlenmez.

## 4.2 Adsorpsiyon Dengesi

### 4.2.1 Derişim Etkisi

Oksit yüzeylerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi farklı parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Bu faktörlerden biri olan derişim etkisi incelendiğinde Şekil 3.4' e göre Cd(II) iyonlarının adsorplanma kapasitesinin maksimum olduğu nokta SG yüzeyinde 10-20 ppm, SG-CII yüzeyinde 20 ppm ve SG-MI yüzeyinde 20-30 ppm olduğu, Şekil 3.5' e göre Cd(II) iyonlarının adsorplanma kapasitesinin maksimum olduğu nokta SG yüzeyinde ~20 ppm, SG-CII yüzeyinde 20 ppm ve SG-MI yüzeyinde 20-30 ppm olduğu, Şekil 3.6' ya göre Cd(II) iyonlarının adsorplanma kapasitesinin maksimum olduğu nokta SG yüzeyinde 0-10 ppm, SG-CII yüzeyinde 10-30 ppm ve SG-MI yüzeyinde 5-30 ppm olduğu görülmektedir. Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6' da verilen grafikler incelediğinde modifiye edilmiş silika jel yüzeylerinin saf silika jel yüzeyine göre adsorplama kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Grafiklerden yüzeylerin adsorpsiyon kapasitelerinin artan derişim ile artmış olduğu ve adsorpsiyon kapasitesi dolduğunda deneye geldiği yorumu yapılabilir.

### 4.2.2 pH Etkisi

SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorplanmasına pH etkisi 2-8 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9' da verilen grafiklere göre metal iyonlarının adsorplanma miktarı artan çözelti başlangıç pH' sı ile artmaktadır. Bu yüzeyin elektrokinetik özelliklerinin değişmesi ile ilgilidir. Artan pH ile yüzeyde bulunan negatif yüklerin artmasına bağlı olarak pozitif yüklü metal iyonlarının yüzeye tutunması daha kolay gerçekleşecektir [77].

### 4.2.3 Sıcaklık Etkisi

SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorplanma kapasiteleri 30, 40 ve 50 °C' lerde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler SG yüzeyi için Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12' de; SG-CII yüzeyi için Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15' de; SG-MI yüzeyi için Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18' de grafik edilmiştir. Artan sıcaklık ile çok sayıda metal iyonu daha yüksek enerjiye sahip olmak için hareketlenecek ve adsorbent yüzeylerinde bulunan aktif yüzeyler ile etkileşime girmeye çalışacaktır. İlgili grafikler incelendiğinde artan sıcaklık ile metal iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin de artmış olduğu görülmektedir.

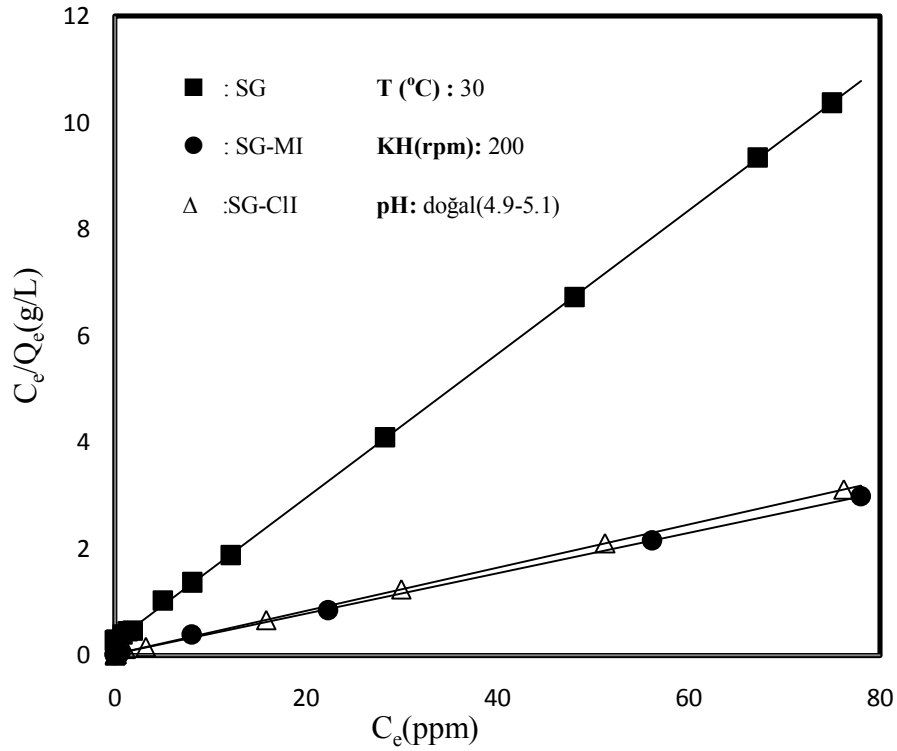
### 4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbantın denge miktarı ile adsorbantın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağlantı ve eğilerdir[82]. Silika jel ve iki farklı silanli-imin bileşiği modifiye edilmiş yeni silika jel yüzeyleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun özelliklerinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich izoterminden yararlanılmıştır [94].

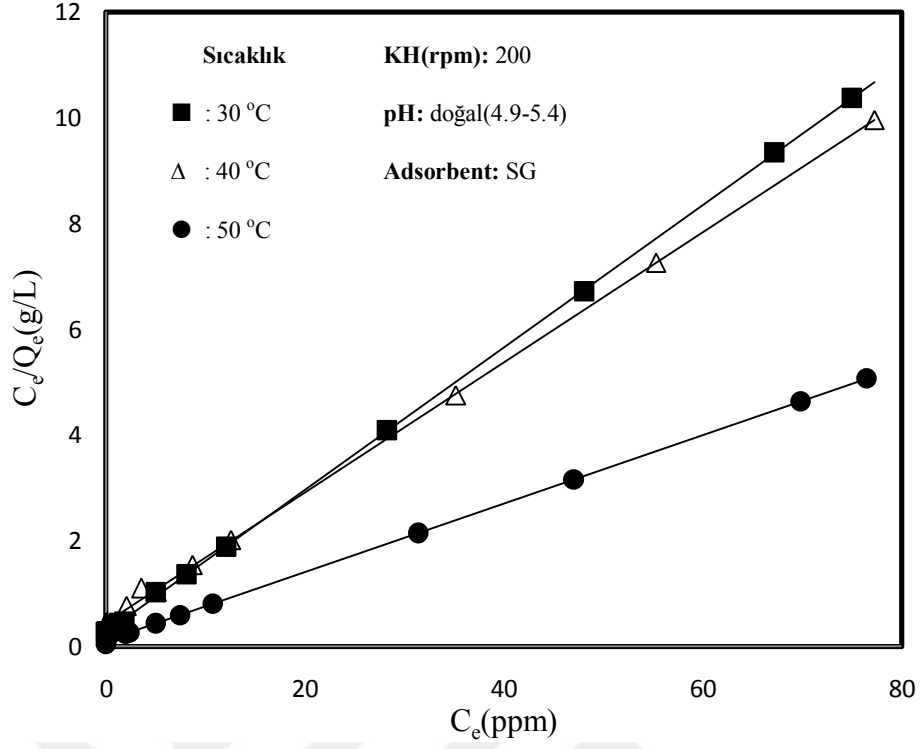
### 4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorbent yüzeyinin spesifik bir kısmında gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyona uygun bir izotermdir[95]. Bu adsorpsiyon modeli, homojen adsorbent yüzeylerde ve adsorbent moleküllerinin arasında bir etkileşim olmadığı durumlarda meydana gelmektedir. Adsorbat molekülleri yüzey üzerinde belirli merkezlere tutunur ve bu merkezlere başka model tutunamayacağı için tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir. Langmuir izotermi eşitliği şu şekildedir [93]:

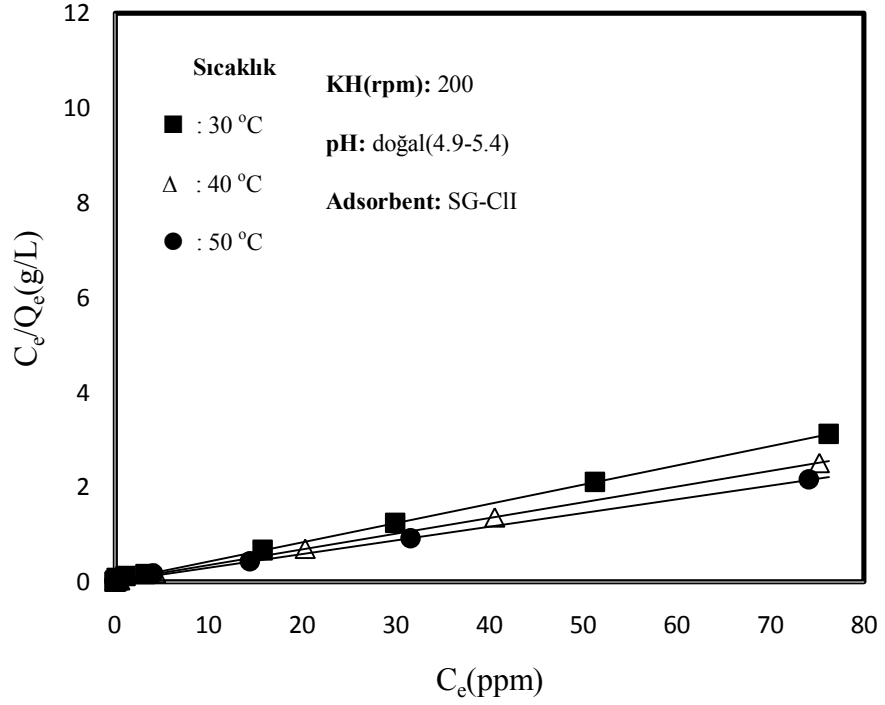
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (4.2)$$



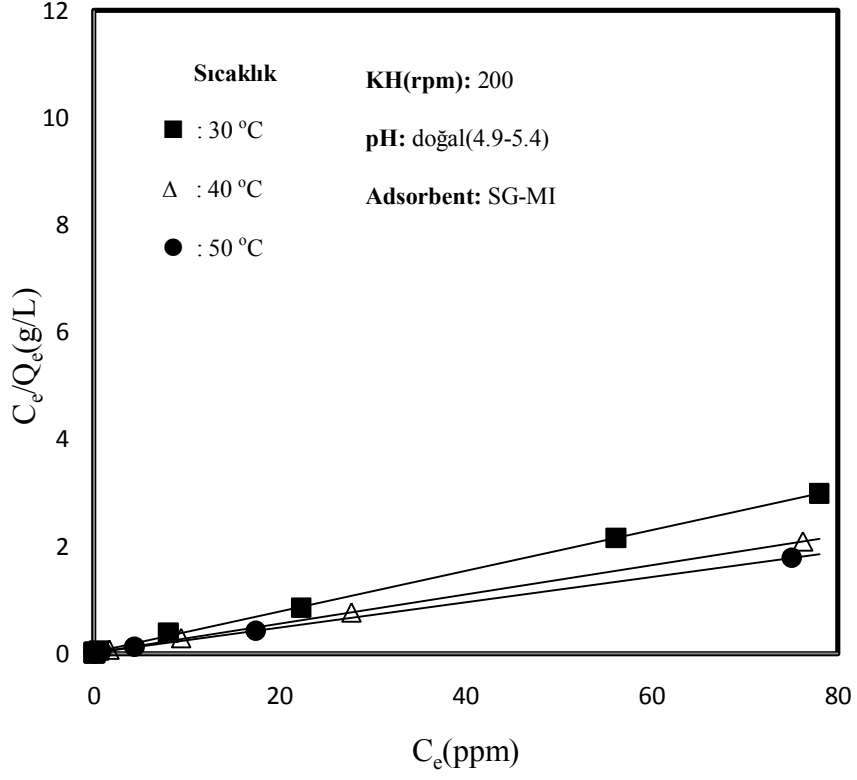
Şekil 4.1: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



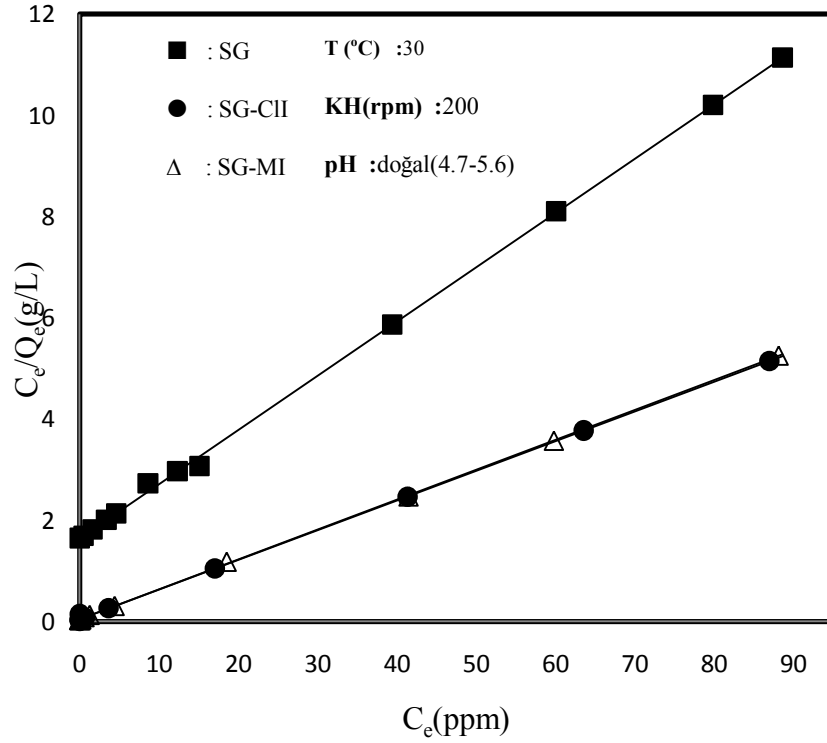
Şekil 4.2: SG yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



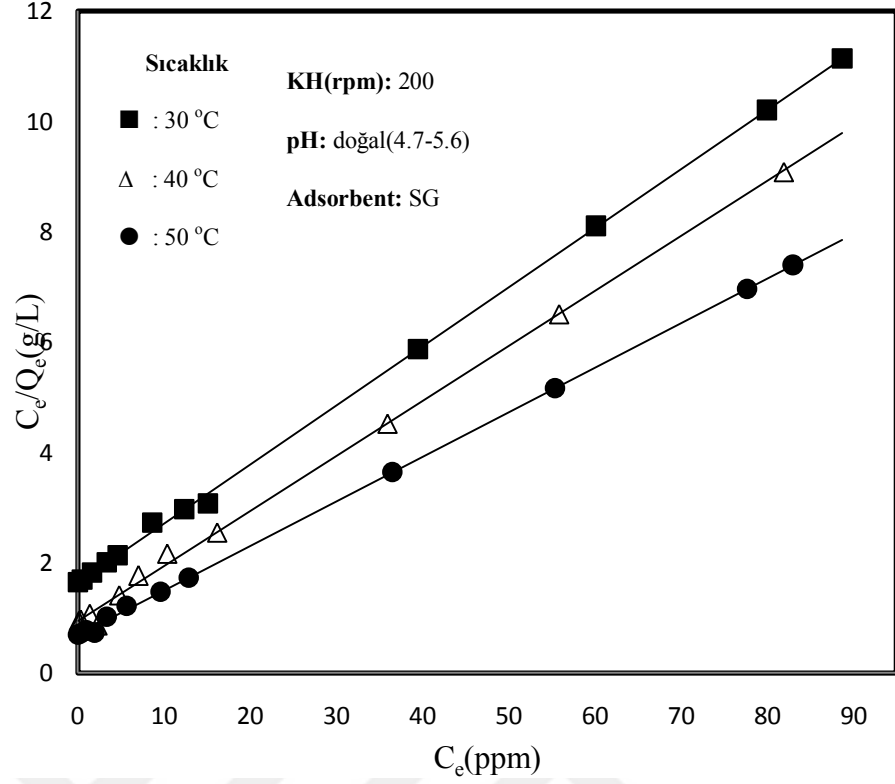
Şekil 4.3: SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



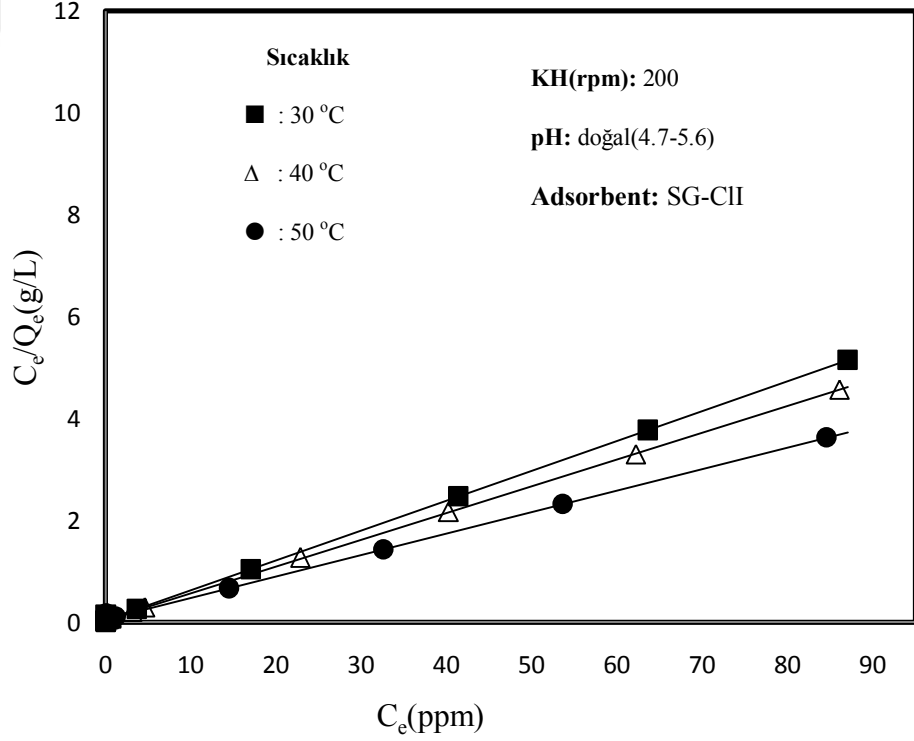
Şekil 4.4: SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



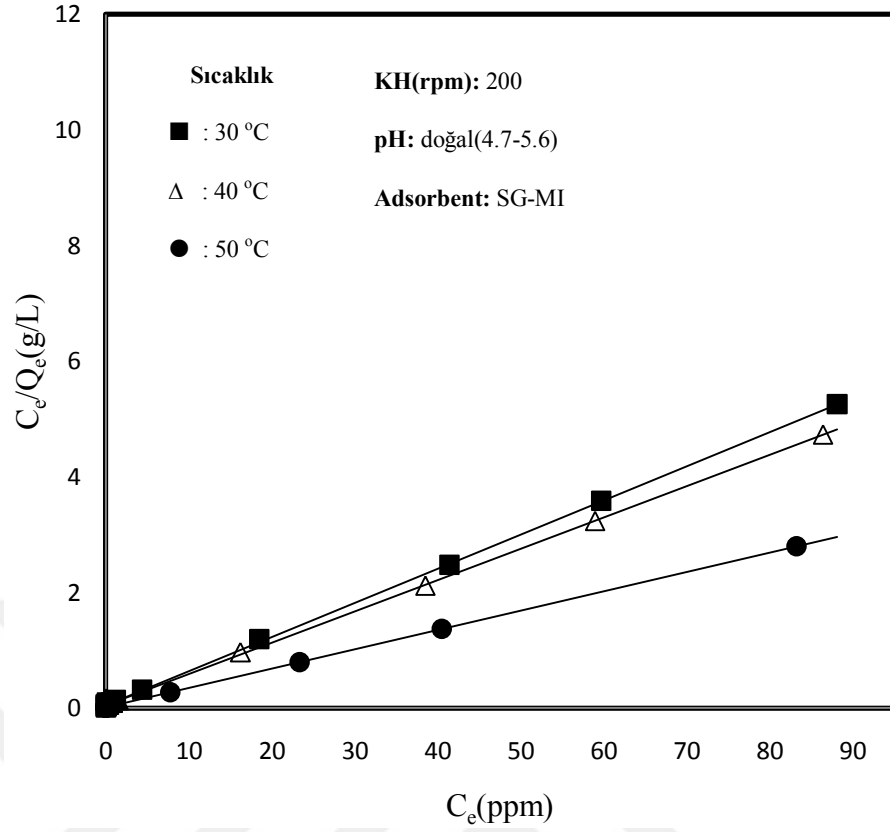
Şekil 4.5: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



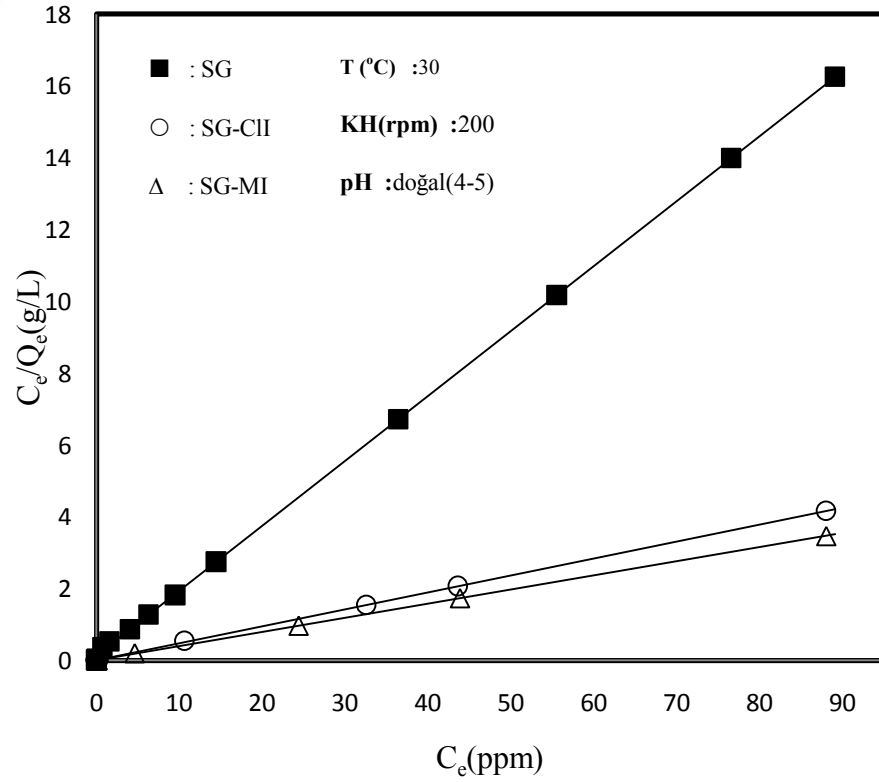
Şekil 4.6: SG yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



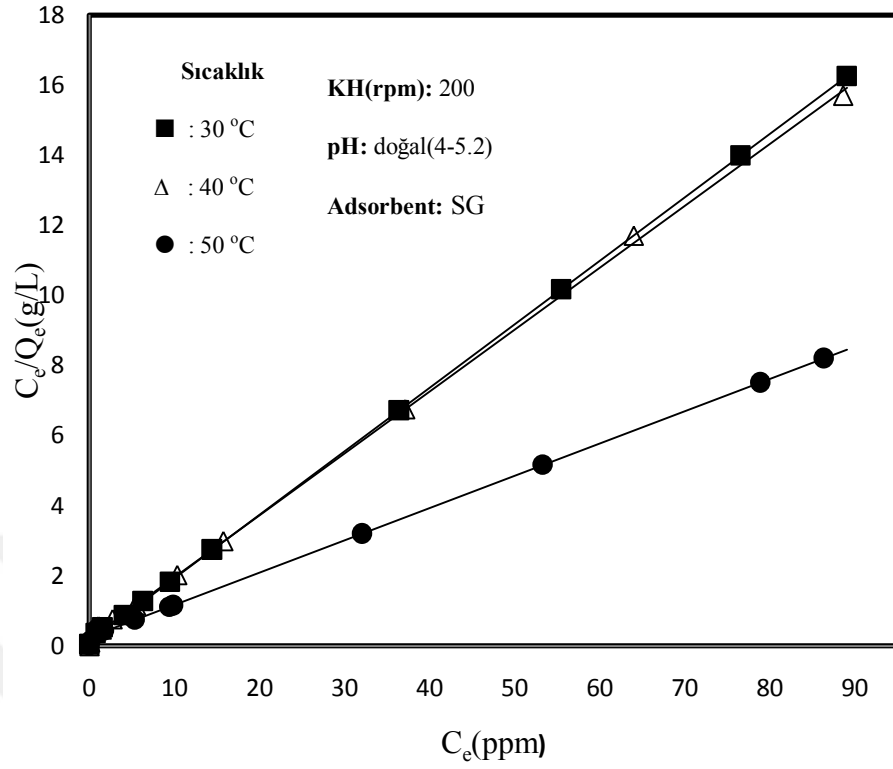
Şekil 4.7: SG-CII yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



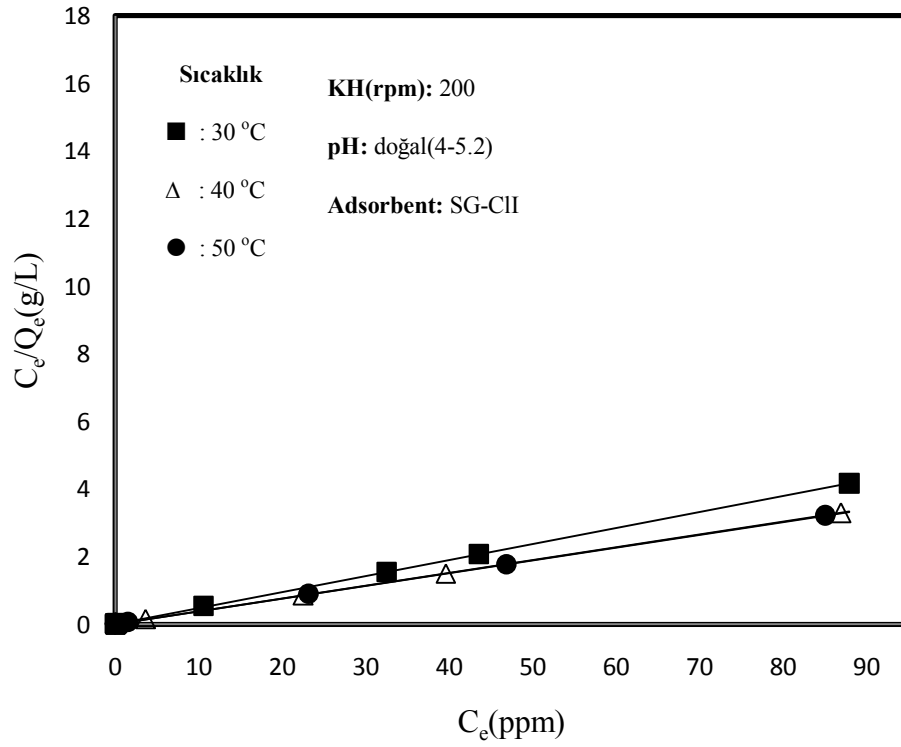
Şekil 4.8: SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Co(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



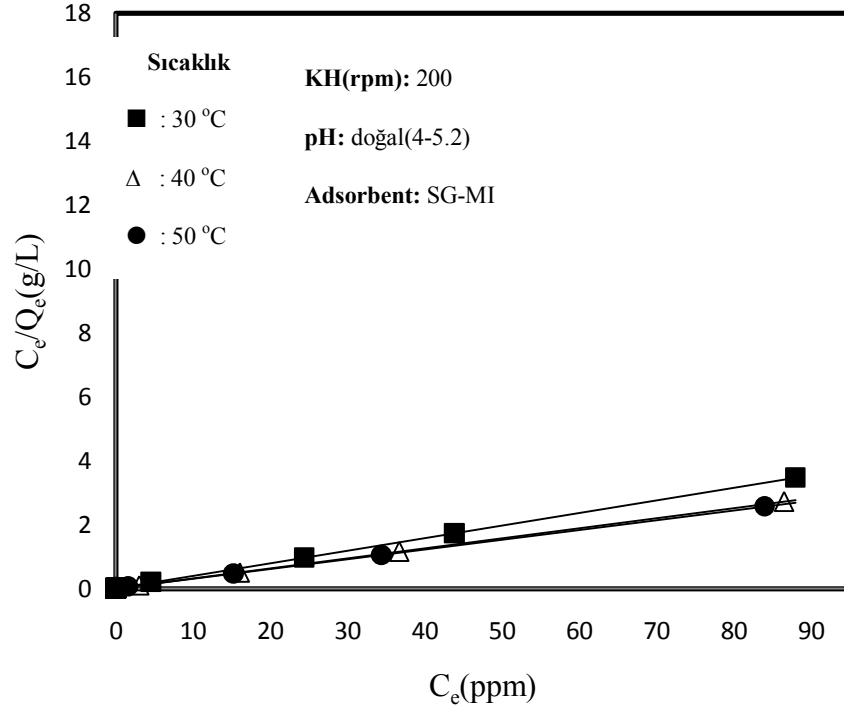
Şekil 4.9: SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde farklı derişimlerde Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.



Şekil 4.10: SG yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin verileri.



Şekil 4.11: SG-CII yüzeyinde farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterminin verileri.



Şekil 4.12: SG-MI yüzeyine farklı sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermini.

**Tablo 4.1:** Cd(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.

SG	Parametreler		Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi
	T (°C)	pH	Q <sub>max</sub> (exp)	Q <sub>max</sub> (calc)	K(g/mg)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
SG	30	doğal	7.233	7.424	0.505	0.999	0.9-0.026	0.983
	40	doğal	9.958	8.130	0.271	0.999	0.9-0.045	0.985
	50	doğal	15.108	15.432	0.609	0.999	0.9-0.021	0.988
SG-CII	30	doğal	24.470	24.691	1.451	0.998	1-8.95x10 <sup>-3</sup>	0.501
	40	doğal	29.931	30.211	1.420	0.999	0.9-9.26x10 <sup>-3</sup>	0.848
	50	doğal	34.358	34.602	1.901	0.997	0.9-7.04 x10 <sup>-3</sup>	0.788
SG-MI	30	doğal	26.145	26.3157	1.968	0.999	0.9-6.47 x10 <sup>-3</sup>	0.801
	40	doğal	36.374	36.630	1.870	0.998	0.9-6.96 x10 <sup>-3</sup>	0.773
	50	doğal	42.075	42.372	1.880	0.993	0.9-7.04 x10 <sup>-3</sup>	0.687

**Tablo 4.2 :** Co(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri.

SG	Parametreler		Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi
	T (°C)	pH	Q <sub>max</sub> (exp)	Q <sub>max</sub> (calc)	K(g/mg)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
SG	30	doğal	7.965	9.337	0.065	0.999	0.9-0.14	0.987
	40	doğal	9.025	10.020	0.107	0.998	0.9-0.10	0.970
	50	doğal	11.225	12.376	0.117	0.999	0.9-0.09	0.980
SG-CII	30	doğal	16.934	17.065	1.495	0.999	0.9-7.6x10 <sup>-3</sup>	0.686
	40	doğal	18.855	19.011	1.406	0.999	1-8.1x10 <sup>-3</sup>	0.500
	50	doğal	23.368	23.696	0.840	0.996	0.9-0.013	0.756
SG-MI	30	doğal	15.796	16.949	1.250	0.999	0.9-8.9 x10 <sup>-3</sup>	0.860
	40	doğal	18.303	18.484	1.171	0.998	0.9-9.7x10 <sup>-3</sup>	0.684
	50	doğal	29.837	29.940	3.479	0.999	0.7-3.4x10 <sup>-3</sup>	0.553

**Tablo 4.3:** Cu(II) iyonlarının SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

SG	Parametreler		Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi
	T (°C)	pH	Q <sub>max</sub> (exp)	Q <sub>max</sub> (calc)	K(g/mg)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
SG	30	doğal	5.485	5.528	1.445	0.999	0.9-7.7 x10 <sup>-3</sup>	0.971
	40	doğal	5.650	5.665	0.896	0.999	1-0.012	0.616
	50	doğal	10.529	10.846	0.385	0.998	0.9-0.029	0.970
SG-CII	30	doğal	21.147	21.186	6.129	0.999	1-1.8x10 <sup>-3</sup>	0.219
	40	doğal	26.435	26.525	3.396	0.999	0.9-3.3x10 <sup>-3</sup>	0.814
	50	doğal	26.474	26.525	6.080	0.999	0.9-1.9x10 <sup>-3</sup>	0.822
SG-MI	30	doğal	25.384	25.445	4.735	0.999	1-2.4 x10 <sup>-3</sup>	0.318
	40	doğal	31.826	31.948	3.009	0.998	0.9-3.8x10 <sup>-3</sup>	0.813
	50	doğal	32.615	33.003	3.986	0.998	0.7-2.9x10 <sup>-3</sup>	0.802

Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' te verilen değerlere göre deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen doğruların korelasyon katsayıları genel olarak 0.993-0.999 aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel verilerin Langmuir izotermi ile iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. Bu sonuç saf silika jel ve modifiye silika jel yüzeylerindeki aktif noktaların homojen bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Çünkü Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul etmektedir [96].

SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim, pH ve sıcaklığın etkisini gösteren Şekil 3.4 ile Şekil 3.18(Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 hariç) aralığındaki grafikler için çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.1 ile Şekil 4.12 arasındaki tüm grafiklerde verilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kayımlarından hesaplanan K ve  $Q_{max}$  değerleri Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' te verilmiştir.

McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi  $R_L$ ' ye göre Langmuir izotermi nzelliklerini açıklamak Şu formül ile mümkündür [82]:

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.3)$$

Burada  $R_L$ , Langmuir sabiti K' nın bir fonksiyonudur.  $R_L$  değerlerine göre, izotermi n eğimi açıklanabilir. Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' te verilen  $R_L$  değerleri  $0 < R_L < 1$  Őartını sağlamaktadır. Sonuçlar yeni modifiye silika jel yüzeylerinin uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.4:** Farklı Silika jel yüzeylerinde Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırma.

Referans	Adsorbent	Metal	Q <sub>e</sub> (mg/g)
Yao and others[97]	DTC-SiO <sub>2</sub>	Co(II)	1.52
Bu tez çalışması	SG-MI	Co(II)	29.73
Zhu and others[98]	PAMAM dendrimers (SG-2)	Cd(II)	29.12
Bu tez çalışması	SG-MI	Cd(II)	41.28
Xu and others[99]/H. Dumrul et al. [86]	SG-H <sub>2</sub> L <sub>2</sub> / 3,4-dihidroxybenzaldehy de/SiNH <sub>2</sub>	Cu(II)	26.61 12.71
Bu tez çalışması	SG-MI	Cu(II)	32.78

Gerçekleştirilen tez çalışmasında elde edilen veriler literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarını gidermede bu tez çalışmasında sentezlenen yüzeylerin daha iyi adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

#### 4.3.2 Freundlich Adasorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde uygulanan, genellikle düşük derişimler için iyi sonuçlar veren ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygun olan bir modeldir. Freundlich izotermi şu şekilde formulüze edilmektedir[94]:

$$(4.4)$$

Verilen eşitlikte K<sub>F</sub> ve n adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilişkili olan Freundlich sabitleridir. Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3' te verilen Freundlich izotermi için korelasyon katsayılarının 0.987-0.500 aralığında olması ve değerlerin 1' den oldukça küçük olması izotermin, deneysel sonuçlarla uyuşmadığını göstermektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde sırasıyla Cd(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu farklı derişim, pH ve sıcaklıklarda incelenmiştir. Gerçekleştirilen literatür araştırması ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar elde edilen yeni silika jel yüzeylerinin ilgili metal iyonlarını iyi bir şekilde adsorpladığını göstermektedir. Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre;

- Silika jel yüzeyinin aktive edilerek sentezlenen Schiff bazları ile kimyasal olarak modifiye edildiği FTIR spektrofotometresi ile belirlenmiştir.
- Modifiye edilen silika jellerin adsorpsiyon kapasitelerinin saf silika jel yüzeyine göre önemli oranda arttığı gerçekleştirilen farklı şartlardaki adsorpsiyon deneylerinden görülmüştür.
- Modifikasyon işlemi sonrasında elde edilen yeni silika jel yüzeylerinin BET yüzey alanları küçülmüştür. Yapılan FTIR sonuçlarının da BET yüzey alanı sonuçları ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.
- BET yüzey alanı sonuçlarına göre saf silika jel yüzeyine sentezlenen silanlı imin bileşiklerinin kimyasal olarak bağlanması sonucu yüzeyin örtülme oranının arttığı ve bunun sonucunda yüzeyde metal iyonları ile kompleks oluşturma özelliğine sahip gruplar sayesinde adsorplama kapasitesinin daha da iyileştirilmiş olduğu sonucuna varılmıştır.
- SG, SG-CII ve SG-MI yüzeylerinde ilgili metal iyonlarının adsorpsiyonu artan derişim, pH ve sıcaklık ile artmıştır.
- Saf silika yüzeyinde yapılan metal giderimi çalışmalarının modifiye yüzeylerden bütün parametrelerde daha düşük olduğu görülmektedir.
- Metal iyonlarının farklı fonksiyonel gruplar içeren yüzeyler tarafından farklı miktarlarda adsorplanmıştır.
- Farklı derişimlerde metal iyonlarının adsorpsiyonu Cd iyonları için %90 oranında SG-MI, Co iyonları için %83 oranında SG-CII ve Cu iyonları için %92 oranında SG-MI yüzeyleri tarafından gerçekleştirilmiştir.

- Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda adsorplanma kapasiteleri Cd iyonları için SG-MI yüzeyi tarafından %80, Co iyonları için SG-MI tarafından %70 ve Cu iyonları için SG-MI tarafından %84 şeklindedir.
- Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda ise Cd iyonları %97, Co iyonları %90 ve Cu iyonları %94 oranında adsorplanmıştır.
- Yapılan deneyler ve elde edilen bulgular sonucunda; modifiye silika jel yüzeylerinin, ağır metal iyonlarının gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Elde edilen yeni silika jel yüzeyleri, yüksek yüzey alanına ve uygun yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olması sebebiyle, ilgili metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır.
- Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi bir uyum sağladığı korelasyon katsayılarından ( $R^2 > 0,99$ ) belirlenmiştir.
- Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanmış  $Q_{max}$  değerleri ile deneysel olarak gözlenen  $Q_{max}$  değerleri birbiri ile uyum göstermiştir.

Bu çalışmadaki amacımız ilgili metal iyonlarını giderecek orjinal adsorbentleri literatüre kazandırmaktır. Elde ettiğimiz sonuçlar ile çalışmamız literatüre uyumludur. Çalışma ileride gerçekleştirilecek farklı adsorpsiyon çalışmalarına bir kaynak olabilir:

- Sentezlenen adsorbentler tekrar tekrar kullanılabilir.
- Farklı fonksiyonel gruplar içeren modifiye silika jel yüzeyleri sentezlenerek farklı bir maddenin adsorplanma kapasitesi farklı parametrelerde incelenebilir.
- Ayrıca sentezlenen modifiye yüzeylerin ve metal iyonlarının Adsorpsiyon Hızı çalışmaları farklı bir konu olarak ele alınabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Wikipedia katılımcıları, “Su, Vikipedi, Özgür Ansiklopedi [online]”, (3 Nisan 2018), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Su>, (2017).
- [2] Alpar, S. R., *Sınai Kimya Analiz Metodları*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 78, 3, (1967).
- [3] Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., *Su kirliliği*, Ankara Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, (1994).
- [4] Begun, A., Ramaiah, M., Harikrishna, S., Khan, I. and Veena, K., “Analysis of Heavy Metals Concentration in Soil and Lichens from Various Localities of Hosur Road”, *India. E-J Chem*, 6(1), 13-22, (2009).
- [5] Debik, E., “Su Kalitesi Kriterleri ve Standartlar, *İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik* [online]”, [www.meksisservis.com](http://www.meksisservis.com), (2013).
- [6] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, *Çevre Sağlığı: Suların Analiz Parametreleri*, Ankara, 10-23, (2011).
- [7] Ocak, M. E., “Sert su nedir? [online]”, (16 Ekim 2014), <http://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/sert-su-nedir>, (2014).
- [8] Ahluwalia, S. S. and Goyal, D., “Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater”, *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257, (2007).
- [9] Wikipedia katılımcıları, “Su Kirliliği, Vikipedi, Özgür Ansiklopedi [online]”, (7 Nisan 2018), [https://tr.wikipedia.org/wiki/Su\\_kirlili%C4%9Fi](https://tr.wikipedia.org/wiki/Su_kirlili%C4%9Fi), (2007).
- [10] Iqbal, M., Saeed, A. and Akhtar, N., “Petiole felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water”, *Bioresource Technology*, 81, 151-153, (2002).
- [11] Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., *Su Kirliliği*, Ankara: Aydoğdu Ofset, 17-20, (1994).
- [12] Wan Ngah, W. S. and Hanafiah, M. A. K. M., “Removal of heavy metals ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review”, *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948, (2008).

- [13] Oğur, R. ve Tekbaş, Ö. F., *Temel Su Analiz Teknikleri*, Ankara: Aydın Matbaacılık, 16-18, (2005).
- [14] Güner, U., “Su Analiz Yöntemleri: Limno Serisi 1- Google Kitaplar Sonucu [online]”, <https://books.google.it/books?id=VfRzAgAAQBAJ>, (2003).
- [15] Altınışik, M., “Standart Analitik Teknikler [online]”, (15 Mart 2012), <https://www.slideshare.net/burakerdem/spektroskopik-analiz-yntemleri-12024675>, (2008).
- [16] Bolelli, K., “Kütle (Mass) Spektroskopisi [online]”, (14 Aralık 2016), [http://www.esisresearch.org/Uploads/Documents/2016kutle\\_kb\\_6\\_all.pdf](http://www.esisresearch.org/Uploads/Documents/2016kutle_kb_6_all.pdf), (2016).
- [17] Gurten, A., Ucan, M., Abdullah, M. and Ayar, A., “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, (2006).
- [18] Uluçay, İ. E., “Doğal bileşikler usnik asit ve naringenin silika jele bağlanması ve metal komplekslerinin sentezlenmesi: katı faz ekstraksiyon özellikleri ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kilis, (2013).
- [19] Demir, E. ve Yalçın, H., “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79, (2014).
- [20] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H. and Turan, P., “Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 650-656, (2007).
- [21] Shih, M., “Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: effect of acid-modified process and dye concentration”, *Desalination Water Treat*, 37(1-3), 200-214, (2012).
- [22] Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S. and Gad, H. M. H., “Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans”, *Mater Lett*, 57(11), 1723-1731, (2003).
- [23] Duraisamy, R., Kiruthiga, P. M., Hirpaye, B. Y. and Berekute, A. K., “Adsorption of azure B dye on rice husk activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Inter J Water Res*, 5(2), 18-28, (2015).
- [24] Abd Elhafez, S. E., Hamad, H. A., Zaatout, A. A. and Malash, G. F., “Management of agricultural waste for removal heavy metals from aqueous solution: adsorption behaviors, adsorption mechanisms, environmental protection and techno-economic analysis”, *Environ Sci Pollut Res*, 24, 1397-1415, (2017).

- [25] Deokar, N. V. and Tavlarides, L. L., “Zinc, cadmium and lead separation from aqueous streams using solid-phase extractants”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 399-405, (1997).
- [26] Abas, S. N. A., Ismail, M. H. S., Kamal, M. L. and Shamsul Izhar, S., “Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review”, *World Applied Sciences Journal*, 28, 1518-1530, (2013).
- [27] Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. and Pittman, Jr. C. U., “Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review”, *Bioresource Technology*, 160, 191-202, (2014).
- [28] Wikipedia katılımcıları, “Silika jel. *Vikipedi, Özgür Ansiklopedi* [online]”, (25 Nisan 2018), [https://tr.wikipedia.org/wiki/Silika\\_jel](https://tr.wikipedia.org/wiki/Silika_jel), (2017).
- [29] Prado, A. G. S. and Airoidi, C., “Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Analytica Chimica Acta*, 431, 201-211, (2001).
- [30] Uluçay, İ. E., “Doğal bileşikler usnik asit ve naringenin silika jele bağlanması ve metal komplekslerinin sentezlenmesi: katı faz ekstraksiyon özellikleri ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kilis, (2013).
- [31] Yüksel, E. F., “Mikrogözenekli katıların incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2005).
- [32] Ng, K. C., Chua, H. T., Chung, C. Y., Loke, C. H., Kashiwagi, T., Akisawa, A., et al., “Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics”, *Applied Thermal Engineering*, 21, 1631-1642, (2001).
- [33] Chua, H. T., Ng, K. C., Chakraborty, A., Oo, N. M. and Othman, M. A., “Adsorption characteristics of silica gel + water systems”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, 1177-1181, (2002).
- [34] Yoldaş, B. E., “Modification of polymer-gel structures”, *Journal of Non-Cryst. Solids*, 63, 145-154, (1984).
- [35] Wen, J. and Wilkes, G. L., “Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach”, *Chemistry of Materials*, 8, 1667-1681, (1996).
- [36] Demir, S., “2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol katkılanmış silika partiküllerinin hazırlanması ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve kolorimetrik tayini için kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2017).

- [37] Yılmaz, Y., “Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerojel ve silika aerojel sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2013).
- [38] Berthod, A., “Silica Backbone material of liquid-chromatographic column packings”, *Journal of Chromatography*, 549, 1-28, (1991).
- [39] Torun, M., “Silika jel yüzeyine 4-amino-2-hidroksiasetofenon bileşiğinin immobilizasyonu ve Cu(II), Co(II), Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Karaman, (2013).
- [40] Tighadouini, S., Radi, S., Bacquet, M., Dacquin, J. P., Mabkhot, Y. N., Jodeh, S., et al., “Synthesis of 1-(furan-2-yl)imine functionalized silica as a chelating sorbent and its preliminary use in metal ion adsorption”, *Separation Science and Technology*, 50, 710-717, (2015).
- [41] Price, P. M., Clark, J. H. and Macquarrie, D. J., “Modified silicas for clean technology”, *Journal of Chemical Society.; Dalton Transactions*, 2, 101-110, (2000).
- [42] Puanngam, M. and Unob, F., “Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 578-587, (2008).
- [43] Ralph, I. K., “The chemistry of silica”, *Wiley-Interscience New York*, 6, 622-642, (1979).
- [44] Tanada, K., Shinoda, S. and Takai, N., “The preparation of mesoporous silica gel and the nature of the modification of its surface with organoalkoxysilane”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53, 1242-1246, (1980).
- [45] Radi, S., Toubi, Y., Bacquet, M., Degoutin, S. and Cazier, F., “1-(Pyridin-2-yl) imine functionalized silica gel: synthesis, characterization and preliminary use in metal ion extraction”, *Separation Science and Technology*, 48, 1349-1355, (2013).
- [46] Manu, V., Haresh, M. M., Hari, C. B. and Raksh, V. J., “Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on amino functionalized silica gel with different loading”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 8954-8960, (2009).
- [47] Kasahara, L., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Taguchi, S. and Goto, K., “Preparation of 8-quinolinol immobilized adsorbents with minimum contamination for the preconcentration of trace-metals in water”, *Bunseki Kagaku*, 42, 107-110, (1993).
- [48] Demetgül, C., “Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Adana, (2008).

- [49] Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namlı, H., Turan, P. and Demirbaş, Ö., “Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption”, *Desalination*, 230, 248-268, (2008).
- [50] Sayılkan, H., Erdemoğlu, S., Sayılkan, F., Akarsu, M. and Erdemoğlu, M., “Surface modifiaciton of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 530-538, (2004).
- [51] Domka, L., Krysztafkiewicz, A. and Kozak,, M., “Silane modified fillers for reinforcing polymers”, *Polymer & Polymer Composites*, 10 (7), 541-552, (2002).
- [52] Dai, J. C. and Huang, J. T., “Surface modification of clays and clay-rubber composite”, *Applied Clay Science.*, 15, 51-65, (1999).
- [53] Collinson, S. R. and Fenton, D. E., “Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles”, *Coordination Chemistry Reviews*, 148, 19-40, (1996).
- [54] Ertürk, A., “Salisilaldehitten türeyen bazı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2015).
- [55] Demirel, B., “Poli-schiff bazı Pt(IV) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir, (2016).
- [56] Turhan, O., “Bazı organik reaksiyonların ve metal ligand etkileşmelerinin FT-IR ile eş zamanlı incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).
- [57] Gupta, K. C., Sutar, A. K. and Lin, C. C., “Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions”, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1926-1946, (2009).
- [58] Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. and Wheatley, R. A., “Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity”, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 1785-1797, (2005).
- [59] Shabbir, M., Akhter, Z., Ashraf, A. A., Ismail, H., Habib, A. and Mirza, B., “Nickel(II) and palladium(II) triphenylphosphine complexes incorporating tridentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization and biocidal activities”, *Journal of Molecular Structure*, 1149, 720-726, (2017).
- [60] Uysal, Ş., “Üç yönlü ve polimerik Schiff bazlarının sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2008).

- [61] Şahin, H., “Schiff bazları kullanarak bazı metal iyonlarının spektrofotometrik ve spektrofluorometrik yöntemle tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2006).
- [62] Zishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., “Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanin Schiff base complexes of cooper(II), zinc(II) and cobalt(II)”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20, 335-344, (1990).
- [63] Çiçek, B. ve Çalışır, Ü., “Bazı karbazol schiff bazlarının katyon bağlama özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(2), 246-255, (2017).
- [64] Canel, E., “Koordinasyon bileşiklerinin kararlılık sabitlerine çözücünün etkisinin potansiyometrik metotla incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (1993).
- [65] Wasiak, W. and Urbaniak. W., “Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. silica chemically modified by Cu(II)complexes via amino groups”, *Journal of Chromatography A*, 757, 137-143, (1997).
- [66] Malik, D. S., Jain, C. K. and Yadav, A. K., “Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents”, *Appl Water Sci*, 7, 2113-2136, (2017).
- [67] Keloğlu, B., “Atık sulardan izole edilen Pseudomonas spp.' lar ile kurşun(II) ve nikel(II) ağır metallerinin giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir, (2017).
- [68] Awad, F. S., AbouZeid, K. M., El-Maaty, M., A. El-Wakil A. M. and El-Shall, M. S., “Efficient removal of heavy metals from polluted water with high selectivity for mercury(II) by 2-imino-4-thiobiuret partially reduced graphene oxide(IT-PRGO)”, *Applied Materials Interfaces*, 9, 34230-34242, (2017).
- [69] Özbolat, G. ve Tuli, A. “Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521, (2016).
- [70] Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. P., “Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions”, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027, (2008).
- [71] Ahalya, N., Ramachandra, T., et al., “Biosorption of heavy metals”, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), 71-79, (2003).

- [72] Wikipedia contributors, "Reverse Osmosis, InWikipedia, The Free Encyclopedia[online]", (2018 May 21), [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Reverse\\_osmosis&oldid=8421343](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Reverse_osmosis&oldid=8421343), 56, (2018).
- [73] Aşçı, Y., "Güçlü bir katyon değişim reçinesi kullanarak sentetik atık sudan Cr(III)'ün giderimi", *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1), 225-236, (2017).
- [74] Keloğlu, B., "Atık sulardan izole edilen Pseudomonas spp.' lar ile kurşun(II) ve nikel(II) ağır metallerinin giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Nevşehir, (2017).
- [75] Rangsayatorn, N., Upatham, E. S., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P. and Lanza, G. R., Phytoremediation potential of Spirulina (Arthrospira) platensis: biosorption and toxicity studies of cadmium", *Environmental Pollution*, 119, 45-53, (2002).
- [76] Torun, M., "Silika jel yüzeyine 4-amino-2-hidroksiasetofenon bileşiğinin immobilizasyonu ve Cu(II), Co(II), Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Karaman, (2013).
- [77] Özdemir, Y., "Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2005).
- [78] Attard, G. and Barnes, C., "Surfaces", *Oxford Science Publications*, England, Oxford, 1-36, (1998).
- [79] Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi, *Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, (2016).
- [80] Doğan, M., "Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün v adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).
- [81] Langmuir, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids", *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295, (1916).
- [82] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C. and Nagar, P. N., "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, B122, 161-170, (2005).

- [83] Abdel-Aziz, M. H., Bassyouni, M., Soliman, M. F., Gutub, S. A. and Magram, S. F., "Removal of heavy metals from wastewater using thermally treated sewage sludge adsorbent without chemical activation", *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(5), 1737-1747, (2017).
- [84] Abdel Salam, E. T., Abou El-Nour, K. M., Awad, A. A. and Orabi, A. S., "Carbon nanotubes modified with 5,7-dinitro-8-quinolinol as potentially applicable tool for efficient removal of industrial wastewater pollutants". *Arabian Journal of Chemistry*, 1-11, (2017).
- [85] İlhan, S., Çabuk, A., Filik, C. and Çalışkan, F., "Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass", *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17, (2004).
- [86] Dumrul, H., Kursunlu, A. N., Kocyigit, O., Guler, E. and Ertul, S., "Adsorptive removal of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous media by chemical immobilization of three different aldehydes", *Desalination*, 271, 92-99, (2011).
- [87] Purwanto, A., Yusmaniar, Ferdiani, F. and Damayanti, R., "Synthesis and Adsorption of Silica Gel Modified 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) from Corn Cobs against Cu(II) in Water", *American Institute of Physics*, 1823, 020032, 1-8, (2017).
- [88] Munaf, E. and Zein, R., "The use of rice husk for removal of toxic metals from wastewater", *Environmental Technology*, 18, 359-362, (1997).
- [89] Marshall, W. E. and Champagne, E. T., "Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater", *Journal of Environmental Science and Health*, 30, 241-261, (1995).
- [90] Bhattacharya, A. K. and Venkobachar, C., "Removal of cadmium(II) by low cost adsorbents" *Journal of Environmental Engineering*, 110, 110-122, (1984).
- [91] Tee, T. W. and Benemann, J. R., "Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae", *Biotechnology Advances*, 11, 781-812, (1993).
- [92] Amoli-Diva, M., Pourghazi, K., "Gold nanoparticles grafted modified silica gel as a new stationary phase for separation and determination of steroid hormones by thin layer chromatography", *Journal of Food and Drug Analysis*, 23, 279-286, (2015).
- [93] Laufer, S., *Journal of Molecular Structure*, 60, 409, (1980).
- [94] Dumrul, H., "Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi ve Bunların Bakır ve Nikel Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2009).

- [95] Ozdemir, Y., Dogan, M. and Alkan, M., “Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 419-427, (2006).
- [96] Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Valverde-Garcia, A., and Socias-Viciano, M., *Journal of Chemistry Technology & Biotechnology*, 42, 105, (1988).
- [97] Yao, Q., Xu, P., Huo, Y., Shang, A., Yue, F. “Research of Co(II) Adsorption on Silica Gel Grafted with Dithiocarbamate (DTC-SiO<sub>2</sub>) in Aqueous Solution” *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 108 (2018).
- [98] Zhu, Y., Niu, Y., Li, H., Ren, B., Qu, R., Chen, H., Zhang, Y. “Removal of Cd(II) and Fe(III) from DMSO by silica gel supported PAMAM dendrimers: Equilibrium, thermodynamics, kinetics and mechanism” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162, 253–260, (2018).
- [99] Xu, Z., Wang, K., Liu, Q., Guo, F., Xiong, Z., Li, Y., Wang, Q. “A bifunctional adsorbent of silica gel-immobilized Schiff base derivative for simultaneous and selective adsorption of Cu(II) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>” *Separation and Purification Technology*, 191, 61–74, (2018).