

MEZOPOR SİLİKA PARTİKÜLLER İLE METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

SOLID PHASE EXTRACTION OF METAL IONS BY USING MESOPOROUS SILICA PARTICLES

BAYRAM POYRAZ

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA Tezi olarak hazırlanmıştır.

2016

Bayram POYRAZ' ın hazırladığı “**Mezopor Silika Partiküller ile Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Başkan

.....

Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Üye

.....

Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye

.....

Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

Üye

.....

Doç. Dr. Ebru BÜYÜKTUNCEL

Üye

.....

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/6/2016

BAYRAM POYRAZ

ÖZET

MEZOPOR SİLİKA PARTİKÜLLER İLE METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Bayram POYRAZ

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Haziran 2016, 127 sayfa

Bu çalışma kapsamında tetraortosilikat (TEOS) ve setriltrimetilamonyumbromür (CTAB) kullanılarak, bazik koşullar altında sol-jel yöntemiyle mezogözenekli silika partikül üretilmiştir. Elde edilen silika partikülün modifikasyonunu gerçekleştirmek amacıyla 3-aminotrietoksisilan (APTES) ve 4-amino-2-klorobenzenitiyol (ABT) kullanılmıştır. Mezogözenekli silika partikül Si, modifiye silika partiküller ise sırasıyla Si-APTES ve Si-ABT olarak adlandırılmıştır. Si, Si-APTES ve Si-ABT nin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı x ışınları spektroskopisi (EDX), fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), termo gravimetrik analiz (TGA) ve elementel analiz ile gerçekleştirilirken, tekstür yapıları ise N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (BET) ölçümleri ile belirlenmiştir. Metal iyonlarının derişimleri indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir. pH, adsorpsiyon zamanı, metal iyonların başlangıç derişimi ve yabancı iyonların etkisi gibi hedef metal iyonların adsorpsiyonunu etkileyen parametreler araştırılmıştır. Çalışmada Si-ABT'nin adsorpsiyon kapasitesi 234 mg Pb(II)/g, 258 mg Cd(II)/g, 37.1 mg Cu(II)/g ve 141 mg Ni(II)/g olarak bulunmuştur. Desorpsiyon reaktifi olarak 0.5 M HCl + 0.05 M EDTA ve çözeltisi kullanılmıştır.

Si-ABT nin adsorpsiyon performansı gerçek ve sertifikalı atık su örnekleri üzerinde araştırılmıştır. Optimum alışma koşullarında geri kazanım değerleri %90-100 aralığında olmuştur. Si-ABT'nin adsorpsiyon sürecinin zellikleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption izoterm modellerini kullanarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: mezogözenekli silika partikül, adsorpsiyon, ABT, ICP-MS



ABSTRACT

SOLID PHASE EXTRACTION OF METAL IONS BY USING MESOPOROUS SILICA PARTICLES

Bayram POYRAZ

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

June 2016, 127 pages

As a part of this study, mesoporous silica particles has been synthesized by sol-gel method under basic condition using tetraethylorthosilica (TEOS) and cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB). Modification of silica particles has been carried out with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 4-amino-2-chlorobenzethiol (ABT). Obtained silica and modified silica particles were donated as Si, Si-APTES and Si-ABT, respectively. Si, Si-APTES and Si-ABT were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermo gravimetric analysis (TGA). Textural structure were determined with N₂ adsorption-desorption (BET) measurement. Concentration of metal ions were determined with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The factors influencing the adsorption of the target metal ions such as pH, adsorption time, initial concentration of metal ions and interfering ions have been investigated. 0.5 M HCl + 0.05 M EDTA solution were used as desorption agent. The experimental adsorption capacities for Si-ABT were found to be 234 mg Pb(II)/g, 258 mg Cd(II)/g, 37.1 mg Cu(II)/g and 141 mg Ni(II)/g. The adsorption performance of Si-ABT were investigated in certified waste waters and real waste

waters. The recoveries for the metal ions under the optimum working conditions were in the range of 90-100%. The characteristics of the adsorption process of Si-ABT were evaluated by using the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm models.

Keywords: mesoporous silica particle, adsorption, ABT, ICP-MS



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren ve çalışmaya teşvik eden, her daim destekleyen tez danışmanım ve değerli hocam **Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**'na verdiği emekten dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Atomik spektroskopi laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Melis EFEÇİNAR, Arş. Gör. Melek GÜÇÖĞLU'na ve yüksek lisans öğrencisi Yasin AKYOL'a teşekkür ederim.

Tez izleme sürecinde yorum ve değerlendirmeleri ile katkıda bulunan tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU ve Doç. Dr. Saliha Ebru BÜYÜKTUNCEL hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman her türlü desteği gördüğüm hayat arkadaşım ve değerli eşim *Hazel POYRAZ*' a, eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek veren, her daim bana güvenen aileme de sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER	x
ÇİZELGELER.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Metallerin Endüstriyel Uygulamaları ve Sağlığa Zararları.....	2
2.1.1. Kurşun	2
2.1.2. Kadmiyum.....	3
2.1.3. Bakır	3
2.1.4. Nikel.....	4
2.2. Ekstraksiyon Yöntemleri	5
2.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonu ve Silika Adsorbentler.....	6
2.4. Gözenekli Silika Partiküllerin Sentezi	14
2.4.1. Doğrudan Sıvı Kristal Faz Oluşturma ile Sentez.....	14
2.4.2. Birlikte Sıvı Kristal Faz Oluşturma ile Sentez.....	15
2.5. Gözenekli Silika Partiküllere Fonksiyonel Grupların Modifikasyonu	17
2.5.1. Sonradan Fonksiyonlama ile Modifikasyon (Graftlama yöntemi)	17
2.5.2. Birlikte Üretim ile Modifikasyon (Ko-kondenzasyon Yöntemi, one-pot) ...	18
2.5.3. Periyodik Yöntem ile Modifikasyon	19
2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar	20
2.7. Karakterizasyon Yöntemleri.....	23
2.7.1. İnfrared Spektroskopisi	23
2.7.2. Elementel Analiz	24
2.7.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	24
2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X Işınları Cihazı (SEM-EDX)	25
2.8. Metal iyonlarının tayini.....	25

2.8.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	25
2.8.2. Kütle Ayırıcı	28
2.9. Hesaplamalar	29
2.9.1. İzotermiler	29
2.9.1.1. Langmuir izotermi	29
2.9.1.2. Freundlich İzotermi	30
2.9.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	31
2.9.2. Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	31
2.9.3. Adsorpsiyon Oranının Belirlenmesi	32
2.9.4. Geri Kazanım Oranının Belirlenmesi	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Reaktifler	33
3.2. Kullanılan Cihazlar	33
3.3. Deneyin Yapılışı	34
3.3.1. Silika Partiküllerin Eldesi	34
3.3.2. Silika Partiküllere 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) Bağlanması	34
3.3.3. Silika Partiküllere 2-amino-4-klorobenzenyol (ABT) Bağlanması	34
3.4. Silika Partiküllerin Karakterizasyon	36
3.4.1. FT-IR Spektrumları	36
3.4.2. Elementel Analiz Sonuçları	37
3.4.3. SEM Görüntüleri ve EDX Spektrumları	38
3.4.4. BET Analizi (N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi)	42
3.4.5. Si, Si-APTES ve Si-ABT Partiküllerin Termogravimetrik Analizi (TGA) ...	44
3.5. Si-ABT Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	45
3.5.1. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	45
3.5.1.1. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	45
3.5.1.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi	46
3.5.1.3. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	47
3.5.1.4. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi	48
3.5.1.5. Si-ABT Partiküllerin Pb(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	49
3.5.1.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Pb(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu	51
3.5.1.7. Atık Su Örneklerinden Pb(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	52

3.5.1.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması	53
3.5.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	54
3.5.2.1. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	54
3.5.2.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	55
3.5.2.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	55
3.5.2.4. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	56
3.5.2.5. Si-ABT Partiküllerin Cd(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	57
3.5.2.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Cd(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu	59
3.5.2.7. Atık Su Örneklerinden Cd(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	59
3.5.2.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması	60
3.5.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	62
3.5.3.1. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	62
3.5.3.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	63
3.5.3.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	63
3.5.3.4. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	64
3.5.3.5. Si-ABT Partiküllerin Cu(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	65
3.5.3.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Cu(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu	67
3.5.3.7. Atık Su Örneklerinden Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	67
3.5.3.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyonuna ait Adsorpsiyon Performanslarının Karşılaştırılması	68
3.5.4. Ni(II) iyonlarının Adsorpsiyonu	69
3.5.4.1. Ni(II) iyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	69
3.5.4.2. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi.....	70
3.5.4.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	71
3.5.4.4. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri.....	72
3.5.4.5. Si-ABT Partiküllerin Ni(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	73

3.5.4.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Ni(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu	75
3.5.4.7. Atık Su Örneklerinden Ni(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	75
3.5.4.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Ni(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması	76
3.6. Adsorpsiyon izotermi	77
3.6.1. Langmuir İzotermi	78
3.6.1.1. Si-ABT Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	78
3.6.1.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	79
3.6.1.3. Si-ABT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	79
3.6.1.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi	80
3.6.2. Freundlich İzotermi	81
3.6.2.1. Si-ABT Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	81
3.6.2.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	82
3.6.2.3. Si-ABT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	83
3.6.2.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi	84
3.6.3. D-R İzotermi.....	84
3.6.3.1. Si-ABT Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi.....	84
3.6.3.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi	85
3.6.3.3. Si-ABT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi	86
3.6.3.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi.....	87
4.SONUÇLAR	88
KAYNAKLAR.....	92
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Mikro, mezo ve makro gözenekli yapıların gözenek boyutları	6
Şekil 2.2. MCM-41S grubundaki gözenekli silika partiküller	7
Şekil 2.3. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı	8
Şekil 2.4. Bazik ortamda silika ve katyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi	10
Şekil 2.5. Asidik ortamda silika ve katyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. Anyonik yüzey aktif madde (Sodyum Lauril sülfat)	11
Şekil 2.7. Bazik ortamda silika ve anyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.8. Asidik ortamda silika ve anyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.9. Pluronik asit genel yapısı	13
Şekil 2.10. İyonik olmayan yüzey aktif madde ile silika partikülün arasındaki oluşan hidrojen bağının şematik gösterimi	13
Şekil 2.11. Doğrudan sıvı kristal kalıp mekanizmasıyla mezogözenekli silika partikül oluşumu	14
Şekil 2.12. Birlikte sıvı kristal faz ile mezogözenekli silika partikül oluşumu	15
Şekil 2.13. Sonradan fonksiyonlama yöntemi ile modifikasyon (graftlama).	17
Şekil 2.14. Mezogözenekli silika yüzeyindeki silanol yapılarının şematik gösterimi	18
Şekil 2.15. Birlikte üretim ile modifikasyon (Ko-kondenzasyon)	19
Şekil 2.16. Periyodik yöntem ile modifikasyon	20
Şekil 2.17. Elementel analiz cihazı genel çalışma şablonu	24
Şekil 2.18. ICP-MS cihazı	26
Şekil 2.19. Plazma Kaynağı	27
Şekil 2.20. ICP-MS cihazının kullanıldığı alanlar	29
Şekil 2.21. Tek katmanlı adsorpsiyona ait şematik gösterim	29
Şekil 2.22. Çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyona ait şematik gösterim	30
Şekil 3.1. Silika partiküllere APTES fonksiyonel grubunun bağlanması (Si-APTES)	34

Şekil 3.2. Si-APTES partiküllere 2-amino-4-klorobenzenitiol fonksiyonel grubunun bağlanması (Si-ABT)	35
Şekil 3.3. Silika partiküllerin ve ABT nin FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 3.4. Silika partiküllerin SEM görüntüsü	39
Şekil 3.5. Silika partiküllerin EDX spektrumu.....	39
Şekil 3.6. Si-APTES partiküllerin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 3.7. Si-APTES partiküllerin EDX spektrumu	40
Şekil 3.8. Si-ABT partiküllerin SEM görüntüsü	41
Şekil 3.9. Si-ABT partiküllerin EDX spektrumu	41
Şekil 3.10. Silika partiküllere ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 3.11. Si-ABT partiküllere ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	43
Şekil 3.12. Mezogözenekli silika partiküllere ait gözenek boyut dağılımı.....	43
Şekil 3.13. Silika, Si-APTES ve Si-ABT partiküllere ait Termal Analiz sonuçları ..	45
Şekil 3.14. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	46
Şekil 3.15. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi.....	47
Şekil 3.16. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	48
Şekil 3.17. Si-ABT partiküllerin Pb(II) İyonlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon performansı	51
Şekil 3.18. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	54
Şekil 3.19. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi.....	55
Şekil 3.20. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç derişiminin etkisi.....	56
Şekil 3.21. Si-ABT partiküllerin Pb(II) iyonlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon performansı	58
Şekil 3.22. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	62
Şekil 3.23. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi.....	63
Şekil 3.24. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	64
Şekil 3.25. Si-ABT Partiküllerin Cu(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	66
Şekil 3.26. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	70
Şekil 3.27. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi.....	71
Şekil 3.28. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	72
Şekil 3.29. Si-ABT Partiküllerin Ni(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı.....	74
Şekil 3.30. Pb(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	78

Şekil 3.31. Cd(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	79
Şekil 3.32. Cu(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	80
Şekil 3.33. Ni(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	81
Şekil 3.34. Pb(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	82
Şekil 3.35. Cd(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	83
Şekil 3.36. Cu(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	83
Şekil 3.37. Ni(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	84
Şekil 3.38. Pb(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	85
Şekil 3.39. Cd(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	86
Şekil 3.40. Cu(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	86
Şekil 3.41. Ni(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	87



ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Yapı yönlendirici reaktifler	10
Çizelge 3.1. Si-ABT partiküllerin üretiminde APTES ve ABT miktarlarının, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi	35
Çizelge 3.2. Silika, Si-APTES ve Si-ABT partiküllere ait elementel analiz sonuçları	38
Çizelge 3.3. Silika partiküllerin yapısal özellikleri.....	44
Çizelge 3.4. Pb(II) İyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri	49
Çizelge 3.5. Pb(II) iyonlarının Si-ABT partiküllerden desorpsiyonuna ait geri kazanım değerleri.....	50
Çizelge 3.6. Sertifikalı referans maddelerde Pb(II) iyonlarının tayini	52
Çizelge 3.7. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Pb(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı	52
Çizelge 3.8. Literatürde yeralan benzer adsorbentlerin Pb(II) adsorpsiyonuna ait performansları	53
Çizelge 3.9. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri	57
Çizelge 3.10. Cd(II) iyonlarının Si-ABT partiküllerden desorpsiyonuna ait geri kazanım değerleri.....	58
Çizelge 3.11. Sertifikalı referans maddelerde Cd(II) iyonlarının tayini	59
Çizelge 3.12. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Cd(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı	59
Çizelge 3.13. Literatürde yeralan benzer adsorbentlerin Cd(II) adsorpsiyonuna ait performansları	61
Çizelge 3.14. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır Değerleri.....	65
Çizelge 3.15. Cu(II) iyonlarının Si-ABT partiküllerden desorpsiyonuna ait geri kazanım değerleri.....	66
Çizelge 3.16. Sertifikalı referans maddelerde Cu(II) iyonlarının tayini	67
Çizelge 3.17. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Cu(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı	68

Çizelge 3.18. Literatürde yeralan benzer adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyonuna ait performansları	69
Çizelge 3.19. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri	73
Çizelge 3.20. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri	74
Çizelge 3.21. Sertifikalı referans maddelerde Ni(II) iyonlarının tayini	75
Çizelge 3.22. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Ni(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı	76
Çizelge 3.23. Literatürde Ni(II) iyonları adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	77
Çizelge 3.24. Si-ABT üzerine Pb, Cd, Cu ve Ni iyonlarının izoterm sabitleri	87

SİMGELER ve KISALTMALAR

ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
TEOS	Tetraetilortosilikat
TMOS	Tetrametilortosilikat
APTES	3-Aminopropiltrietoksisilan
ABT	2-Amino-4-klorobenzeniyol
CTAB	Setiltrimetilamonyumbromür
Si	Mezogözenekli Silika Partikül
Si-APTES	APTES ile Modifiye Edilmiş Silika Partikül
Si-ABT	ABT ile Modifiye Edilmiş Silika Partikül
D-R	Dubinin Radushkevich
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FEG	Alan Emisyonlu Tabanca
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barret-Joyner-Hollanda
DH	Dollimore-Heal
PVC	Poli Vinil Klorür
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
FSM-16	Folded Sheet Malzeme
MCM	Mobil Kristal Malzeme
SBA-15	Santa Barbara Amorphous No 15

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin gelişimiyle, farklı amaçlar için kullanılan birçok metal kaçınılmaz bir şekilde çevreye bırakılmaktadır. Yeryüzünde önemli kirleticiler arasında bulunan ağır metaller ekolojik döngü sonucunda organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir. Bu nedenle ağır metal iyonlarının bulundukları ortamlardaki miktarlarının tayin edilmesi ve/veya yüksek derişimdeki türlerin uzaklaştırılması önem arz etmektedir.

Ağır metal iyonlarının analizinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve düşük tayin sınırlarına inebilmesi açısından İndiktüf Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır. Ancak metal iyonlarının bulundukları ortamlardaki matriks etkilerinden dolayı bu teknikler ile doğrudan tayini mümkün olmamaktadır. Bu nedenle matriks etkilerini ortadan kaldıracak bazı ön ayırma işlemlerin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanan pekçok yöntem mevcut olup bu uygulanan yöntemlerden biri de katı faz ekstraksiyonudur. Son yıllarda araştırılan adsorbentlerin arasında, yüksek yüzey alanına sahip olması, kimyasal olarak inert olması, sabit bir bileşime sahip olması, toksik olmayışı, modifikasyona uygun yapısı, organik çözücülere ve ısıya karşı dirence sahip olması açısından silika partiküller önemli bir yer tutmaktadır [1,2]. Silika partiküllerin yapısında bulunan silanol grupları, çeşitli fonksiyonel grupların bağlanmasına olanak sağlar ve silika partiküllerin metal iyonlarına karşı seçiciliğini artırmak mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, gözenekli silika partiküller üretilmiş ve ardından metal iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel grup olarak 2-amino-4-klorobenzentiol (ABT) bağlanmıştır. Elde edilen partiküllerden metal iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve adsorbent olarak kullanımının belirlenmesi amacıyla, adsorpsiyonu etkileyen pH, etkileşim zamanı, metal iyonlarının başlangıç derişimi gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Partiküllerin tekrar kullanılabilirliği, ardarda yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir.

Sentezlenen partiküllerin karakterizasyonu için SEM-EDX, BET, FT-IR, TGA ve Elementel Analiz cihazları kullanılmış olup, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının derişiminin belirlenmesi için ise ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Metallerin Endüstriyel Uygulamaları ve Sağlığa Zararları

Metal iyonları, biyolojik süreçlere katılmalarına göre, yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan metal iyonlarının organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve biyolojik süreçlere dahil olduklarından, düzenli olarak besin yoluyla alınmaları gerekmektedir. Bunun yanı sıra, belli bir değerin üzerinde alındıklarında ve/veya maruz kalındıklarında ise geri dönüşümü olmayan sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ağır metal kirliliğı son zamanlarda önemli çevresel problemlere yol açarken, çok düşük derişimleri bile insan sağlığını tehdit etmeye devam etmektedir. Bu nedenle içme sularında, atık sularda ve yüzey sularında bulunan ağır metallerin belirlenmesi ve uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

2.1.1. Kurşun

11.34 grcm⁻³ yoğunluğına sahip olup, şekil alabilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyaz, zamanla havada oksidasyonu sonucu mat gri bir renk almaktadır. Kararlı elementler içinde, atom numarası en yüksek olan metal olarak bilinmektedir. Benzinlerde tetrametilkurşun ve tetraetil kurşun olarak Pb(CH₃)₄ ve Pb(CH₃-CH₂)₄, patlayıcı fitillerinde kurşun dioksit olarak ve cam endüstrisinde kurşun klorür olarak sıklıkla kullanılmaktadır [3]. Ayrıca, tarımda böcek ilaçlarında kullanımın yanı sıra, korozyona dayanımından dolayı sülfürik asit depolama, teneke kutu kapakları ve akü endüstrisinde de kullanılmaktadır [4]. Kurşun, kandaki eritrositlere bağlanması sonucunda dokulara ve kemiklere kadar taşınmaktadır. Bu nedenden dolayı hem böbreklerde tahribata hemde nörolojik bozukluklara yol açmaktadır. Yoğun maruziyetinde anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonları, asabiyet, karın ağrısı ve merkezi sinir sistemiyle ilgili çeşitli rahatsızlıklar görülmektedir. Kandaki kurşun seviyesinin artması ile IQ seviyesinin düştüğü ispatlanmıştır [5].

Kurşun, kanda 40 mgL⁻¹ seviyesini aştığı durumda tansiyonu artırıcı etkisi ortaya çıkmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre kurşun 2. sınıf kanserojen maddeler grubunda bulunmaktadır. Dünya yüzeyindeki topraklarda ortalama 17 mgkg⁻¹

kurşun olduğu gözlenirken [6], havada ise ortalama $2-80 \text{ ngm}^{-3}$ seviyelerinde kurşuna rastlanmıştır [7].

İçme sularında yaklaşık olarak $2.0 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ kurşun bulunurken, Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığının 25370 no'lu insani tüketim amaçlı sular hakkında uyguladığı yönetmelik gereği tolere edilebilir seviye $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [8].

2.1.2. Kadmiyum

$8,65 \text{ grcm}^{-3}$ yoğunluğa sahip olup, gümüş beyazlığında bulunmaktadır. PVC lerde dayanım özelliğini artırmak amacıyla Ba/Cd/Zn şeklinde, seramikte CdS olarak, şarj edilebilir pillerde Ni-Cd şeklinde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Ayrıca fosforlu gübre kullanımı ve arıtma çamurları da önemli Cd kaynağı olarak düşünülmektedir.

Yüksek Cd içeriğine sahip bitkiler ile birlikte sigara ve balıklar, insanoğlu için yüksek seviyelerde Cd maruziyet kaynaklarıdır. Bir adet sigarada $1-2 \text{ } \mu\text{g}$ Cd olduğu ve idrarda, kreatinin başına $2-3 \text{ } \mu\text{g}$ kadmiyum bulunmasının böbreklere zarar verdiği belirtilmektedir [9]. Balıklar aldıkları kadmiyumu metil ve etil bileşiklerine dönüştürürler. Bu durum sonucunda kadmiyumun, metabolik faaliyetlerde taşınımı kolaylaştığından zararlılık seviyesi artmaktadır.

Kadmiyum maruziyetinde böbrek lezyonları görülmektedir. Uzun süreli kadmiyum maruziyetinin iskelet sistemine zarar verdiği, itai-itai hastalığına yol açtığı ve kemikteki düşük mineral yoğunluğu olarak gözlenen osteoporoz rahatsızlığına neden olduğu gözlenmiştir [10].

Uluslararası Kanseri Araştırma Enstitüsü kadmiyumu grup I sınıfında bir başka ifadeyle kansere neden olan metaller grubunda değerlendirmektedir. Dünya yüzeyinde 0.1 mgkg^{-1} kadmiyum olduğu belirtilirken [11], havada ise $1-200 \text{ ngm}^{-3}$ seviyelerinde bulunmaktadır. Sağlık Bakanlığı ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda tolere edilebilir kadmiyum seviyesi $5 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [12].

2.1.3. Bakır

Yoğunluğu 8.96 grcm^{-3} , yeni kesildiğinde kırmızı-kahverengi renkte bulunurken havadaki oksidasyon sonucunda zamanla koyu yeşil bir renk almaktadır. Bakır,

özellikle elektrik endüstrisi başta olmak üzere pek çok endüstri ve sanayi uygulamalarında kullanılmaktadır. Birçok kablo türü, kaplamalar, böcek ilaçları, besin katkı maddesi olarak ve piroteknik gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadır. Bakır ile ilgili pek çok kirletici kaynağının olmasının yanısıra, içme sularındaki bakır kirlenmesinin temel sebebi olarak, suyun taşınması ve depolanması sonucunda zamanla ortaya çıkan bakır içeren borulardaki korozif etkiler olarak düşünülmektedir. Bakır, bitkilerde, ıstıdye, susam ve fındıkta bol bulunurken, seruloplazmin, sitokrom C gibi birçok enzimin yapısında da bulunmaktadır [13].

Aşırı maruziyetinde, gözdeki kornea tabakası görülebilir bir şekilde ortaya çıkmaktadır ve Wilson hastalığı görülmektedir. Karaciğer yetersizliği, nörolojik ve ruhsal sorunlarda gözlenen diğer rahatsızlıklardır [14]. Eksikliğinde ise saçlarda pigment kaybı olan Menkes hastalığı görülmektedir [15].

Uluslararası Kanseri Araştırma Enstitüsüne göre kanserojenik bir metal değildir. Toprakta ortalama bakır 39 mgkg^{-1} seviyelerindedir. Amerika'da, havada ortalama olarak $5\text{-}200 \text{ ngm}^{-3}$ seviyelerinde bulunurken, sularda birkaç μgL^{-1} den 10 mgL^{-1} e kadar bulunmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü içme suyunda bakır seviyesinin $20 \mu\text{gL}^{-1}$ yi geçmemesi gerektiğini belirtirken, Sağlık Bakanlığı ise 2 mgL^{-1} değerini limit olarak belirlemiştir [16].

2.1.4. Nikel

8.908 grcm^{-3} yoğunlukta, oldukça sert gümüş renginde, bir metaldir. Minerallerde demir, arsenik ve kükürt ile yoğun olarak bulunmaktadır. Nikel paslanmaz çelik malzemelerinde, levha kaplamada, pillerde, boyalarda, seramik ve sır yapımında sıklıkla kullanılmaktadır.

Nikel, bakır ve çinko gibi metallerin vücutta yaptığı olumlu etkileri sınırlamakla birlikte protein oluşumunu ve DNA'nın yapısını etkileyerek yenilenme sürecini zayıflatmaktadır. Ayrıca dolaşım sistemini etkilemekle birlikte sindirim bozukluklarına yol açtığı gözlenmiştir. Aşırı nikel maruziyeti mide ağrısı, eritrosit sayısının artması ve karaciğer tahribatına neden olduğu gözlenirken, nikel ve nikel alaşımlı malzemelerin insan derisi ile temas ettiğinde alerjik rahatsızlıklara neden olduğu gözlenmiştir [17]. Nikel, Uluslararası Kanseri Araştırma Kurumu tarafından olası kanserojen sınıfta değerlendirilmektedir.

Toprakta ortalama 25 mgkg^{-1} seviyelerinde, havada ise ortalama olarak $1-3 \text{ ngm}^{-3}$ bulunurken, insanların yoğun yaşadığı yerlerde $5-35 \text{ ngm}^{-3}$ değerlerine ulaşmaktadır [18].

Sağlık Bakanlığı'na göre içme suyunda $20 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ altında olması gerektiği belirtilirken, Dünya Sağlık Örgütüne göre içme suyunda Ni(II) seviyesi $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ nin altında olması gerekmektedir [19].

2.2. Ekstraksiyon Yöntemleri

Günümüzde giderek artan sanayileşme sonucunda, çeşitli çevresel örneklerde bulunan ve sağlığa zararlı olan ağır metal iyonlarının belirlenmesi ortaya çıkabilecek sağlık sorunlarının önlenmesi nedeniyle büyük önem kazanmaktadır. Diğer taraftan yüksek miktarlarının uygun adsorbentler ile ortamdan uzaklaştırılması için yeni adsorbentlerin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır.

Ortamda bulunan başka iyonların ve organik maddeler ile birlikte düşük derişimlerde bulunan metal iyonlarının belirlenmesi basamağında analitin matriksten ayrılması için, birlikte çöktürme, sıvı sıvı ekstraksiyonu, ve katı faz ekstraksiyonu gibi çeşitli ayırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Sıvı sıvı ekstraksiyonunda, ortama eklenen reaktif, hedef metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin çözünürlüğü az olduğu için eklenen organik çözücü içine göçmesi sağlanır. Bu durum fazla miktarda organik çözücü kullanıldığı için dezavantaj yaratmaktadır [20].

Birlikte çöktürmede yönteminde, oluşacak yeni bileşiklerin çözünürlükleri farkından yararlanılır. Çökelek miktarının az olması veya çökeleğin çözünürlüğünün az olması gibi istenmeyen durumları bulunmaktadır [21].

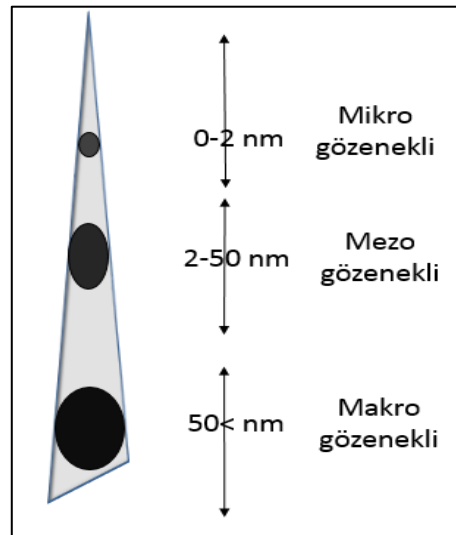
Ayrıca ifade edilen ayırma yöntemlerinde fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonunda, katı faz, metal iyonlarının adsorpsiyonu için farklı boyut ve gözenekte hedef analite karşı seçici fonksiyonel gruplar içerir. Katı bir adsorbentin belirlenen özelliklerde hazırlanabilmesi, bu nedenle de veriminin yüksek olması diğer ayırma yöntemlerinden daha üstün olmasını sağlar. Uygun

adsorbentlerin üretimi üzerine çalışmalar yapılmakta ve bunlar metal iyonlarının bulundukları ortamdan uzaklaştırılması ve tayini için kullanılmaktadır.

2.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonu ve Silika Adsorbentler

Bir çözelti içerisindeki bileşenlerin katı faz yüzeyine tutunması temeline dayanan adsorpsiyonda, adsorbentler önemli yer tutmaktadır. Üretilen adsorbentin, hedef metal iyonlarını adsorplaması için fonksiyonel grup kadar, dokusal özellikleri de uzaklaştırma verimi açısından önemlidir. İlk yıllarda, adsorbent olarak silika, alumina ve cam gibi inorganik taşıyıcı adsorbentler kullanılmıştır [22]. Sonrasında pek çok madde, adsorbent olarak üretilmiş ve çeşitli alanlarda uygulama alanına sahip olmuşlardır. Bu adsorbentler arasında aktif karbon [23,24], kitosan [25], zeolit [26], kil [27] ve polimerler [28] yer almaktadır. Son yıllarda ise çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanmış gözenekli silika partiküller, önemli yer tutmaktadır [29-36]. Gözenekli silika partiküller, IUPAC tarafından gözenek boyutlarına göre, mikrogözenekli, mezogözenekli ve makrogözenekli olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Mikrogözenekli yapılar, gözenek çapı 2 nm den küçük olan zeolit benzeri malzemelerdir. Makrogözenekli yapılar 50 nm'den daha büyük gözenek boyutuna sahip olan malzemelerdir. Mezogözenekli yapılar ise gözenek çapları 2-50 nm arasında olan yapılardır (Şekil 2.1).

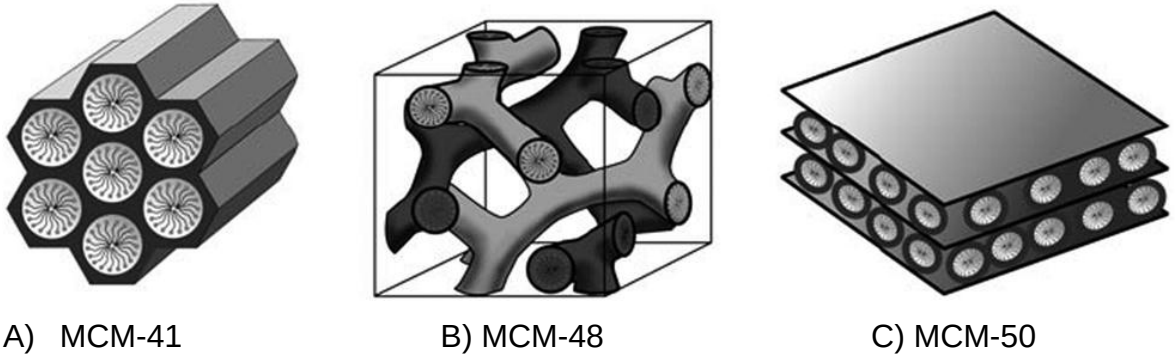


Şekil 2.1. Mikro, mezo ve makro gözenekli yapıların gözenek boyutları

İlk olarak gözenekli silika partiküller 1990 yılında Kuroda ve çalışma grubu tarafından, katyonik amonyum tuzu ile etkileştirilerek oluşturulmuştur. Bu yapı iki boyutlu hekzagonal bir geometriye sahip olup, yüzey alanının $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Bu ürüne Kanemit adı verilmiş ve FSM-16 (folded sheet mesoporous material) olarak adlandırılmıştır [37].

FSM gibi benzer yapısal özelliklere sahip gözenekli silika partiküller üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiştir. Aynı zaman dilimlerinde, benzer özelliklere sahip MCM (Mobil Kristal Malzeme) silika partiküller Mobil firması tarafından üretilmiştir [38].

Üretilen silika partiküller farklı gözenek boyutlarına ve geometrilere sahip olduğu için M41S grubu olarak adlandırılmıştır. M41S grubunda bulunan en önemli yapılar, MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 silika partikülleridir (Şekil 2.2).

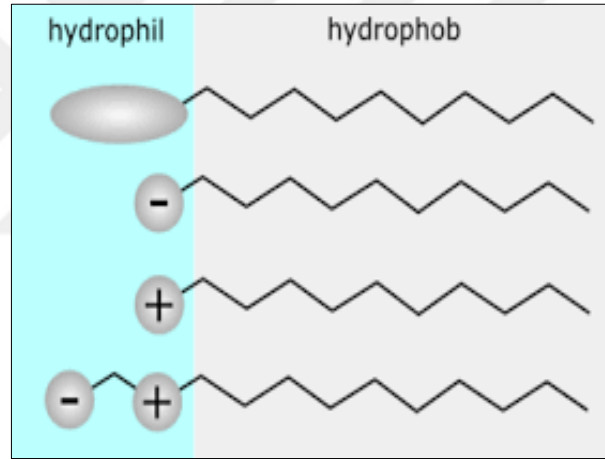


Şekil 2.2. MCM-41S grubundaki gözenekli silika partiküller [39].

M-41S moleküllerinin gözenek boyutları 2-10 nm arasında olup, bu alanda kullanılan ilk silika bazlı adsorbent olan zeolitin gözenek boyutuna (15 Å) oranla daha büyük gözenek yapısına sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde büyük moleküllerin adsorpsiyonunu gerçekleştirebilmektedirler. Gözenekli silika yapılar ve zeolit sahip oldukları hidroksil grupları açısından da farklılık göstermektedir. Gözenekli silikalardaki hidroksil grubu sayısı daha fazladır. Zeolit kalın ve kristal düzende duvarlara sahipken, gözenekli silikalarda amorf ve ince duvarlar bulunmaktadır. Zeolit, asidik yada nötr ortamda yüksek sıcaklıklarda üretilirken, gözenekli silika düşük sıcaklıkta (-10°C - 120°C) ve geniş pH aralığında üretilmektedir [39].

M-41S gözenekli silika partiküllerin kendi aralarındaki özellikleri farklılık göstermektedir. MCM-41 partiküllerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıda, MCM-48 partiküllerin gözenekleri üç boyutlu ve kübik bir yapıya sahiptir [40-44]. Hekzagonal gözenekli diğer bir silika malzeme SBA-15 (Santa Barbara Amorphous no 15) dır. SBA-15, MCM-41 in yapısına benzer şekilde 2 boyutlu heksagonal bir geometriye sahiptir. SBA-15, 4.6-30 nm arasında gözenek boyutlarına sahipken, MCM-41 in gözenek boyutları 2-4 nm arasında değişiklik göstermektedir [45]. Duvar kalınlıkları karşılaştırıldığında MCM-41, 1 nm duvar kalınlığına sahip iken SBA-15, 3-6 nm mertebelerinde duvar kalınlığına sahiptir.

Silika partiküllerin sentezi esnasında, mezogözeneklerin (mezopor) oluşması için yapı yönlendirici reaktif olarak isimlendirilen, anyonik, katyonik ve non-iyonik olabilen yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Şekil 2.3).



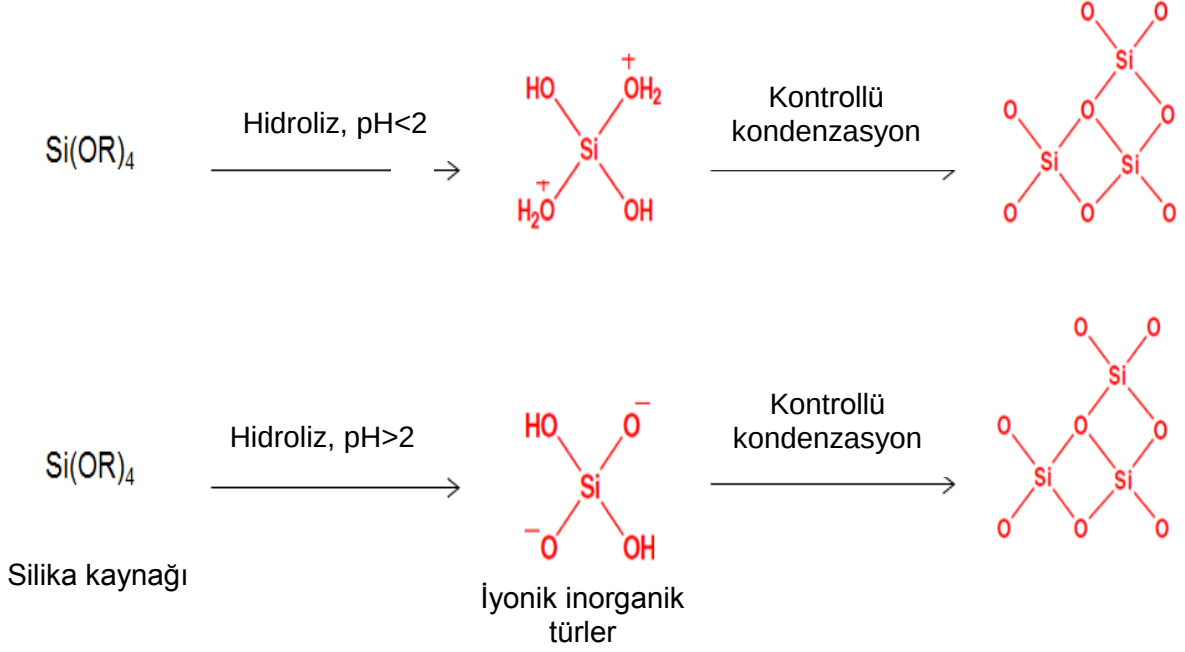
Şekil 2.3. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı

Bu yüzey aktif maddelerin farklı türleri gözenekli silika eldesinde farklı amaçlarda kullanılmaktadır (Çizelge 2.1).

Mezogözenekli silika partiküller elde edilirken, yüzey aktif maddeler ile inorganik silika kaynakları arasında elektrostatik bir etkileşim ve/veya hidrojen bağı etkileşimi gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler silika kaynağına ve ortamın pH sına göre farklı mekanizmalar üzerinden yürümektedir.

Elektrostatik etkileşim için silika kaynağının yükü, pH ve izoelektrik noktaya bağlı olarak belirlenir. Silika türleri için izoelektrik nokta 2 dir ve pH 2 nin altında olduğu

koşullarda silika türleri pozitif yüklü, pH 2 değerinin üstünde olduğu koşullarda ise negatif yüklü halde bulunmaktadır. Etkileşimler aşağıdaki reaksiyon basamaklarında belirtilmiştir.

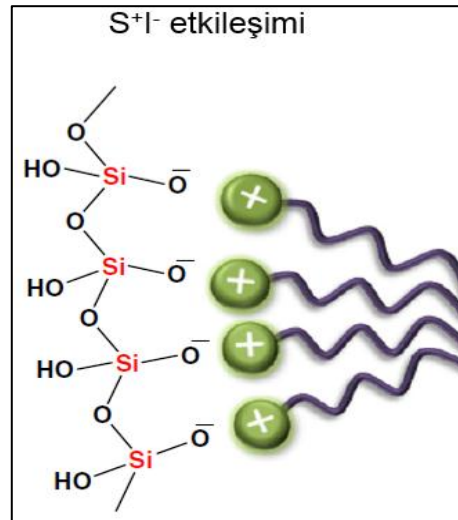
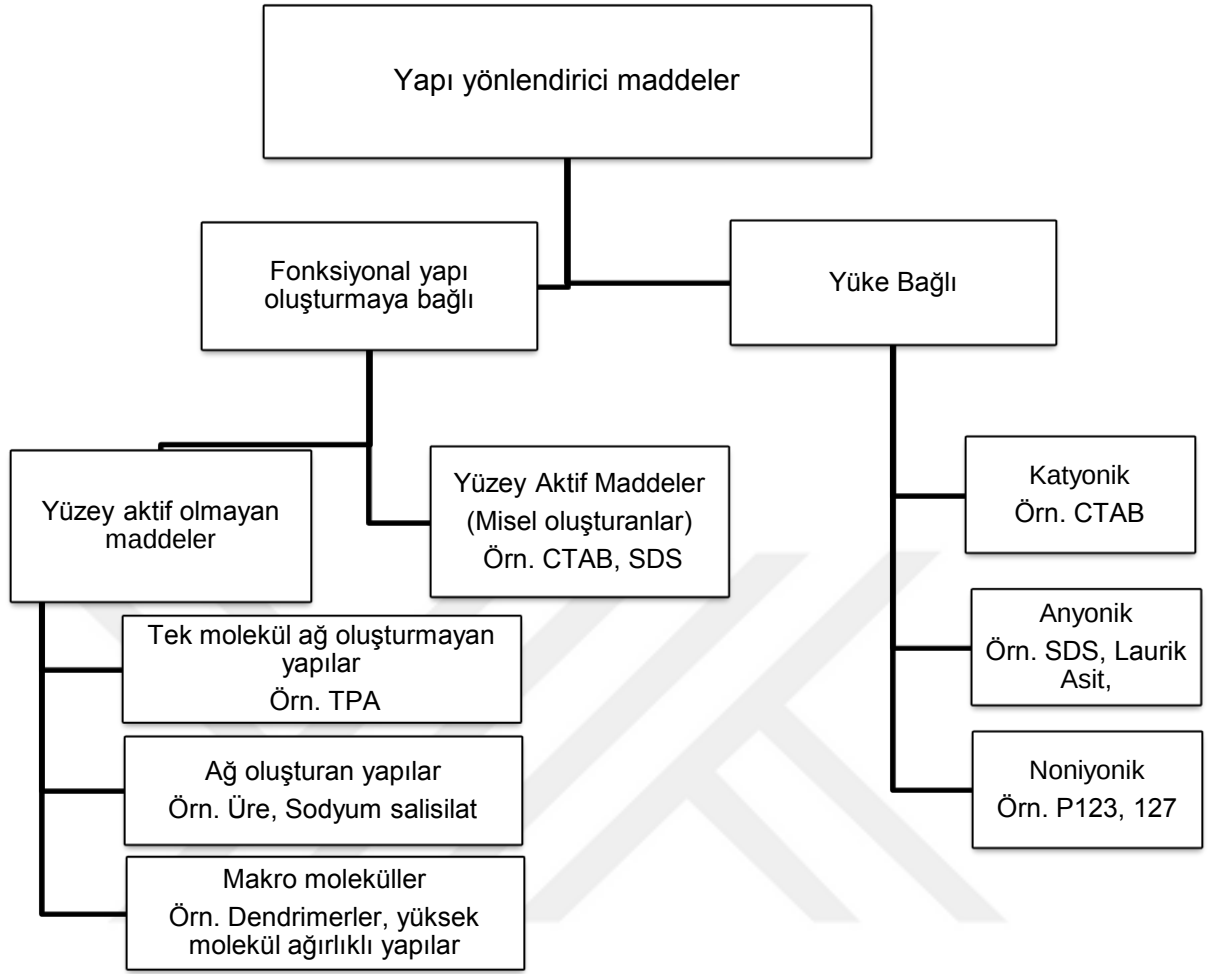


Bu mekanizmalarda, katyonik yüzey aktif madde kullanılıyor ve reaksiyon bazik koşullarda gerçekleşiyor ise, katyonik yüzey aktif maddeler ile inorganik silika arasında Şekil 2.4'te verildiği gibi bir etkileşim meydana gelmektedir.

Bu etkileşimde, silika yüzeyi negatif yükü kaplanır ve yüzey aktif maddenin pozitif yüklü hidrofilik ucu ile elektrostatik etkileşim vermektedir.

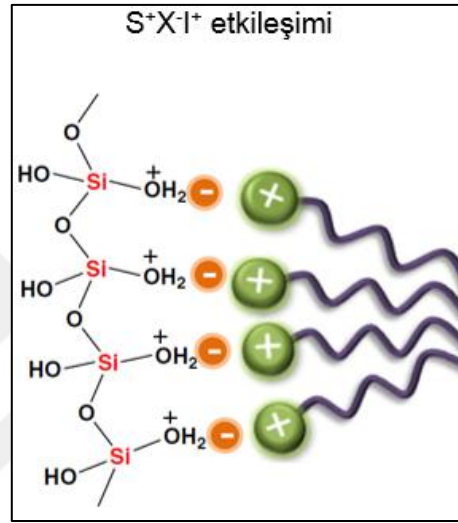
Bu tür reaksiyonlarda katyonik yüzey aktif madde kaynağı olarak Benzalkonyum klorür, Setiltrimetil amonyum bromür, Disetildimetil amonyum klorür, Lauril metil gliset-10, Hidroksi propil diamonyum klorür, Tetrametil amonyum klorür benzeri kuarterner amonyum tuzları gibi yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Kuarterner amonyum tuzları arasından kolay temin edilebilmesi, çalışma esnasında kullanım kolaylığı ve uygun gözenek boyutunu sağlaması açısından Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) tuzu gözenek oluşturma temeline dayanan bilimsel çalışmalarda en çok tercih edilen yüzey aktif madde türlerin başında gelmektedir [46,47].

Çizelge 2.1. Yapı yönlendirici reaktifler [48]



Şekil 2.4. Bazık ortamda silika ve katyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi [48]

Katyonik yüzey aktif madde kullanarak asidik koşullarda reaksiyon gerçekleşiyorsa ($\text{pH} < 2$), inorganik silika kaynağı pozitif uçludur. Yüzey aktif maddede pozitif yüklü olacağından böyle bir durumda herhangi bir etkileşim meydana gelmemektedir. Bu amaçla elektrostatik bir etkileşim gerçekleştirmek için aracı bir iyon kullanılmaktadır. Bu aracı iyonlar genellikle halojenürler (X^-) olmaktadır. Bu durumda etkileşim mekanizması Şekil 2.5 de verildiği gibi $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ şeklinde gerçekleşmektedir.



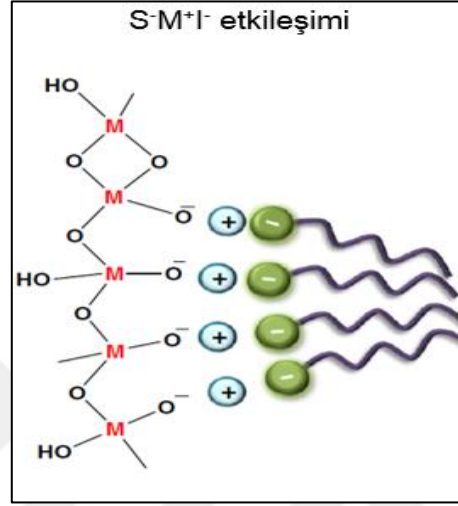
Şekil 2.5. Asidik ortamda silika ve katyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi [48]

Mezogözenekli silika partikül üretiminde sodyum dodesil sülfat, sodyum lauril sülfat benzeri uzun zincirli alkil sülfat ve fosfatlar anyonik yüzey aktif madde kaynağı olarak partikül üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 2.6).



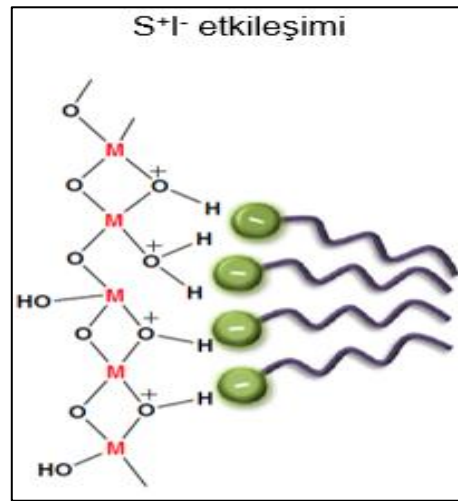
Şekil 2.6. Anyonik yüzey aktif madde (Sodyum Lauril sülfat)

Bazik çalışma koşullarında anyonik yüzey aktif madde ile mezogözenekli silika partikül üretiminde, silika yüzeyi negatif yüklüdür, ortamda bulunan yüzey aktif madde de negatif yüklü olduğundan silika yüzeyi ve yüzey aktif madde arasında bir etkileşim gerçekleşmemektedir. Bu durumda elektrostatik etkileşimi sağlamak için M^+ yapısında iyonik aracı gruplar kullanılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Bazik ortamda silika ve anyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi [48]

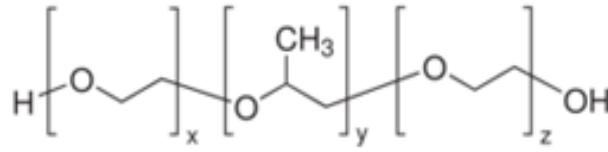
Asidik koşullarda anyonik yüzey aktif madde kullanılarak partikül üretiminde ise silika yüzeyi pozitif yüklüdür ve anyonik yüzey aktif madde ile doğrudan etkileşim vermektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Asidik ortamda silika ve anyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşiminin şematik gösterimi [48]

Anyonik yüzey aktif maddeler, katyonik yüzey aktif maddelere göre daha düşük maliyetli olması ve çevreye olumsuz etkilerinin daha az olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir.

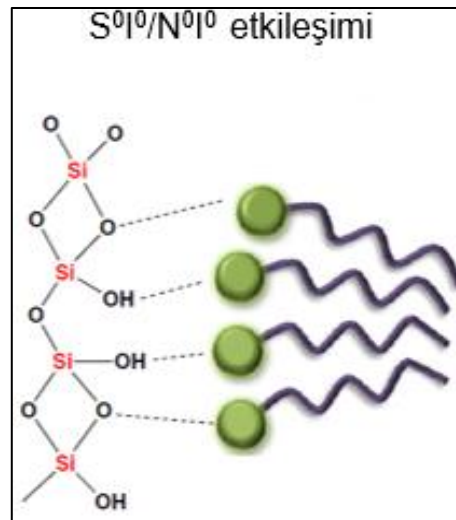
Non-iyonik yüzey aktif maddelerden gözenekli silika partiküllerin eldesinde genellikle kopolimer yapılar kullanılmaktadır. Bu yapılar arasında uzun zincirli pluronik asit önemli oranda kullanılmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Pluronik asit genel yapısı

Uzun zincirli iyonik olmayan bir yüzey aktif madde ile yüksüz inorganik silikanın etkileşimi sonucu oluşan çekim kuvvetlerinde elektrostatik etkileşimler görülmemektedir.

Bu etkileşimlerde hidrojen bağı hakim olmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. İyonik olmayan yüzey aktif madde ile silika partikülün arasındaki oluşan hidrojen bağının şematik gösterimi [48]

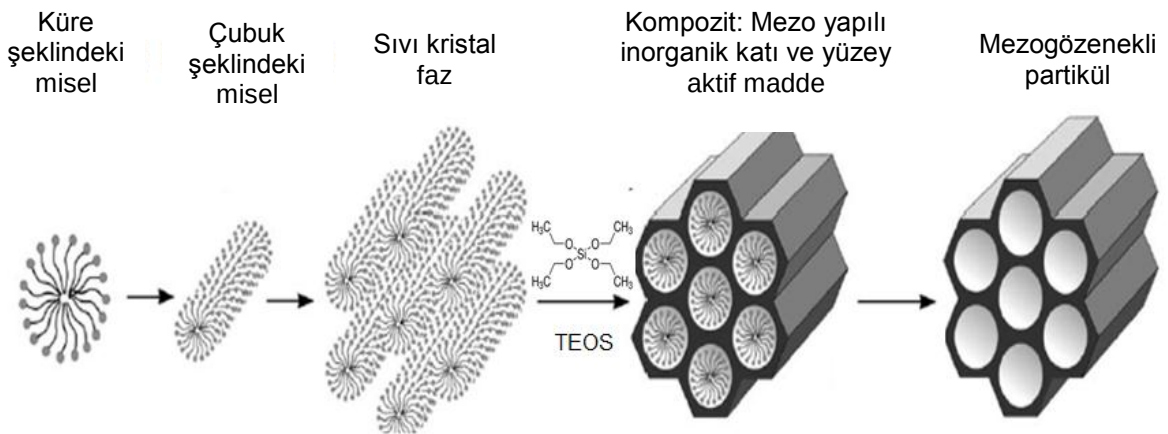
2.4. Gözenekli Silika Partiküllerin Sentezi

Mezogözenekli malzemelerin oluşum mekanizmalarını aydınlatabilmek için 1992 yılından bu tarihe kadar araştırmalar devam etmektedir.

Mezogözenekli malzemelerin üretimi iki şekilde gerçekleşmektedir. Doğrudan sıvı-kristal faz (soft-template) oluşturma yöntemi ve birlikte sıvı-kristal faz (hard-template) oluşturma yöntemleridir.

2.4.1. Doğrudan Sıvı Kristal Faz Oluşturma ile Sentez

Doğrudan sıvı-kristal faz yönteminde, asidik yada bazik koşullarda ortama bir yüzey aktif madde ilave edilmektedir. Yüzey aktif madde aynı zamanda yapı yönlendirici (Structure directing agent) olarak da ifade edilmektedir. Eklenen yüzey aktif maddelerin özellikleri, istenilen boyutta gözenek oluşturulmasında önemlidir. Yüzey aktif madde önce küre şeklinde, ardından çubuk şeklinde misellere dönüşmektedir. Çubuk şeklindeki miseller zamanla 2 boyutlu yine misellerden oluşan sıvı kristal fazı oluşturmaktadır. Sıvı-kristal faz oluştuktan sonra ortama bir inorganik silika kaynağı ilave edilerek, misel ile inorganik silika kaynağı'nın belli bir sıcaklık ve pH'da etkileştirilmesi sağlanır. Bu etkileşimin ardından inorganik polimer esaslı kompozit bir ürün olan inorganik-organik hibrit ürünü oluşmaktadır. Bu oluşan inorganik-organik hibrit kompozit yapının içerisindeki organik yapıyı uzaklaştırmak ve gözenek oluşturmak amacıyla kalsinasyon ve/veya ekstraksiyon işlemi uygulanmaktadır (Şekil 2.11). Uygulama sonucunda elde edilen silika partikül mezogözenekli silika partikül olarak adlandırılmaktadır [49].



Şekil 2.11. Doğrudan sıvı kristal kalıp mekanizmasıyla silika partikül oluşumu [50].

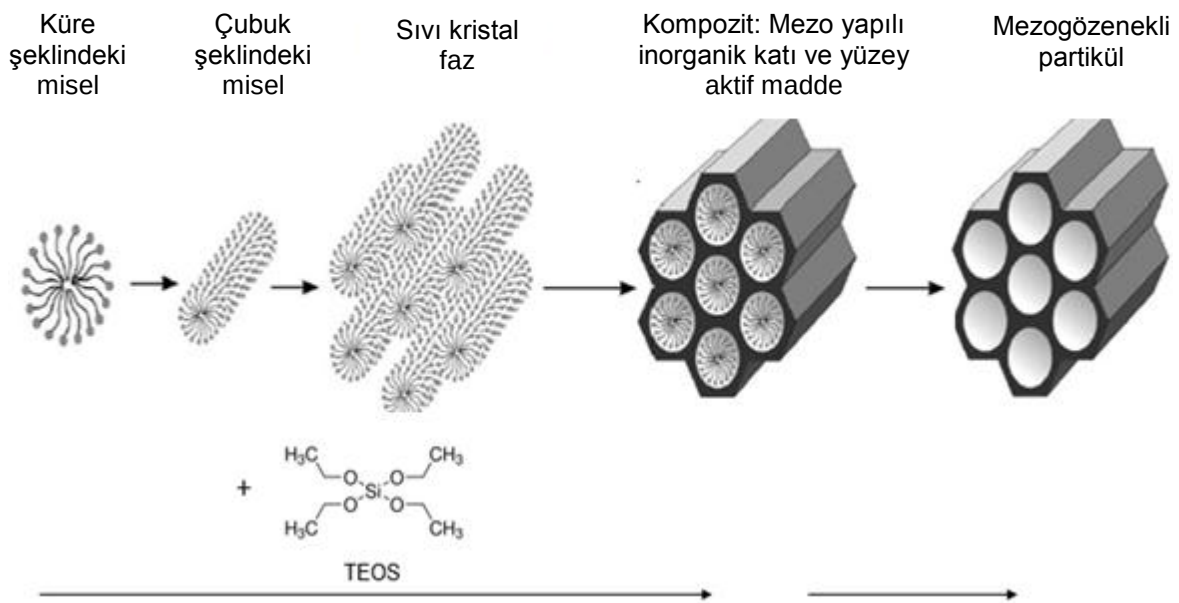
Doğrudan sıvı kristal faz üretim yönteminde, yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişiminden fazla olmalıdır.

2.4.2. Birlikte Sıvı Kristal Faz Oluşturma ile Sentez

Birlikte sıvı kristal faz yöntemi gözenekli silika partiküllerin üretim yöntemlerinden biridir.

Bu yöntemde inorganik silika kaynağı, yüzey aktif madde ile aynı anda reaksiyona katılmaktadır.

Bu katılma esnasında yapı yönlendirme molekülü olarak kullanılan yüzey aktif madde, sırasıyla önce küre şekline ardından kümeleşmiş çubuk misellere dönüşmektedir. Kümeleşmiş misel çubuklar, inorganik silikanın da etkisi ile sıvı kristal yapıya dönüşmektedir. Sıvı kristal yapı, mezo yapı inorganik ve organik hibrit maddeye, (kompozit hibrit madde) dönüşmektedir. Ardından kalsinasyon ve/veya ekstraksiyon işlemi uygulanarak mezogözenekli silika partikülü elde edilmektedir (Şekil 2.12).

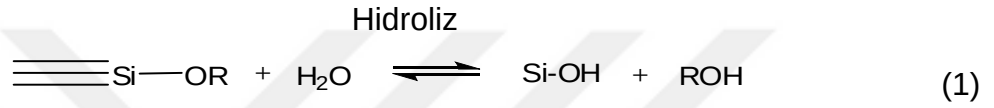


Şekil 2.12. Birlikte sıvı kristal faz ile silika partikül oluşumu [50].

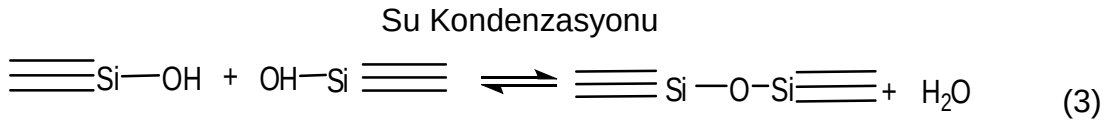
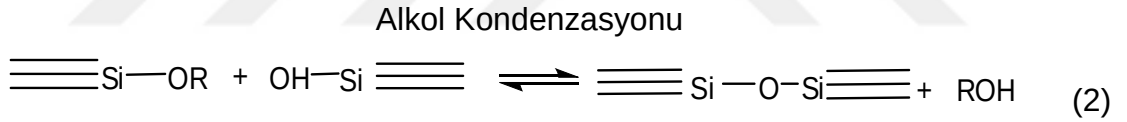
Birlikte sıvı kristal faz yönteminde yüzey aktif madde miktarı kritik misel derişiminden daha düşüktür. SBA-15 ve MCM-41 bu yöntemle oluşturulmaktadır.

Doğrudan ve birlikte sıvı kristal faz (Soft template ve hard template) oluşturarak gözenekli silika elde etme yöntemlerinde, yüzey aktif madde ve inorganik silikanın belli sıcaklık ve pH koşullarında etkileşimleri sonucunda sırasıyla sol ve jel adı verilen kolloidal suspansiyonlar elde edilirken bu reaksiyonlar sol-jel reaksiyonu olarak adlandırılır. Sol-jel reaksiyonu alkol kondenzasyonu, su kondenzasyonu ve hidroliz reaksiyonlarını kapsamaktadır. Sol-jel reaksiyonu, inorganik silikaların polimerleşme reaksiyonu olarak tanımlanmıştır [51].

Sol oluşum mekanizması, hidroliz, alkol kondenzasyonu ve su kondenzasyonu olmak üzere üç basamak içermektedir.



Hidroliz reaksiyonu sonucunda silanol grupları içeren alkoksisilan moleküllerinin sayısı önemli oranda artar ve silinol-eter (alkol) ve silinol-silanol (su) kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir. Ardından termodinamik koşullarda jel oluşumu gerçekleşir.



Mezopor silika partiküllerin eldesinde, sol-jel ile birlikte spray drying yöntemi de kullanılmaktadır.

Sol-jel yönteminin, düşük sıcaklık, hızlı reaksiyon ve seyreltik koşullarda gerçekleşme, partikül boyutunun kontrol edilebilmesi, nano boyutlarda malzemelerin üretilmesine olanak sağlaması ve oluşturulacak ürünün yapısının belirlenebilmesi (lineer, amorf, camsı) gibi avantaj ve özellikleri bulunmaktadır. Spray drying yönteminde, sıcaklık son derece hassas olup sürekli takip edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, nano boyutta malzemeler üretilemez ve reaksiyon koşullarına dışarıdan müdahale edilmesi kolay olmamaktadır. Bu nedenle adsorbent üretiminde sol-jel yöntemi benimsenmiştir.

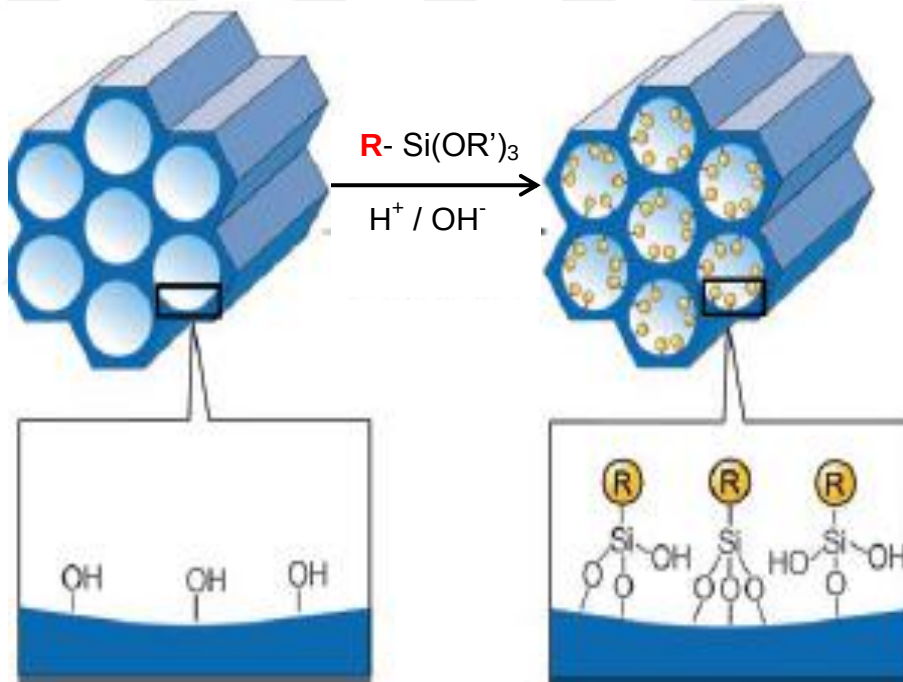
2.5. Gözenekli Silika Partiküllere Fonksiyonel Grupların Modifikasyonu

Mezogözenekli silika partiküllere organik maddelerin modifikasyonu üç şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar sonradan fonksiyonlama (graftlama), birlikte üretim (co-kondenzasyon, one-pot) ve periyodik modifikasyon yöntemleridir.

2.5.1. Sonradan Fonksiyonlanma ile Modifikasyon (Graftlama Yöntemi)

Sonradan fonksiyonlama yöntemi, post sentetik modifikasyon olarak da ifade edilmektedir.

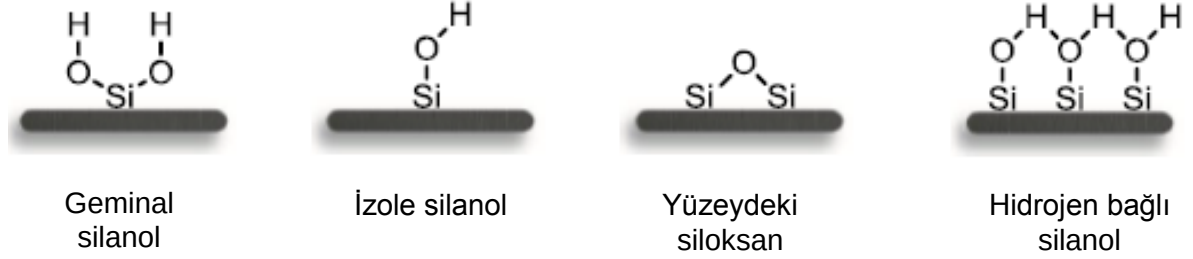
Bu yöntemde, önce gözenek oluşur. Gözenek oluşumu sağlandıktan sonra oluşan yapının fonksiyonel grup ile modifikasyonu gerçekleşmektedir (Şekil 2.13) [52].



Şekil 2.13. Sonradan fonksiyonlanma (graftlama) yöntemi ile modifikasyon

Sonradan fonksiyonlama yönteminde organo silika kaynağı olarak alkoksi silanlar $((R'O)_3SiR)$ başta olmak üzere kloro silan $(ClSiR_3)$ veya silazen $(HN(SiR_3)_3)$ kullanılmaktadır. Bu yöntemde organik R grupları değiştirilerek silikaya farklı gruplar bağlanabilmektedir. Bu etkileşimlerin olmasında gözenek yüzeyinde oluşan silanol grupları önemli yer tutar. Silanol grupları kullanılan reaktif ve uygulanan

şartlara göre farklı formlarda bulunmaktadır (Şekil 2.14). Alkoksisilan ((R'O)₃SiR) molekülleri de gözenek yüzeyindeki serbest silanol grupları ile etkileşmektedir.



Şekil 2.14. Mezogözenekli silika yüzeyindeki silanol yapılarının şematik gösterimi [53]

Bu metotda modifikasyon esnasında genelde mezogözenekler zarar görmez. Ancak gözenekler küçülür. Birlikte üretim yönteminin asidik ve bazik şartlarında kullanılmayan organosilikaların bu yöntemde kullanılabilir olması bu yöntemin öne çıkan özellikleri olarak düşünülmektedir. Fakat bu yöntemde gözeneklerin kapanması söz konusudur [54-56].

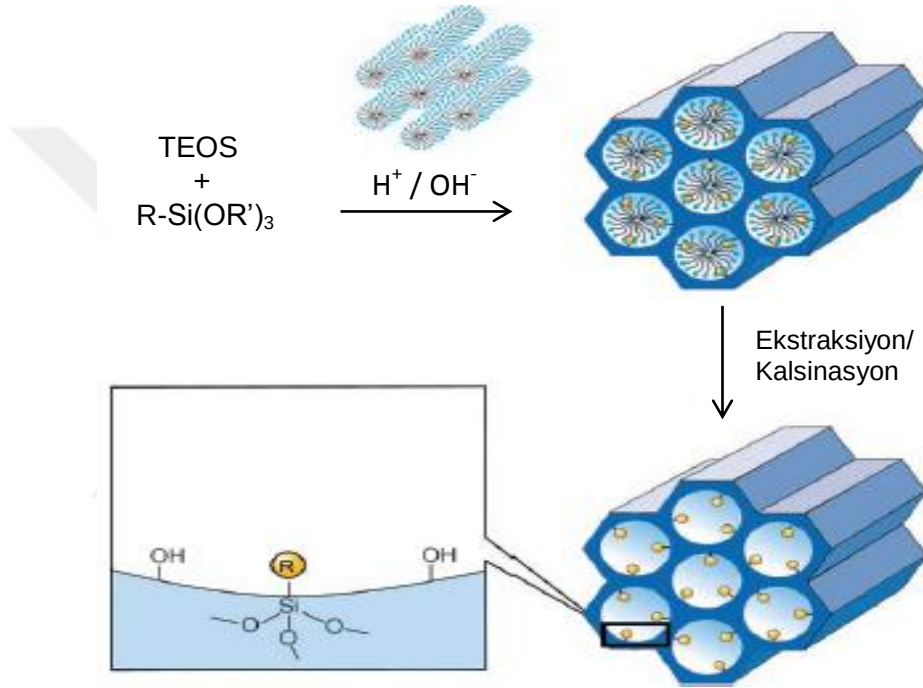
Çözücü seçimi de üretim verimini etkileyen bir unsurdur. Asefa ve ark. mezogözenekli silikaya 3-aminotrietoksisilan (APTES) bağlamışlardır. Bu reaksiyonda çözücü ortamı için toluen kullandıklarında, 3-4 mmol g⁻¹ APTES in bağlandığını gözlemlerken, etanol ve isopropanol kullanımında ise bağlanan APTES miktarının 1-2 mmol g⁻¹ olduğunu gözlemlemişlerdir [57].

2.5.2. Birlikte Üretim ile Modifikasyon (Ko-kondenzasyon, one-pot)

Organik fonksiyonel grup içeren mezogözenekli silika elde etmek için kullanılan diğer yöntem, birlikte üretim (ko-kondenzasyon) yöntemidir. Bu yöntemde, yüzey aktif madde ile birlikte alkoksi silanlar [(Si(OR)₄ (TEOS veya TMOS)] ve alkoksi organosilanlar (R'O)₃SiR aynı anda etkileştirilmektedir. Böylece tek basamakta gözeneklerin içi organik fonksiyonel gruplar ile modifiye edilir. Ko-kondenzasyon yönteminde, graftlama yöntemine göre organik gruplar genel olarak daha homojen dağılıma sahip olmaktadır. Ancak bu yöntemin bir dezavantajı; reaksiyon ortamında (R'O)₃SiR'nin derişimi yüksek ise gözenek büyüklüğü mezo boyuttan

daha küçük olmasıdır. Bu durumda da düzensiz bir yapının oluşması söz konusu olmaktadır.

Bu yöntemde gözenek yüzeyine bağlanmış organik grup oranı başlangıçta reaksiyon ortamına eklenen orandan genelde daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fazla eklenmesi durumunda ise homejen dağılımın olması garanti edilemez ve gözenek boyutu, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı değerleri düşmektedir (Şekil 2.15).



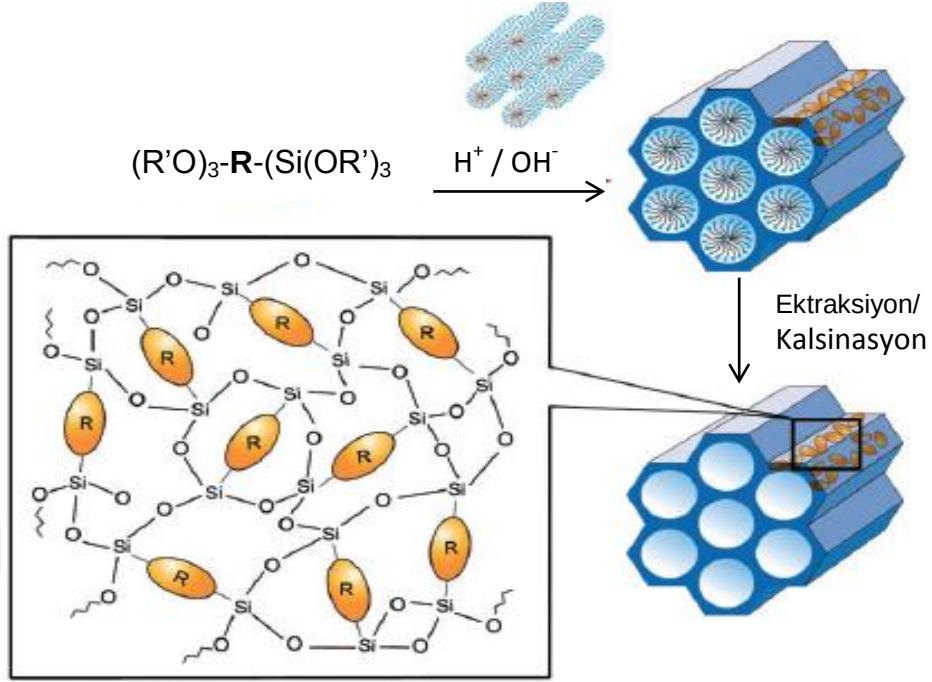
Şekil 2.15. Birlikte üretim yöntemi (Ko-kondenzasyon) ile modifikasyon [49]

Yüzey aktif maddenin kalsinasyon işlemi ile uzaklaşması esnasında ise fonksiyonel yapı bozulmaktadır. Ayrıca bu yöntemde daha kalın gözenek duvarları elde edildiği görülmüştür.

2.5.3. Periyodik Yöntem ile Modifikasyon

Bu yöntem, graftlama yöntemi ile benzer özellikler taşımaktadır. Mezo silika partikül direkt olarak sentezlenmektedir (Şekil 2.16).

Bu yöntemin graftlama yönteminden farkı TEOS kullanılmamasıdır. Tek silika kaynağı, köprü formunda bulunan bisilil $(R'O)_3Si-R-Si(OR')$ yapısıdır.



Şekil 2.16. Periyodik yöntem ile modifikasyon [49]

Graftlama ve ko-kondenzasyon yöntemlerinden farklı olarak organik birim, iki kovalent bağ ile silika matriksin üç boyutlu yapısına katılır ve böylece silika gözenek duvarlarına homojen şekilde dağılması sağlanmaktadır. Bu yöntemde, yüksek iç yüzey alanına sahip gözenekli kriojeller elde edilmektedir ($1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Bu elde edilen malzemeler termal olarak kararlı olmaktadır. Olumsuzlukları ise farklı yarıçap ve boyutta düzensiz bir gözenek sistemine sahip bir ürün meydana getirmeleri olarak düşünülmektedir [58-60].

2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Son yıllarda yüksek yüzey alanı, kimyasal inertliği, toksik olmaması, modifikasyona uygun yapısı, organik çözücülere ve ısıya karşı dirence sahip olma özelliklerinden dolayı mezogözenekli silika partiküller pek çok alanda kullanılmaktadır. Silanol grupları içeren mezo silika partiküllere çeşitli fonksiyonel grupların bağlanarak modifikasyonu sonucunda silika partiküllerin hedef analite karşı seçiciliğini artırmak mümkündür. Bu nedenle adsorpsiyon özelliği gösteren silika nanopartiküller üretilmekte ve faaliyet alanları hızla artmaktadır.

Graftlama yöntemiyle mezo silika partikül üretimi ve ağır metallerin adsorpsiyonu ile ilgili önemli çalışmalardan biri 1998 yılında Mercier ve Pinnavaia tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde kaynağı olarak kuarterner amonyum tuzu olan CTAB ile inorganik silika kaynağı olan TEOS u S^+X^- şeklinde elektrostatik etkileşim oluşturacak bir şekilde etkileştirmişlerdir. Elde edilen mezogözenekli silika partikülü 3-merkaptosilil ile modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş mezogözenekli silikayı Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır [61].

Silika partikülün modifikasyonu ve ağır metallerin adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar sonraki yıllarda hızlanarak devam etmiştir. 2003 yılında Bois ve arkadaşları inorganik silika kaynağı olarak TEOS, yüzey aktif madde olarak dodesil amini kullanarak silika partiküller elde etmişlerdir. Elde ettikleri silika partikülleri, aminopropil, aminoetilaminopropil ve merkaptopropil gruplarıyla modifiye ederek atık sulardaki Cu(II), Ni(II), Co(II), iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) iyonuna karşı merkaptopropil grubuyla modifiye edilen silika partiküllerde gözlenmiştir [62].

Liang ve ark. 2009 yılında 3-aminopropiltrimetoksilan ve tetrametoksilan ile CTAB'ın, tiyol grupları içeren fonksiyonel gruplarla modifikasyonunu birlikte üretim ile gerçekleştirmiştir. Modifiye edilen silika partiküllerin Pb(II) ve Cd(II) iyonlarına karşı adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 130 ve 39 mg g^{-1} bulunmuştur. İzoterm çalışmasında, adsorpsiyon etkileşimlerinin Freundlich izotermi ile daha uyumlu oldukları bulunmuştur [63].

2012 yılında Ebrahimzadeh ve ark. tarafından yapılan çalışmada APTES bağlanan MCM-41 ve MCM-48 silika partikülleri N-[3-(trietoksilil)propil]isonikotinamid (py) yapısı ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen partiküllerin toprak, su, balık ve bitkilerdeki Ni iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi su matriksinde py-MCM-41 için 83.00 mg g^{-1} , py-MCM-48 için 85.50 mg g^{-1} bulunmuştur [64].

Benhamou ve ark. bazik koşullarda, N-N dimetildodesilamin ve dodesilamin ile modifiye edilmiş MCM-41 ve MCM-48 i graftlama (sonradan fonksiyonlama) yöntemi ile elde etmişlerdir. Mezo silika partikül eldesinde TEOS silika kaynağı ile MCM-41 elde etmek için, CTAB ve tetrametilamonyum hidroksit, MCM-48 için ise CTAB kullanmışlardır. Ardından modifiye edilmiş mezogözenekli silika partiküllerin sulu çözeltilerdeki Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini 4.39 mmol g^{-1} değeri ile Cu(II) iyonlarına karşı göstermiştir. Adsorpsiyon izotermelerinde ise sonuçlar Langmuir izotermi ile daha uyumlu çıktığı görülmüştür [65].

Wu ve ark. TEOS ve CTAB kullanarak birlikte üretim yöntemiyle elde edilmiş 3-merkaptopropiltrimetoksilan modifiyeli MCM-41 in Cu(II), Pb(II), Cr(III) ve Ag(I) iyonlarını adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 38.12 mg g^{-1} , 66.04 mg g^{-1} , 92.08 mg g^{-1} ve 13.84 mg g^{-1} bulunmuştur [66].

2013 yılında, Soares ve ark. silika partiküllere [3-(2,2-dipyridylamine)propyl] grubunu modifiye ederek yeni bir adsorbent geliştirmişlerdir. Elde etikleri adsorbenti sulu çözeltilerdeki bazı metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla $\text{Fe(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)}$ olduğunu belirtmişlerdir [67].

İnorganik maddelerin adsorpsiyonu gerçekleştirildiği gibi organik yapıların da adsorpsiyonu modifiye edilmiş mezo silika partiküller ile gerçekleştirilmektedir. Liu ve ark. metanın MCM-41 üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır [68].

Fotokimyasal alanlarda da mezo silika partiküller önemli uygulama alanına sahiptirler. Subbiah ve Mokaya, fuleren ve çinko fitalosiyanınleri MCM-41 in kanallarına yerleştirmişler ve ışın geçirgenliği engelleme özelliklerini incelemişlerdir. Subbiah ve Mokaya ürettikleri partikülün belli değerlerde ışını geçirme ve engelleme özelliklerine sahip olduklarını gözlemlemişlerdir [69].

Chen ve arkadaşları MCM-41'i, trietoksi-3-etilendiaminopropilsilan ile modifiye ettikten sonra, mezogözenekli silika partikülün fotoluminesans özelliklerinin 20 kat arttırdığını gözlemlemiştir [70].

Literatürde mezogözenekli silika partiküller ile farklı katalizörlerinde üretildiği rapor edilmektedir [71-73].

Nanoteknoloji alanında mezo silika partiküller ile yapılan pek çok çalışma da mevcuttur. Mezogözenekli silika partiküllerin gözenek boyutları, 300 nm den daha küçük olduğundan, tedavi amacıyla oldukça önemli bir yere sahip olduğu düşünülmektedir. Özellikle ilaç taşıma alanında da sıklıkla kullanılmaktadır. Mezogözenekli silikaların yüksek yüzey alanının etkisiyle birçok ilaç yüksek verimle kolaylıkla adsorbe edilebilmektedir. Acosta ve ark., Melamin dendrimerlerini SBA-15 e bağlamış ve bunun sonucunda ilaç taşımada olumlu sonuçlar elde etmişlerdir [74].

Gözenekli silika partiküllerin farklı alanında yapılan diğer bir çalışmada da Descalzo ve ark. MCM-41 üzerine amino grubu graftlayarak kemosenör üretmişlerdir [75].

2.7. Karakterizasyon Yöntemleri

2.7.1. İnfrared spektroskopisi

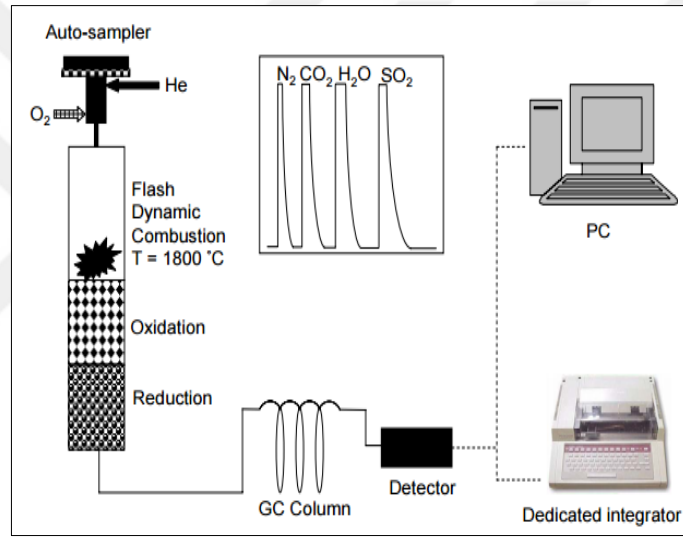
Elektromanyetik spektrumun dalga sayısı $12800-10\text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0.78-1000\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki ışınların, belirli bir dipol momentine sahip moleküller ile etkileşmesi sonucunda, moleküldeki bağların titreşim frekanslarını ölçerek, moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren spektroskopik yöntemidir.

Bir molekülün infrared ışınlarını absorplayabilmesi için moleküldeki titreşim veya dönme hareketleri sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişim olması gerekmektedir. Bu nedenle IR spektroskopisi polar moleküllerde uygulanabilmektedir. Analitik uygulamalarda en çok $4000-670\text{ cm}^{-1}$ veya $2.5-15\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki bölge kullanılmaktadır. Sistemde elde edilen veriler önce zaman

alanından frekans alanına aktarılır. Bu durum sonucunda elde edilen değişik frekanslar, absorpsiyonlar olarak grafiğe dökülmektedir. Günümüzde Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmaktadır.

2.7.2. Elementel Analiz

Katı, sıvı ve gaz örneklerde bulunan inorganik ve organik maddelerin yapısındaki karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementlerinin, 950 °C – 1050 °C oksijen gazı ile yakılarak, ortaya çıkan N₂, CO₂, H₂O ve SO₂ gazlarının kolonda tutulması temeline dayanmaktadır.



şekil 2.17. Elementel analiz cihazı genel çalışma şablonu

2.7.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz elementel ve moleküler parçalanmaları kütle değişimi temeline dayanarak gösteren önemli karakterizasyon tekniklerinden biridir. Termogravimetrik analiz cihazında, örnek ve referans kefesi olarak, iki adet kefe bulunur. Numuneye uygulanan sıcaklık sonucunda, örnek kefedeki kütle azalırken, referans kefedeki kütle değişmez. Bunun sonucunda sıcaklığa karşı kütle kaybı grafiğe aktarılmaktadır.

Yapılan termogravimetrik analizde numuneler, katı halde en az 5 mg olacak şekilde cihaza koyulmuş ve 1200 °C'ye kadar 10 °C dakika⁻¹ artış hızıyla ve 75 mldakika⁻¹ azot gazı atmosferinde ısıtma işlemine maruz bırakılmıştır.

2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X Işınları Cihazı (SEM-EDX)

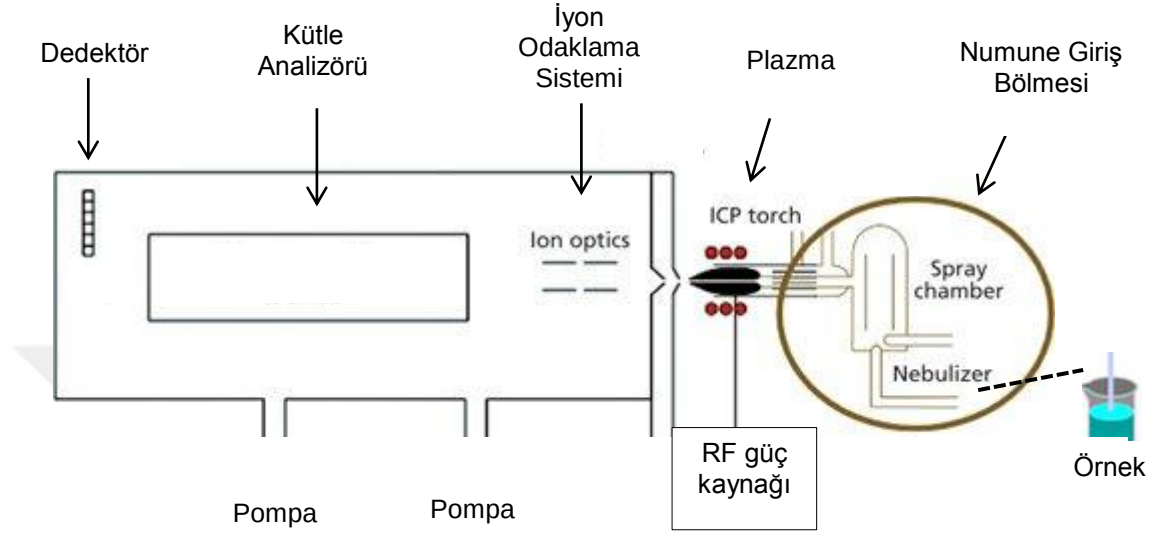
Son dönemde numunelerin morfolojik özellikleri ve kimyasal karakterizasyonlarını aydınlatmak açısından kullanılan önemli cihazlardan biri olarak görülmektedir. Taramalı elektron mikroskopunda numuneye, belli bir enerjiye sahip elektronlar çarptırılır ve bu etkileşim sonucunda numuneden saçılan elektronlar ile birlikte, X ışınları ve ikincil elektronlar dedektörde algılanır. Ardından, dedektörde algılanan elektronlar önce sinyale hemen arkasından da görüntüye dönüştürülür. Eğer numunenin iletkenliğinden kaynaklı olarak yeterli görüntü alınamıyor ise, numune, altın yada altın-palladyum karışımı ile kaplanarak iletken hale getirilir. Bu işlem için numuneler uygun potansiyelde oluşan plazma ortamında, yaklaşık 5 nm kalınlıkta kaplanır. Kaplanan numune mikroskoba yerleştirilerek stage içinde, belli bir yükseklikte (en az 5 mm - en fazla 25 mm) ve belli bir odak ayarında yada hüzmeye genişliğinde (1-7), alan emisyonlu tabanca (FEG = Field emission gun) ışık kaynağı ile etkileştirilir. Üretilen partiküllerin analizinde, 1-15 kv arasında hızlandırma potansiyeline sahip bir voltaj uygulanmış ve görüntüler secondary (ikincil) elektron dedektörü kullanılarak alınmıştır.

2.8. Metal iyonlarının tayini

2.8.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Atomik spektroskopinin en önemli süreci olan atomlaştırma ve uyarma, absorpsiyon spektroskopisinin ilk yıllarında kıvılcım, alev ve elektrik arkı ile gerçekleşmekteydi. Günümüzde de bu yöntemler uygulama alanı buluyor olsa da, plazma kaynaklı cihazlar daha üstün özelliklere sahip olduğundan daha çok tercih edilmektedir. Plazma, alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemlerine göre, uyarılma basamağında daha yüksek sıcaklıklara ulaşmasından dolayı elementler arasında daha az girişimin gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu durum sonucunda elementlerin çoğu için belli uyarılma şartlarında iyi spektrumlar elde edilmektedir. Bu nedenle çok düşük derişime sahip numelerde bile bir çok element aynı anda analiz edilebilmektedir. Bununla birlikte çok geniş derişim aralığında çalışmakta mümkün olmaktadır. Ayrıca ametallerin de analizine olanak sağlamaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ise uygun uyarma koşulları

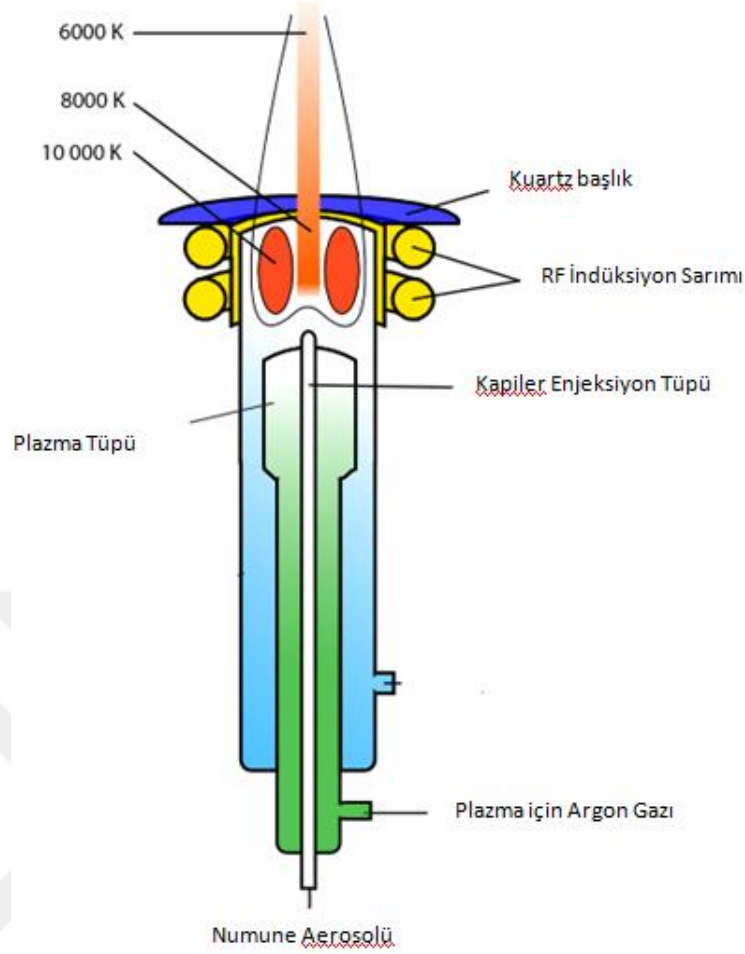
elemente göre farklılık gösterdiğinden pek çok elementin aynı anda analizi mümkün olmamakta ve belli derişimin altında çalışma imkanı bulunmamaktadır [76-78]. ICP-MS cihazı, atomik düzeyde plazma ile uyarılan atomların belli bir m/z oranında sayılmasına dayanır.



Şekil 2.18. ICP-MS cihazı

ICP-MS cihazı, numune giriş bölgesi (peristaltik pompa, nebulizer, spray chamber), plazma (torch, gümüş coil ve enjektör), iyon odaklama sistemi (sample, skimmer huni, elektronik lens ve çift deflektör), üretilen iyonların kütle/yük'e göre ayrıldığı kütle analizörü, dedektör ve vakum sisteminden oluşur [79].

ICP de en temel unsur, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan, içerisinde nötr atom, elektron, katyon bulunan yüksek enerjili ve iletken bir gaz olan plazmadır. Plazmanın oluştuğu bölge iç içe geçmiş iki kuvars tüpten yapılmıştır. Sistemde akış ve soğutma amacıyla kullanılan argon gazı, plazmanın oluşmasında da destekleyici amaçla kullanılmaktadır.



Şekil 2.19. Plazma Kaynağı

Argon gazı, ara borudan geçerek uç kısımdaki indüksiyon bobininin sarıldığı bölüme kadar ulaşır. Bu bölümde, gücü 27 ve/veya 41 Mhz'de 0.5-2 kw'lık bir radyo indüksiyon jeneratörü ile desteklenen Tesla bobininin ürettiği kıvılcımla iyonlaştırılması sağlanır. Ardından elektronlar argon atomları ile çarpıştırılarak daha fazla sayıda elektron oluşturulur. Elde edilen elektron ve iyonların manyetik alanla etkileştirilerek aynı yöne doğru akması sağlanır. Bu manyetik alanda indüksiyon bobini tarafından oluşturulur. Bu etkileşimlerin ardından ortamın bu akıya karşı gösterdiği direnç nedeniyle ortam sıcaklığı 10000 K'e kadar yükselmektedir.

Numune ise nebulizer vasıtasıyla spray chamber bölgesine aerosol olarak verildikten sonra oluşturulan negatif basınç yardımıyla argon gazı ortamında taşınarak en içteki kuvars borudan geçer ve plazma içerisine taşınır. Bu bölgede plazma ile etkileşir. Bu esnada RF jeneratörünün frekansı artırılarak sıcaklık

yükseltilir. En yüksek sıcaklık yüksek akım bölgesinde oluşur. Bu bölgede atom ve iyonlarına ayrılan örnek, iyon optik sistemde bulunan örnek ve süzgeç huni olarak ifade edilebilen sample ve skimmer cone'ların arasından kütle ayırıcına geçer.

2.8.2. Kütle Ayırıcı

ICP bölgesinden gelen atom ve iyonlar kütle ayırıcında belli m/z oranlarına göre ayrılırlar. En bilinen kütle ayırıcı tipi 4 adet paralel molibden çubuktan oluşan, her bir çubuğun elektriksel olarak birbirine bağlı olduğu ve elektrot olarak iş gördüğü kuadropol'dür. Kütle ayırıcıların tarama hızları oldukça yüksek olmakta ve kütle spektrumu 100 ms' den daha az bir sürede elde edilebilmektedir.

Çubukların bir çiftinin doğru akım kaynağının pozitif tarafına, diğer çiftinin ise negatif tarafına bağlandığı bu sistemde her çubuk çiftine alternatif akım potansiyeli uygulanır.

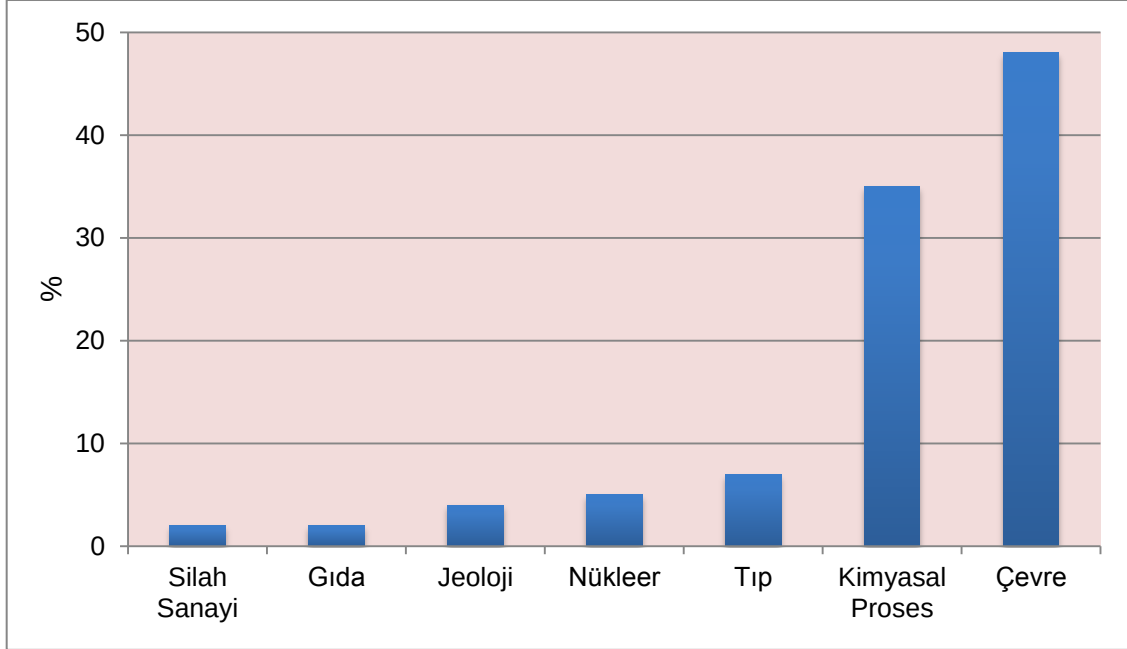
Belli bir m/z değerine sahip pozitif yüklü iyonlar yuvarlak bir delikten cihaza girdikten sonra manyetik alanında etkisiyle quadropolde ilerlemeye başlarlar. Belli bir m/z oranına sahip olmayanlar ise çubuklara çarparak ortamdan ayrılırlar. Belli bir m/z değerine sahip olup geçebilenler dedektöre ulaşarak burada m/z oranına göre sınıflandırılmaktadır.

Kuadropol'de farklı kütlelere sahip iyonların davranışlarını, çubuklar arası uzaklık, alternatif akım potansiyeli, doğru akım potansiyeli, frekans, genlik ve kütle/yük oranı belirlemektedir.

ICP-MS' de spektral girişimler ve spektral olmayan girişimler söz konusu olmaktadır. Spektral girişimler aynı kütle/yük (m/z) oranına sahip iki iyonunun kütle ayırıcının kuadropol bölgesinde ayıramamasından kaynaklanır. Bu girişimleri önlemek için çarpışma/reaksiyon hücreleri ve yüksek çözünürlüklü ICP-MS kullanılabilir. Spektral olmayan girişimler ise matriks etkisine dayalı olan plazmanın kendisinden kaynaklanan ve plazma gazları ile oluşan (^{16}O , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, ^{40}Ar , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$) girişimlerdir.

Spektral olmayan girişimler farklı izotop kullanarak, iç standart kullanılarak ya da matriksin türüne göre yapılan kalibrasyon çalışmaları ile giderilebilir.

ICP, düşük tayin sınırları, izotropik oranları ölçebilmesi bir çok elementi aynı anda analiz edebilmesi, duyarlı ve hassas olması açısından önemli bir analiz tekniği olup pekçok alanda kullanım alanına sahiptir [80]. (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. ICP-MS cihazının kullanıldığı alanlar

2.9. Hesaplamalar

2.9.1. İzotermiler

2.9.1.1. Langmuir izotermi

Adsorbent üzerine gerçekleşen adsorpsiyonun, tek katmanlı (monolayer) ve homojen dağılımlı olduğunu ifade etmektedir (Şekil 2.21) [81].



Şekil 2.21. Tek katmanlı adsorpsiyona ait şematik gösterim

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik-2.1 ile verilmektedir.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{mb}} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}}$$

Eşitlik-2.1

Bu Eşitlikte

Q_{eq} : Adsorbentin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1}).

C_{eq} : Metal iyonlarının dengedeki derişimi (mgL^{-1}).

Q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1}).

Ayrıca grafikten elde edilen değerler R_L ve b sabitleri hakkında bilgi vermektedir.

R_L , izotermin şeklini ifade ederken, b sabiti ise Langmuir adsorpsiyon sabitini vermektedir.

2.9.1.2. Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorbent ve adsorplanan madde arasındaki ilişkinin, adsorbentin yüzeyinde çok katmanlı ve heterojen dağılımlı bir yayılmanın olduğunu ifade etmektedir (Şekil 2.24) [82].



Şekil 2.22. Çok katmanlı ve heterojen adsorpsiyona ait şematik gösterim

Freundlich izotermi aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$\ln Q = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C$$

Eşitlik-2.2

Bu Eşitlikte;

Q : Adsorbentin gramı başına adsorplanan analit miktarı (mgg^{-1})

C : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan analit derişimi (mgL^{-1})

n : Karakteristik Freundlich izoterm katsayısı

K_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti

Freundlich izoterm grafiğinde eğimden $1/n$ değeri hesaplanırken, y eksenini kesim noktasından ise $\ln K_f$ değeri hesaplanmaktadır. Bu elde edilen değerden,

adsorpsiyon kapasitesi olarak ifade edilen ve adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren K_f değeri bulunmaktadır. $1/n$, 0-1 arasında değerler alırken, adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini ifade etmektedir. Yüzey ne kadar heterojense bu değer o kadar sıfıra yaklaşmaktadır.

2.9.1.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Bu izoterm modeli, Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Dubinin-Radushkevich izotermi, adsorbentın molekölü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değerine bağılı olarak adsorpsiyonun fiziksel yada kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir [83].

Dubinin-Radushkevich izotermi aşağıda ifade edilen formülle hesaplanmaktadır.

$$\ln Q = \ln Q_m - \beta \varepsilon$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

Eşitlik-2.3

Bu Eşitlikte;

- Q : Birim adsorbent tarafından adsorplanan analit miktarı (mg g^{-1})
- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan analit derişimi (mol L^{-1})
- Q_m : Hipotetik adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
- β : D-R izoterm sabiti ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
- E : Adsorpsiyon enerjisi (kJ mol^{-1})

Burada ε Polanyi potansiyeli olup, $RT \ln(1 + 1/C_e Q)$ 'ye eşittir. $\ln Q$ ise ε^2 ye karşı grafiğe geçirildiğinde; y eksenini kesim noktası $\ln Q_m$ değerini verirken, eğim ise β değerini vermektedir.

2.9.2. Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan formöl Eşitlik-2.4 te verilmiştir.

$$Q = \frac{[(C_o - C)V]}{m}$$

Eşitlik-2.4

Burada;

- Q : Adsorpsiyon kapasitesi (mg metal iyon/g partikül)
C₀ : Başlangıç derişimi (mgL⁻¹)
C : Adsorpsiyon sonrası okunan derişim (mgL⁻¹)
V : Çözelti hacmi (L)
m : Partikül miktarı (g)

2.9.3. Adsorpsiyon Oranının Belirlenmesi

% Adsorpsiyon oranın belirlemek için Eşitlik-2.5 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{Q_{\text{iyon}}}{Q} \times 100 \quad \text{Eşitlik-2.5}$$

Burada;

- Q_{iyon} : Başlangıçta ortamda bulunan iyon derişimi (mgL⁻¹)
Q : Adsorpsiyon sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan iyon derişimi (mgL⁻¹)

2.9.4. Geri Kazanım Oranının Belirlenmesi

Geri kazanımı belirlemek amacıyla Eşitlik-2.6 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{C_d}{C_0 - C} \times 100 \quad \text{Eşitlik-2.6}$$

Burada;

- C₀ : Başlangıçta ortamda bulunan iyon derişimi (mgL⁻¹)
C : Adsorpsiyon sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan iyon derişimi (mgL⁻¹)
C_d : Desorpsiyon sonrasında ölçülen iyon derişim (mgL⁻¹)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

Silika partiküllerin sentezinde Tetraetil ortosilikat (TEOS) (Merck) ve hekzadesil-trimetil-amonyum bromür (CTAB) (Merck) kullanılmıştır. Partikül yüzeyinin fonksiyonlanması amacıyla (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ve 2-amino-4-kloro-benzotiyol (ACBT) (Merck), çözücü olarak toluene ve ksilen (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında hidroklorik asit, nitrik asit (Merck) ve sodyum hidroksit (Merck) kullanılmıştır.

Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) standard çözeltileri (1000 mgL^{-1}), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzlarının deiyonize suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Yabancı iyonlar varlığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} ve Zn^{2+} , Ca^{2+} için nitrat tuzları, anyonlar için ise NaCl, MgSO_4 (Merck) tuzları kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Metal iyonlarının derişimlerinin ölçümünde ICP-MS (Thermo-X, Series2) cihazı kullanılmıştır. ICP-MS ölçümlerinde hedef metallerin ^{208}Pb , ^{111}Cd , ^{63}Cu ve ^{58}Ni izotoplarından yararlanılmıştır.

pH metre olarak ISTEK marka NeoMet pH-220L model cihaz, çözeltilerin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır. Barnstead, Nanopure Diamond model deiyonize su cihazı çözeltilerin derişimlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Partikül ve metal iyonlarının etkileşimlerini gerçekleştirmek amacıyla karıştırma işlemi IKA marka KS 260 model çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Üretilen partiküllerin yüzey morfolojisi ve boyutlarını incelemek amacıyla SEM (FEI Quanta FEG 250), karakterizasyonu için ise FTIR (Shimadzu Prestige-21) cihazları kullanılmıştır. Elementel içerikleri belirlemek için Elementel analiz cihazından (Thermo Scientific, FLASH 2000) ve EDX den (Apollo X AMATEK) yararlanılmıştır. Termal özelliklerini incelemek için termal analiz cihazı (Shimadzu DTG 60), yüzey alanı ve gözenek boyutunun belirlenmesinde Quantachrome (Autosorb ASiQwin, USA) marka gaz sorpsiyon analiz cihazı kullanılmıştır.

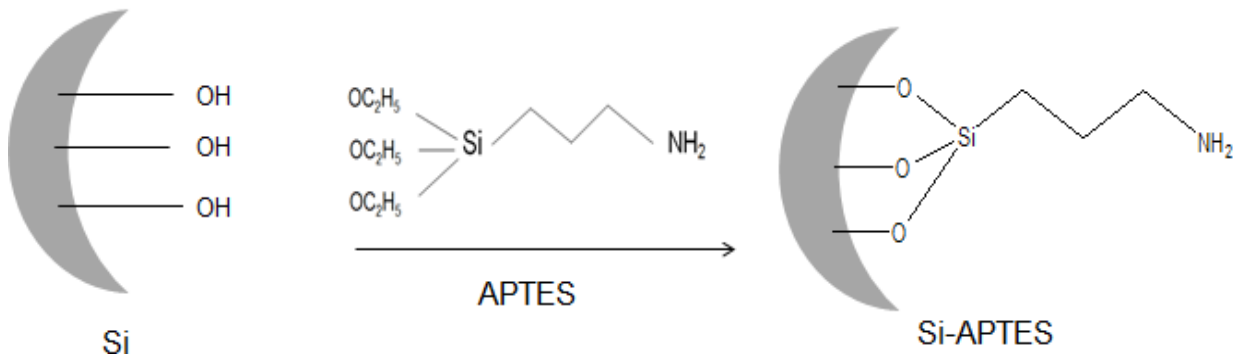
3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Silika Partiküllerin Eldesi

0.1 M NaOH çözeltisi (50 mL) üzerine yüzey aktif madde olarak 1.82 gr CTAB ilave edilmiş ve 60 °C'de çözününceye kadar karıştırılmıştır. Ardından bir behere alınan 10 mL TEOS üzerine, hazırlanan karışım ilave edilmiş ve 0.1 M HCl ile pH 8'e ayarlanmıştır. Elde edilen silika partiküller üç kez su ile yıkandıktan sonra etüvde 40°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Partiküllerden yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması amacıyla 560 °C ye kadar kademeli ısıtma programı uygulanmıştır.

3.3.2. Silika Partiküllere 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) Bağlanması

1.0 g partikül tartılarak üzerine 30 mL toluen ilave edilmiştir. Ardından ultrasonik banyoda 15 dakika etkileştirildikten sonra üzerine (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ilave edilerek 110 °C de 12 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım santrifüjlenip deiyonize su ve alkol ile üç kez yıkanmıştır. Silika partiküller ile APTES reaksiyonuna ait şematik gösterim Şekil 3.1 de verilmiştir. Elde edilen partiküller Si-APTES olarak adlandırılmıştır.

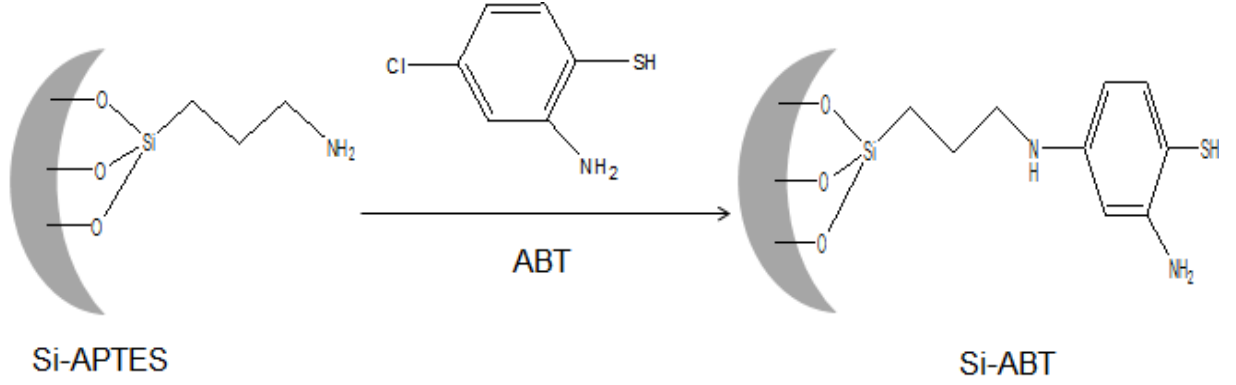


Şekil 3.1. Silika partiküllere APTES fonksiyonel grubunun bağlanması (Si-APTES)

3.3.3. Silika Partiküllere 2-amino-4-kloro-benzentiol (ABT) Fonksiyonel Grubunun Bağlanması

Elde edilen Si-APTES partiküllerden 0.5 g alınarak üzerine 10 mL ksilen ve 0.16 g 2-amino-4-kloro-benzentiylol (ABT) ilave edilerek oda sıcaklığında 72 saat karıştırılmıştır. Ardından elde edilen partiküller su ile 3 kez yıkanmıştır. Amin grubu

içeren silika partiküller ile ABT arasındaki reaksiyon Şekil 3.2 de verilmiştir. Elde edilen partiküller Si-ABT olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.2. Si-APTES partiküllere 2-amino-4-klorobenzenitiyol fonksiyonel grubunun bağlanması (Si-ABT)

Partiküllere fonksiyonel grubun yüksek oranda bağlanması hedeflendiğinden farklı oranlarda APTES ve ABT kullanılarak Si-ABT partiküller üretilmiştir. Elde edilen partiküller, 100 mgL^{-1} Pb(II) iyonlarını içeren çözeltiler ile adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılarak en uygun APTES ve ABT miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre 4.0 mL APTES ve 0.16 g ABT kullanılmasının yeterli olduğuna karar verilmiştir.

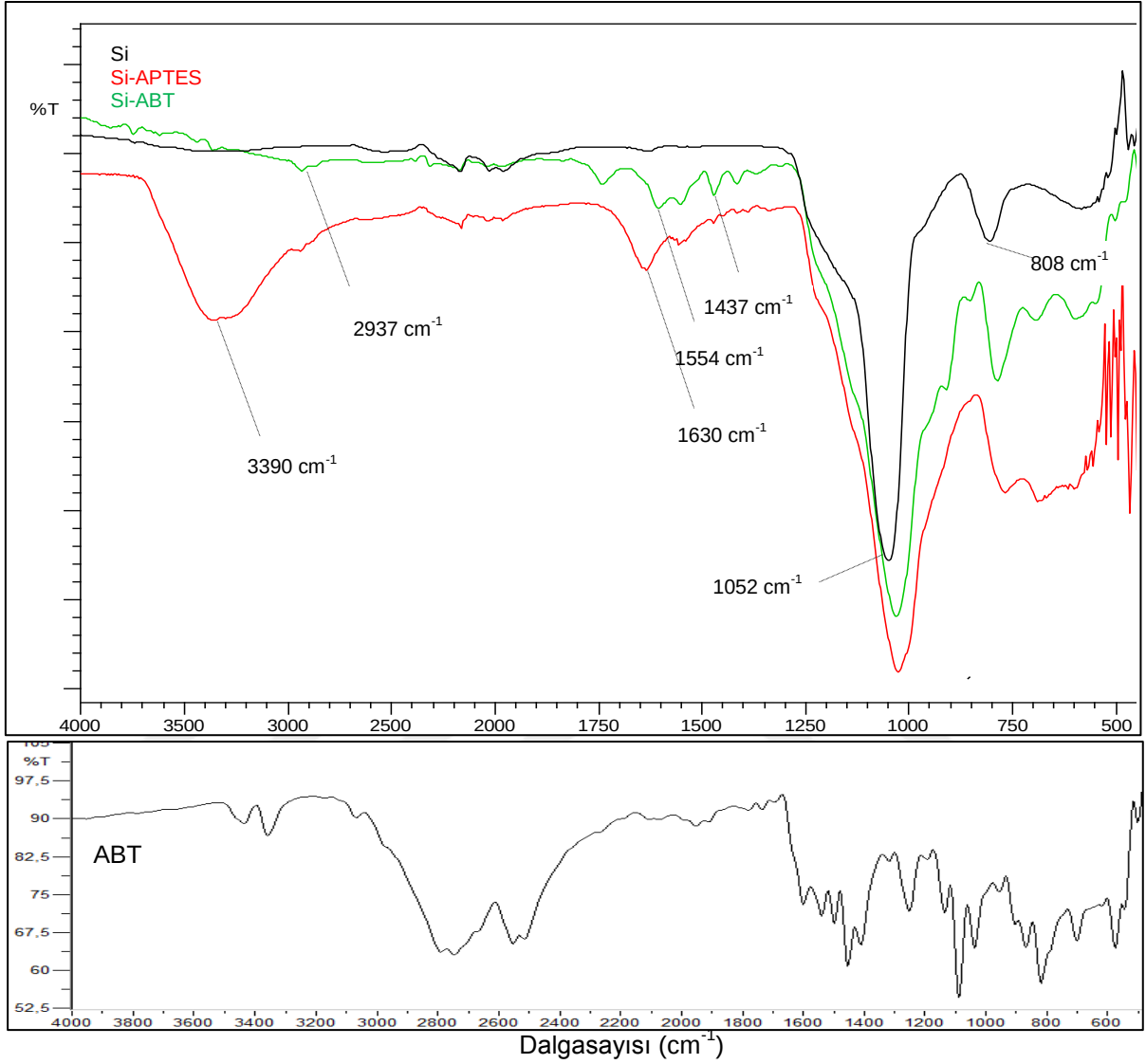
Çizelge 3.1. Si-ABT partiküllerin üretiminde APTES ve ABT miktarlarının, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Deney no	APTES (mL)	ABT (g)	Pb(II) (mgL^{-1})	Q (mgg^{-1})
1	2.0	0.16	100	44
2	4.0	0.16	100	94
3	8.0	0.16	100	95
4	4.0	0.32	100	95
5	4.0	0.64	100	97

3.4. Silika Partiküllerin Karakterizasyon

3.4.1. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen partiküller ve ABT ye ait FT-IR spektrumları Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Silika partiküllerin ve ABT nin FT-IR spektrumları

Şekil 3.3'de partiküllere ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, her üç yapı için 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki şiddetli bantlar silika ağ yapısındaki Si-O-Si asimetric gerilme titreşimini, 800 cm⁻¹ civarında gözlenen bant Si-O-Si simetric gerilme titreşimini vermektedir. Si-O-Si asimetric ve simetric gerilme titreşimini ifade eden bantlar Si partiküller için sırasıyla 1052 cm⁻¹ ve 808 cm⁻¹ de gözlenirken modifikasyon sonrasında ise kimyasal etkileşimlerin etkisiyle daha düşük dalga sayılarına kayarak Si-APTES partiküller için 1026 cm⁻¹ ve 771 cm⁻¹ de, Si-ABT partiküller için ise 1033 cm⁻¹ ve 789 cm⁻¹ de gözlenmiştir [30,66].

Modifikasyonlar sonrasında, fonksiyonel gruptaki metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri ortaya çıkmıştır. Si-APTES için C-H gerilme titreşimleri 2932 cm^{-1} de gözlenirken, Si-ABT için ise 2937 cm^{-1} de gözlenmiştir. C-H eğilme titreşimlerini (düzlem içi makaslama) veren bantlar ise 1471 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} de gözlenmiştir [35].

$3400\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bant Si-APTES yapısında yer alan --NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimini vermektedir.

690 cm^{-1} , 1554 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} de gözlenen bantlar ise hem Si-APTES hem de Si-ABT de yeralan N-H eğilme titreşimlerini ifade etmektedir.

790 cm^{-1} da gözlenen N-H bükülme titreşim bandı, Si-OH gerilme bandı ile çakışmaktadır.

C-N etkileşimini veren ve $1230\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen gerilme bandı ise asimetric Si-O-Si gerilme titreşimleri ile örtüşmektedir [65,84].

3.4.2. Elementel Analiz Sonuçları

Silika partiküller, Si-APTES partiküller ve Si-ABT partiküllere ait elemental analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Silika partiküllerde bulunan karbon miktarı incelendiğinde, gözenekli silika partikül elde etmek amacıyla yapılan kalsinasyon işleminin yüksek verimle gerçekleştirildiği gözlenmiştir.

Si-APTES partiküllere ait elemental analiz sonuçlarından 2.55 mmol azot atomu bulunduğu hesaplanmıştır. Si-APTES yapısında tek azot atomu olduğundan, azot miktarı partiküllerin gramı başına bağlanmış olan APTES miktarını vermektedir.

Si-ABT partiküllere ait elemental analiz sonuçlarında, azot ve kükürt atomlarının varlığı yapıya fonksiyonel grubun bağlandığını göstermektedir. Bu değerlere göre, partiküllerin gramı başına 0.64 mmol kükürt atomu bulunduğu hesaplanmıştır. Si-ABT partiküllerde tek kükürt atomu olduğundan bu değer partiküllerin gramı başına bağlanmış olan ABT miktarını vermektedir.

Çizelge 3.2. Silika, Si-APTES ve Si-ABT partiküllere ait elementel analiz sonuçları

Sample	%N	%C	%H	%S
Si	-	0.269	0.566	-
Si-APTES	3.567	9.291	5.544	-
Si-ABT	5.258	17.075	3.363	2.054

3.4.3. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları

Hazırlanan silika partiküllerin morfolojisi ve boyutlarının görüntüleri, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiş, içerikleri de Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometresi ile (EDX) desteklenmiştir.

Şekil 3.4'te Si partiküller, Şekil 3.6'da Si-APTES partiküller ve Şekil 3.8'de ise Si-ABT partiküllere ait SEM görüntüleri verilmiştir.

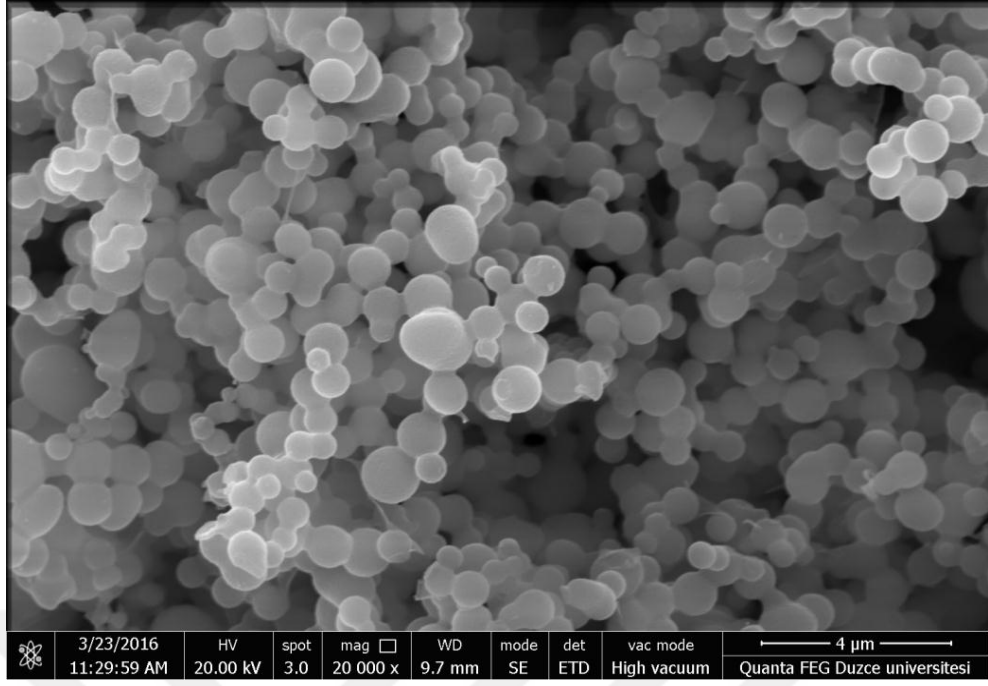
EDX analizi sonucunda elde edilen partiküllerin elementel içerikleri ise Şekil 3.5, Şekil 3.7 ve Şekil 3.9'da verilmiştir

Şekil 3.4'te sentezlenen silika partiküllerin görüntüleri incelendiğinde, boyutlarının yaklaşık 600-800 nm arasında olduğu görülmektedir.

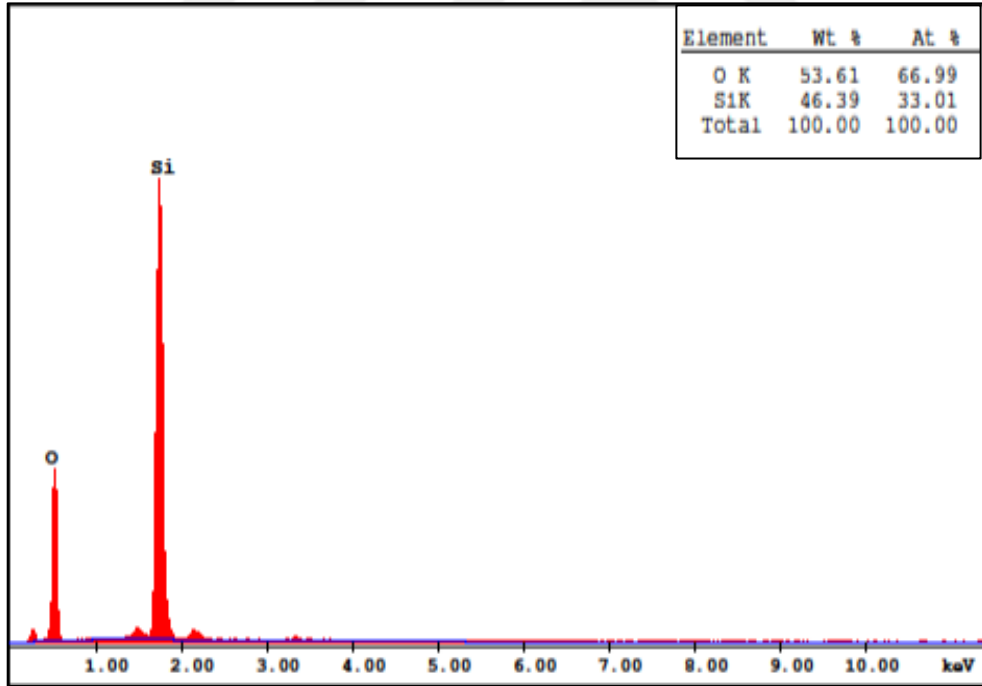
Şekil 3.6 ve Şekil 3.8'de verilen Si-APTES ve Si-ABT partiküllere ait SEM görüntülerinde ise tane boyutlarının önemli oranda değişmediği gözlemlenmiştir.

EDX analizleri sonucunda silika partiküllerde C, O ve Si atomlarının, Si-APTES'de C, O, Si yanında N atomunun, Si-ABT partikülde de C,O ve Si atomları ile birlikte N ve S atomlarının bulunduğu gözlenmiştir.

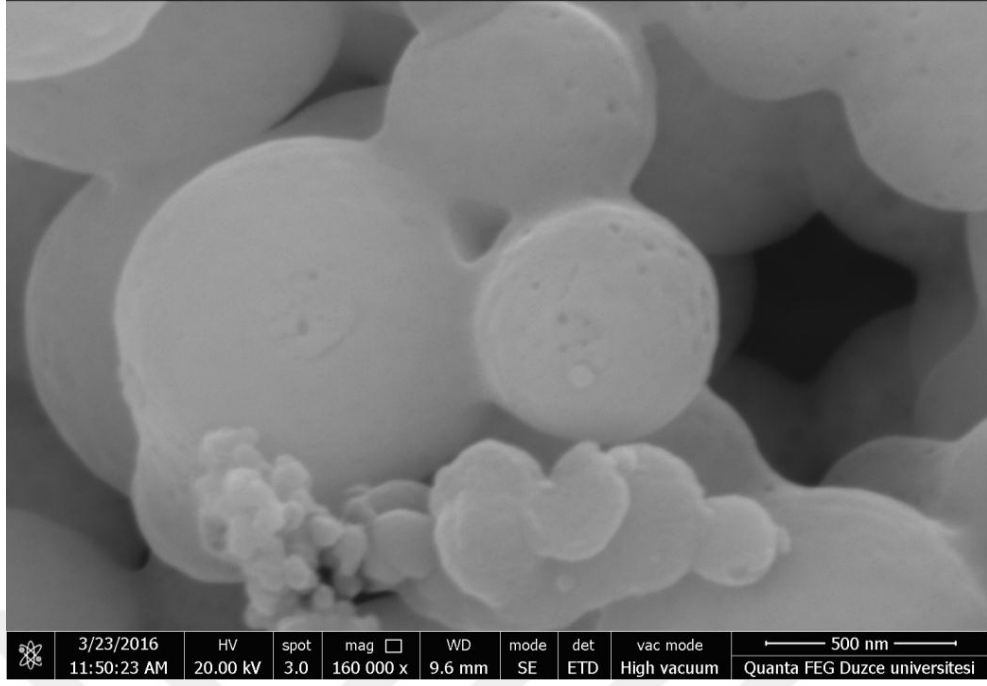
Si-ABT partiküllere ait EDX spektrumlarında, azot ve kükürt'ün varlığı yapıya fonksiyonel grubun bağlandığını göstermektedir.



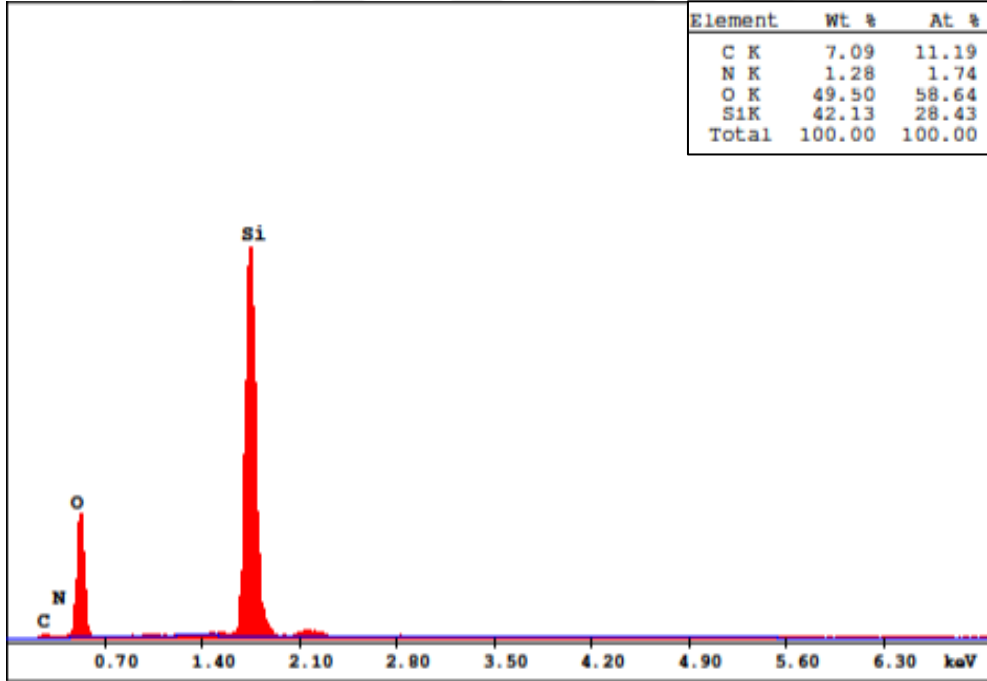
Şekil 3.4. Silika partiküllerin SEM görüntüsü



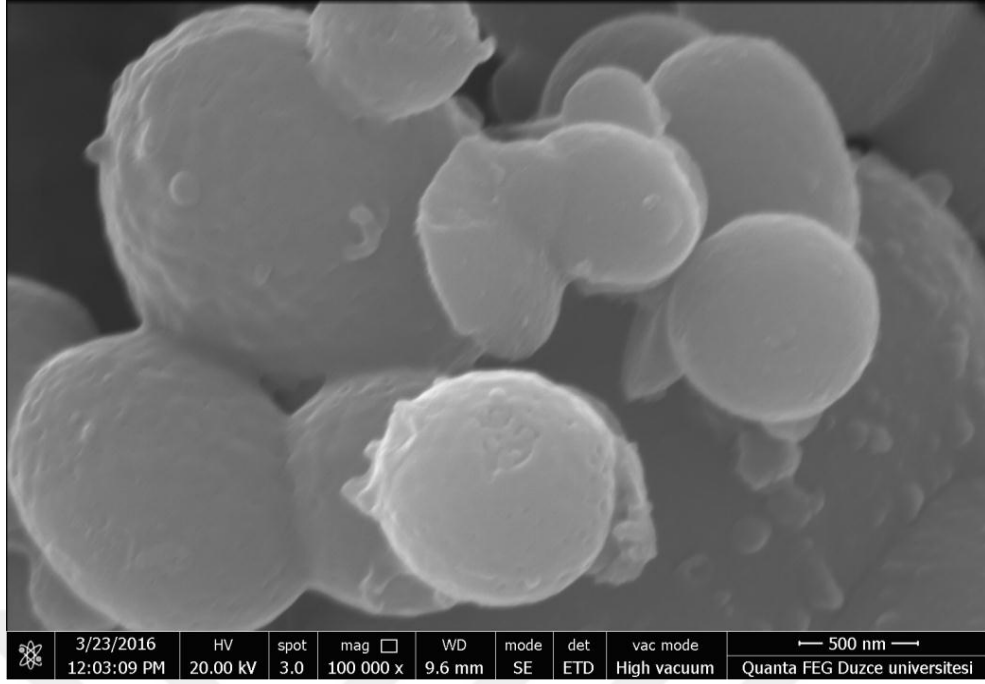
Şekil 3.5. Silika partiküllerin EDX spektrumu



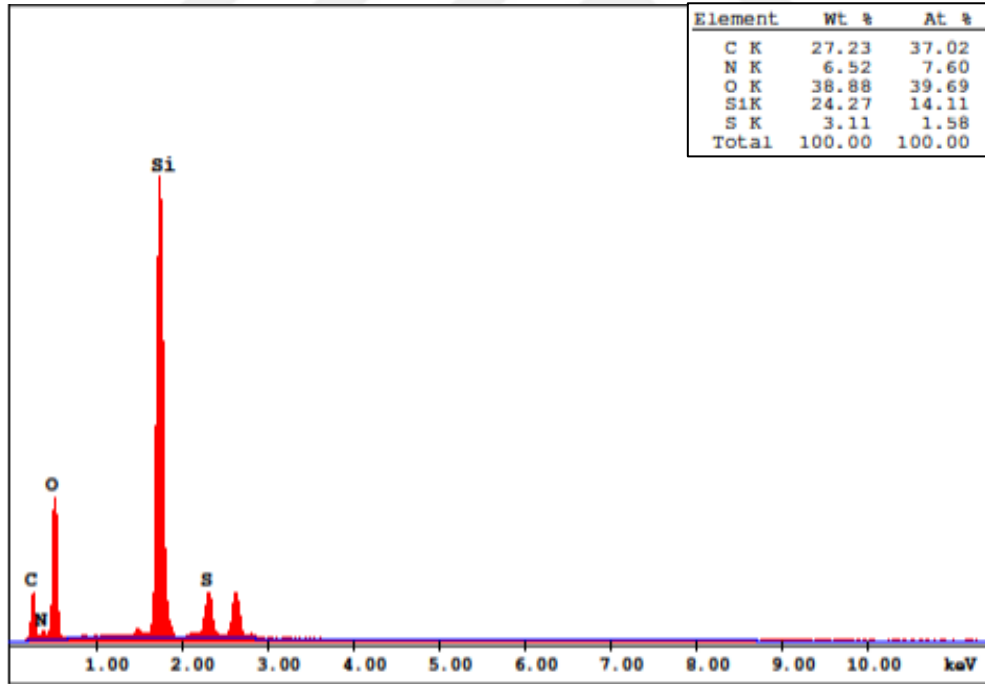
Şekil 3.6. Si-APTES partiküllerin SEM görüntüsü



Şekil 3.7. Si-APTES partiküllerin EDX spektrumu



Şekil 3.8. Si-ABT partiküllerin SEM görüntüsü



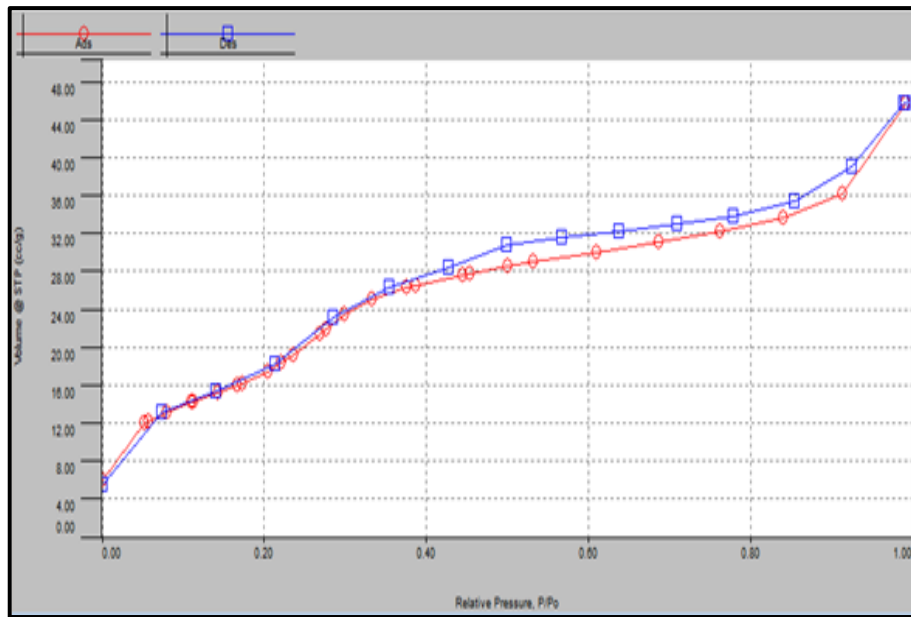
Şekil 3.9. Si-ABT partiküllerin EDX spektrumu

3.4.4. BET analizi (N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi)

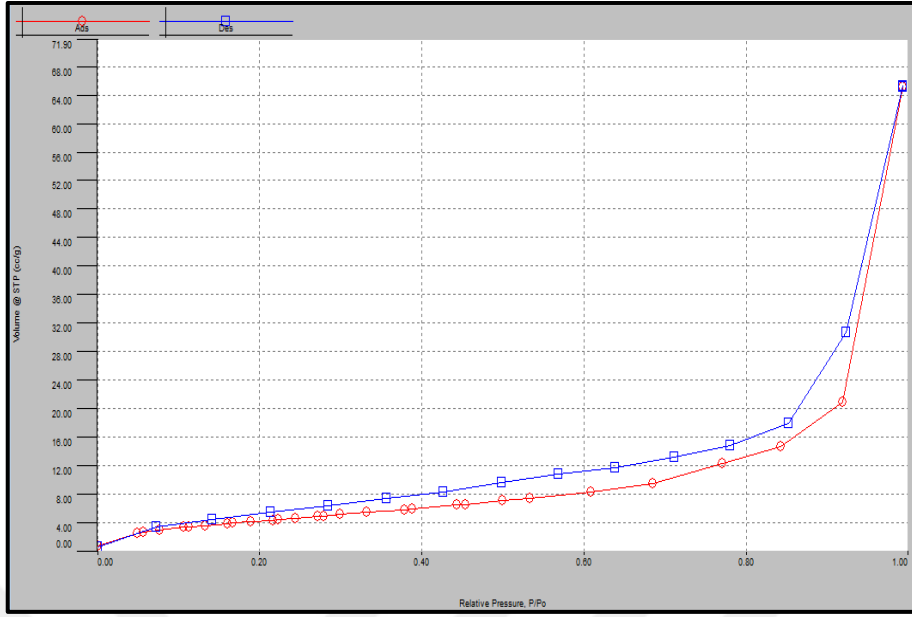
BET analizi genellikle 0-1 bar arası kısmi basınçta -196 °C deki azot gazının yardımıyla tek yada çok katmanlı adsorpsiyonlarda, adsorbentin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve partikül boyutu ile ilgili BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ve DH (Dollimore-Heal) yöntemlerine dayanarak bilgi vermektedir. Üretilen silika partiküllerin ve Si-ABT partiküllerin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.

Mezogözenekli silika partiküller ve Si-ABT partiküller için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şeki 3.10 ve Şekil 3.11’de mezogözenekli silika partiküllere ait gözenek boyut dağılımı ise Şekil 3.12 de verilmiştir.

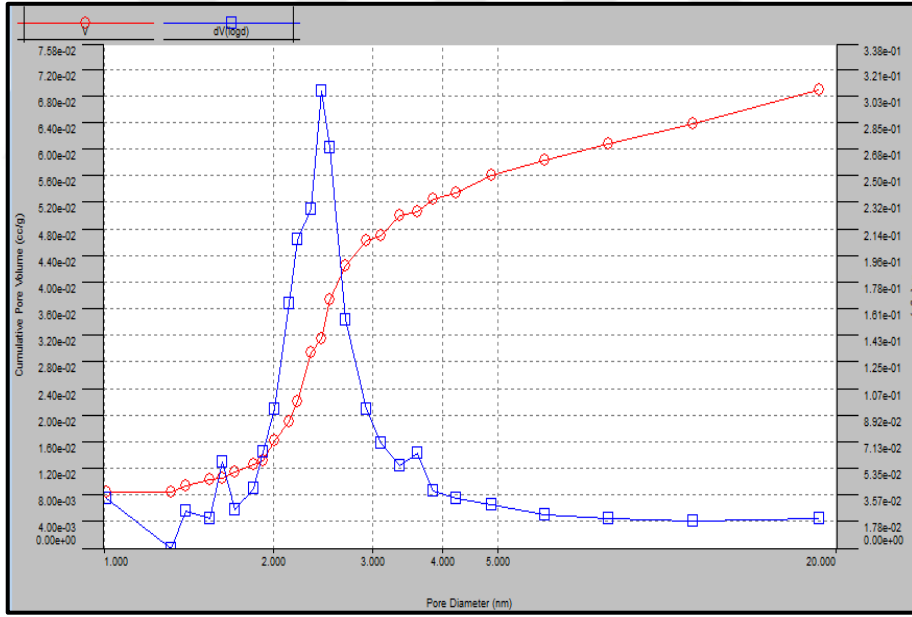
Şekil 3.10 da görüldüğü gibi silika partiküller, IUPAC adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre, Tip IV izotermi vermektedir ve bir H1 tipi çevrimsel döngü (hysteresis loop) göstermektedir. Bu izoterm şekli, yapının homojen mezogözenek yapısına sahip olduğunu ifade etmektedir. Silika partiküllerin fonksiyonlanmasından sonra (Si-ABT) izoterm şekli değişmekte ve Tip V izotermi ve H4 tipi çevrimsel döngü vermektedir (Şekil 3.11). Bu durum fonksiyonel grubun yapıya bağlanması sonucu gözenek boyutunun düştüğünü ifade etmektedir. Literatürde, APTES kullanımı sonucu etil alkol kondenzasyonu ve çapraz bağlanma nedeniyle gözenek boyutunda küçülme gözlemlendiği rapor edilmiştir [85].



Şekil 3.10. Silika partiküllere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 3.11. Si-ABT partiküllere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 3.12. Mezogözenekli silika partiküllere ait gözenek boyut dağılımı

Silika partiküllerin ve Si-ABT partiküllerin yapısal özellikleri Çizelge 3.3 de verilmiştir. Çizelge 3.3 de görüldüğü gibi silika partiküllerin yüzey alanı $914 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ortalama gözenek çapı 2.93 nm 'dir.

Silika partiküllerin ABT ile modifiye edilmesi sonucunda yüzey alanı $105 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değerine düşmüştür. Yüzey alanındaki bu düşüş silika partiküllerin iç yüzeyine fonksiyonel grubun bağlandığını göstermektedir. Bu aşamada elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [86].

Çizelge 3.3. Silika partiküllerin ve Si-ABT partiküllerin yapısal özellikleri

Partikül	Yüzey alanı (m^2g^{-1})	Gözenek çapı (nm)	Toplam gözenek hacmi (cm^3g^{-1})
Si	914	2.93	1.48
Si-ABT	105	1.95	0.18

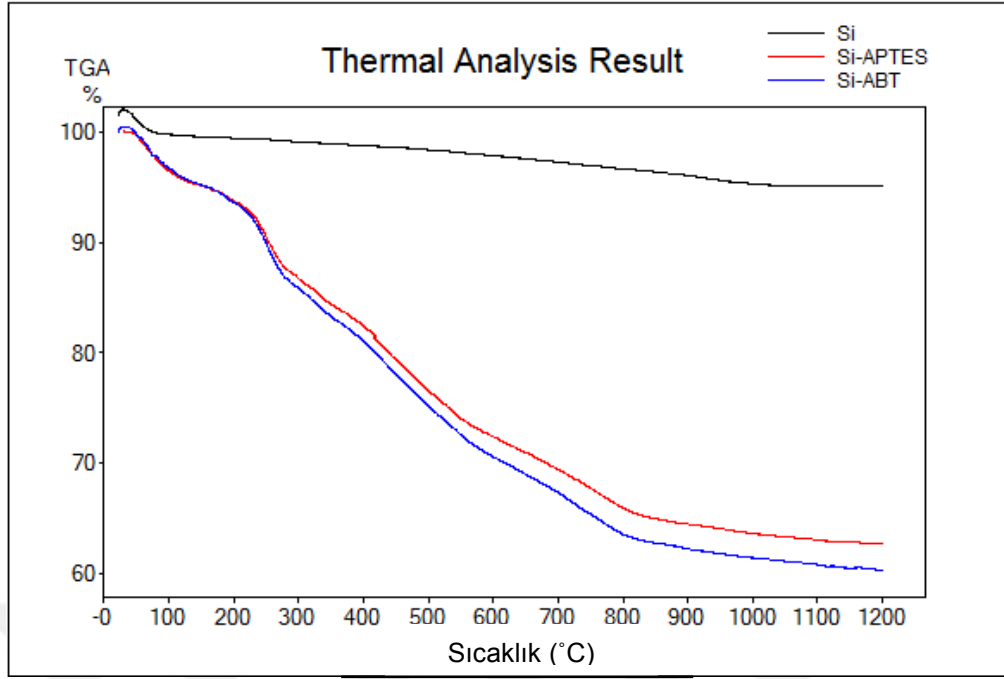
3.4.5. Si, Si-APTES ve Si-ABT Partiküllerin Termogravimetrik Analizi (TGA)

Termogravimetrik analiz, moleküler parçalanmaları gösteren önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Yapılan termogravimetrik analizde numuneler 1200°C ye kadar 10°Cdk^{-1} artış hızıyla ve 75 mLdk^{-1} azot gazı atmosferinde ısıtma işlemine maruz bırakılmıştır. TGA analizi sonucunda Si-APTES ve Si-ABT’de fonksiyonel grupların varlığı kütle kayıplarındaki değişimlerden görülmektedir (Şekil 3.13).

Her üç eğri için de $25\text{-}190^\circ\text{C}$ arasındaki kütle kaybı, silika yüzeye adsorplanmış suyun uzaklaştığını göstermektedir. Bundan sonraki basamakta silika partiküllere ait kütle kaybı, serbest silinol gruplarının siloksana (Si-O-Si) dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. APTES’in kaynama noktası 217°C , ABT’nin kaynama noktası ise 234°C olup birbirine yakın değerlere sahiptir. Si-APTES ve Si-ABT ye ait eğrilerde, 280°C ye kadar olan bölgede yüzeye fiziksel olarak adsorplanmış APTES ve ABT uzaklaşmakta, $280\text{-}560^\circ\text{C}$ arasında ise kimyasal olarak bağlanmış APTES ve ABT’nin bozunması gerçekleşmektedir.

Literatürde Si-C bağlarının $450\text{-}510^\circ\text{C}$ ’nin üstünde kırılmaya başladığı belirtilmektedir [87].

Si-APTES ve Si-ABT ye ait eğrilerde, 560°C den sonraki düşüş, silika partiküllere bağlı fonksiyonel gruplara ait Si-C bağlarının koptuğunu ve fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 3.13. Silika, Si-APTES ve Si-ABT partiküllere ait Termal Analiz sonuçları

3.5. Si-ABT Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

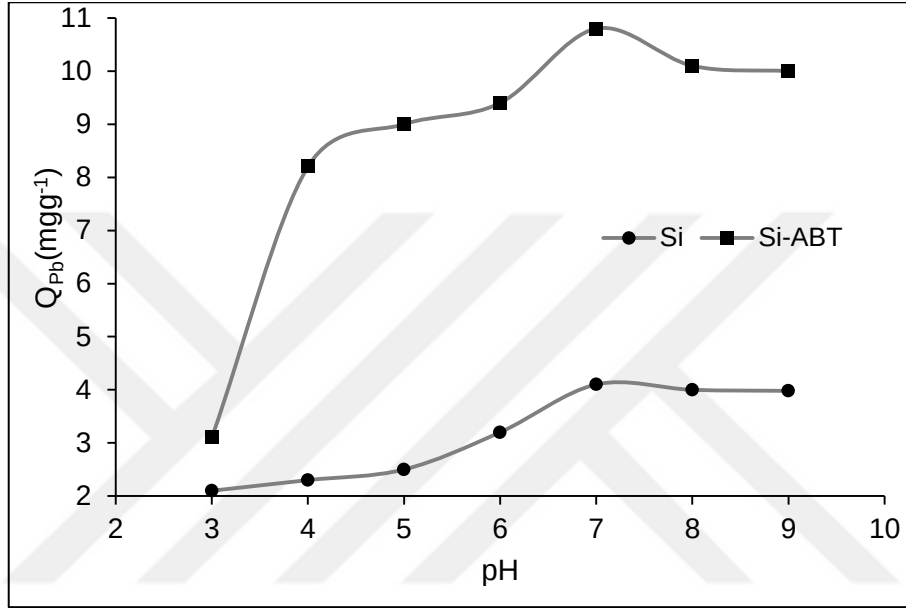
Si-ABT partiküllere ağır metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, endüstride ve pek çok alanda kullanılan, aynı zamanda önemli sağlık sorunlarına yol açabilen Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda belirtilen iyonların uzaklaştırılması, desorpsiyonu ve geri kazanımına ait deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

3.5.1.1. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli parametrelerden biri pH'tır. Uygun pH, matriksin girişim etkisini ortadan kaldırır ve fonksiyonel grup ile metal iyonlarının etkileşimini sağlar. pH ayarlamaları, 0.1 M NaOH, 0.01 M NaOH, 0.1 M HNO₃ ve 0.01 M HNO₃ çözeltileri ile yapılmıştır. pH çalışmalarında, 10 mgL⁻¹ Pb(II) çözeltisi (20 mL) ve 0.020 g Si-ABT, 60 dakika boyunca 400 devirdk⁻¹ karıştırma hızında etkileştirilmiştir. Daha sonra santrifüjlenerek partiküller ve çözeltiler birbirinden ayrılmıştır. ICP-MS in sisleştirci (nebulizer) kısmında herhangi bir tıkanmaya sebep olmaması için 0.45 µm'lik membran filtreden geçirildikten sonra, adsoplanmadan geriye kalan Pb(II) iyonlarının derişimleri ölçülmüştür. Fonksiyonel

grubun adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek amacıyla boş silika partiküller içinde aynı deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.14 de verilmiştir. pH çalışmalarında boş silika partiküller için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 4.13 mgg^{-1} olurken (pH=7), fonksiyonel grup bağlandıktan sonra elde edilen Si-ABT partiküller için adsorpsiyon kapasitesi ise 2.5 katın üstünde bir artış göstererek 10.82 mgg^{-1} olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.14. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

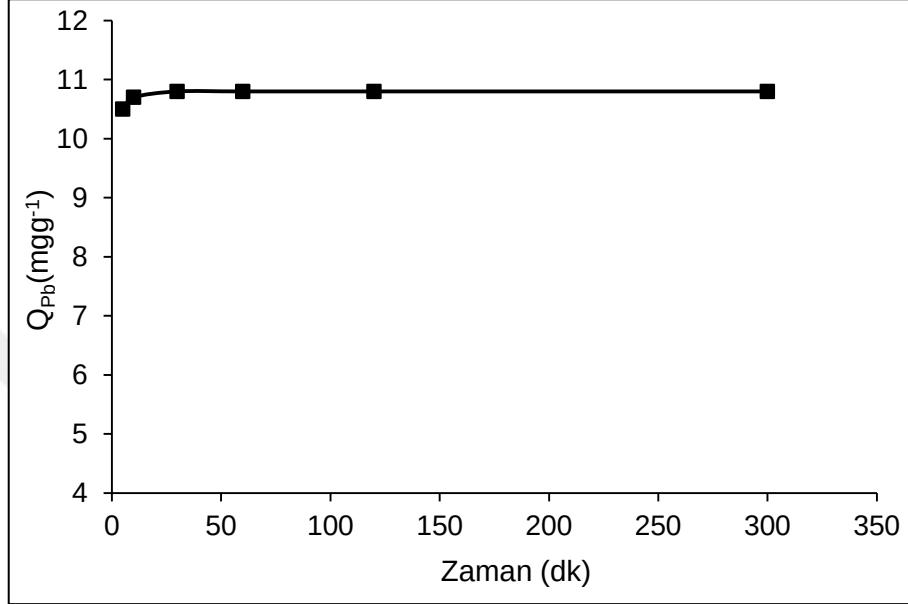
DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g , Pb(II) derişimi: 10 mgL^{-1} , çözelti hacmi: 20 mL , karıştırma hızı: 400 devirdk^{-1} , etkileşim süresi: 60 dk ,

Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi, en yüksek değerine pH 7 de ulaşmıştır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin hafif asidik ve hafif bazik pH'larda gözlenmesi Si-ABT yapısında bulunan ($-\text{NH}_2$) ve ($-\text{SH}$) guplarının protonlarını kaybederek negatif yüklü hale gelmesi ve bunun sonucunda metal iyonları ile elektrostatik etkileşime girmesi ile açıklanabilir [63].

3.5.1.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

Adsorpsiyona zamanın etkisini belirleyebilmek için yapılan deneylerde, Pb(II) çözeltilerinin pH'ı 7 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu deneylerde 10 mgL^{-1} (20 mL) Pb(II) çözeltisi ve 0.02 g Si-ABT kullanılmıştır. Zaman taraması için etkileşim

zamanı 5-300 dakika aralığında seçilmiş ve sırasıyla 5, 10, 30, 60, 120 ve 300 dakikalık zaman dilimleri sonrasındaki alınan çözeltilerde bulunan Pb(II) iyonlarının derişimi ICP-MS ile ölçülmüştür. Zaman taramasının sonuçları Şekil 3.15 te verilmiştir.



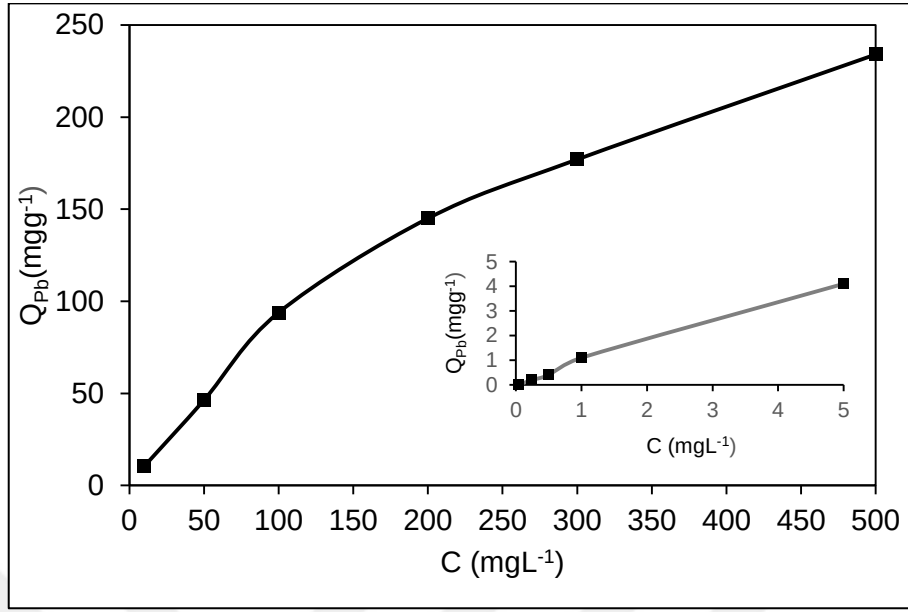
Şekil 3.15. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi

Deneyssel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mgL⁻¹, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹.

Si-ABT partiküllere Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi 30. dakikaya kadar artarken, bu zaman diliminden sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle çalışmalarda etkileşim zamanı, 30 dakika olarak belirlenmiştir.

3.5.1.3. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-ABT partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla Pb(II) çözeltilerinin derişim taraması, pH 7 değerinde, 20 mL örnek hacmi, 0.02 g Si-ABT ile 30 dakika etkileşim zamanında gerçekleştirilmiştir. Alınan ölçümlerin sonucunda partikülün gramı başına adsorplanan Pb(II) miktarı Eşitlik-2.4'e göre hesaplanmıştır. Derişim taraması, 0.05-500 mgL⁻¹ aralığında yapılmış sonuçları düşük derişimler (0.05-10 mgL⁻¹) ve yüksek derişimler (10-500 mgL⁻¹) olmak üzere grafiğe aktarılmıştır (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Deneysel koşullar; Si-ACBT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, etkileşim süresi: 30 dk

Derişimin en yüksek değer olarak 500 mgL⁻¹ olarak belirlenmesinin sebebi, bu derişim değerinin üzerinde kurşun iyonlarının çözeltilerinde çökmenin gözlenmesidir. Bu nedenle 500 mgL⁻¹ den daha yüksek derişimlerde çalışılmamıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi değerleri (500 mgL⁻¹ başlangıç derişiminde) Pb(II) için 234 mgg⁻¹ bulunmuştur.

3.5.1.4. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilmesi aşamasında doğal sularda bulunabilecek bazı iyonların, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini belirleyebilmek amacıyla 0.05 mgL⁻¹ Pb(II) çözeltilerine farklı miktarlarda iyonlar eklenmiştir. Deneyler pH 7 değerinde, 0.02 g Si-ABT partiküller alınarak 30 dakikalık etkileşim zamanında gerçekleştirilmiştir. Yabancı iyonların etkilerini belirleyebilmek amacıyla Pb(II) derişiminin 5000 katı olacak şekilde yabancı iyon eklenmiş ve sırasıyla yabancı iyonun 500, 100, 50 ve 25 katlık değerleri ile

çalışılmıştır. Elde edilen değerler Eşitlik 2.5 yardımı ile hesaplanarak Çizelge 3.4’de verilmiştir. Bu tabloda yer alan tolerans sınır değerleri, yabancı iyonlar varlığında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (Q_{iyon}), sadece kurşunun bulunduğu durumda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerine (Q) oranından hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki hatanın $\pm\%10$ olduğu durum, yabancı iyonlara ait tolerans sınır değeri olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.4. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri (N=3)

	İyon/Pb(II)	İyon	Pb(II) Adsorpsiyon (%)
Katyonlar	5000	Na ⁺	103±2
	500	K ⁺	95±3
	5000	Ca ²⁺	103±6
	5000	Mg ²⁺	95±4
	100	Zn ²⁺	95±3
	50	Cd ²⁺	90±2
	100	Ni ²⁺	98±4
	50	Cr ³⁺	95±3
	500	Fe ²⁺	95±5
	500	Sr ²⁺	92±6
	25	Hg ²⁺	95±4
	50	Cu ²⁺	95±3
Anyonlar	5000	NO ₃ ⁻	103±6
	5000	Cl ⁻	103±4
	500	SO ₄ ²⁻	95±4

3.5.1.5. Si-ABT Partiküllerin Pb(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Partiküllerin tekrar kullanılması amacıyla gerçekleştirilen desorpsiyon işlemleri için uygun koşulların sağlanması gerekir. Bu nedenle partiküllerden, Pb(II) iyonlarının desorpsiyonu için deneyler yapılmıştır.

Desorpsiyon deneylerinde ilk olarak, 10 mgL^{-1} Pb(II) iyonlarının Si-ABT partiküllere adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin ardından partiküller bir kaç kez su ile yıkanmıştır. Daha sonra partiküllere adsorplanmış olan Pb(II) iyonlarının, tekrar çözelti ortamına alınabilmesi için, desorpsiyon reaktifi olarak, 10 mL 0.5M HCl, 0.05M HCl, 0.05M HCl + 0.05M EDTA ve 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı ile etkileştirilmiştir. En yüksek geri kazanım değerine, 0.5M HCl + 0.05M EDTA kullanıldığı durumda ulaşılmış olduğundan, desorpsiyon çözeltisi olarak 0.5M HCl + 0.05M EDTA belirlenmiştir. Geri kazanım değerleri Eşitlik 2.6 ile hesaplanmış ve Çizelge 3.5 de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Pb(II) iyonlarının Si-ABT partiküllerden desorpsiyonuna ait geri kazanım değerleri (N=3)

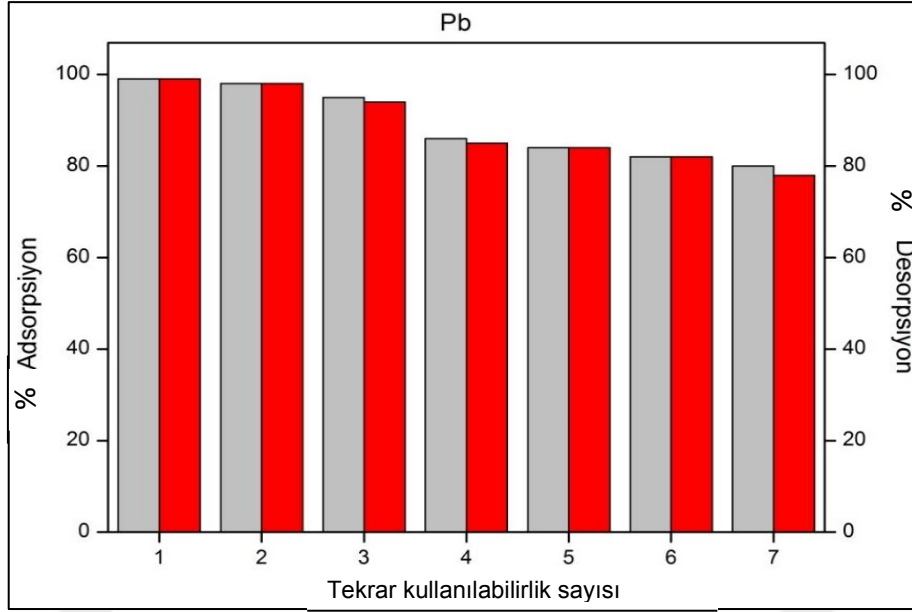
Desorpsiyon çözeltisi (10 mL)	Geri kazanım (%)
0.05M HCl	92.3 ± 1.9
0.5M HCl	95.2 ± 3.1
0.05M HCl + 0.05M EDTA	99.0 ± 4.2
0.5M HCl + 0.05M EDTA	99.1 ± 2.8

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mgL^{-1} , çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk^{-1} , karıştırma süresi: 30 dk, desorpsiyon çözeltisinin hacmi: 10 mL

Desorpsiyon reaktifi belirlendikten sonra partiküllerin tekrar kullanım verimini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Geri kazanım değerleri incelendiğinde, yedi kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon veriminde yaklaşık olarak %20 lik bir düşüş olduğu gözlenmiştir.

Partiküllerin tekrar kullanımına ait çalışmalar Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17. Si-ABT partiküllerin Pb(II) İyonlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon performansı

3.5.1.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Pb(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu

Sertifikalı referans maddeler kullanılarak, Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon performansı incelenmiş, önderiştirme işlemi ile düşük derişimdeki Pb(II) iyonlarının tayini için adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri uygulanmıştır.

Sertifikalı referans maddelerin analizi optimize edilen adsorpsiyon-desorpsiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Sertifikalı referans madde olarak LGC ERM-CA011B (UK-Metals) içme suyu ve SPS-WW1 Batch 113 atık su (Oslo, Norway) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon için LGC ERM-CA011B sertifikalı içme suyu örneğinden 12 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 4 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışım çözeltisi kullanılmıştır. SPS-WW1 Batch 113 sertifikalı atık su örneğinden ise adsorpsiyon için 20 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 10 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA kullanılmıştır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6 da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Sertifikalı referans maddelerde Pb(II) iyonlarının tayini

Sertifikalı Referans Madde	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
LGC ERM-CA011B (İçme suyu)	24.51±0.52	22.65±1.4	93
SPS-WW1 Batch 113 (Atık Su)	100±5	85.5±3.2	86

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 12 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, etkileşim süresi: 30 dk.

3.5.1.7. Atık Su Örneklerinden Pb(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Türkiye'nin son dönemdeki ağır metaller açısından en yoğun atıklarının bulunduğu Ergene Nehri'nin, 2 farklı bölgesinden alınan atık su örnekleri ile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek Si-ABT partiküllerin, gerçek atık su örneklerine uygulanabilirliği incelenmiştir.

Adsorpsiyon için atık su örneklerinden 20 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 10 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışım çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7 de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Pb(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı (N=3)

Gerçek atık su örneği	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adsorpsiyon (%)	Q (mg g^{-1})
Atık su 1	765±1.4	96.2±2.8	0.77±0.04
Atık su 2	721±1.9	97.3±2.4	0.78±0.03

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk

3.5.1.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması

Literatürde Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarda kullanılan, silika bazlı adsorbentlerin performansı ile, bu çalışmada hazırlanan Si-ABT partiküllerin performansının karşılaştırılması, Çizelge 3.8 de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi pek çok adsorbent ile Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması, çoğunlukla asidik koşullarda mümkün olmaktadır. Si-ABT partiküllerin kullanılması durumunda ise Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması, hafif asidik ve hafif bazik pH'larda mümkündür. Ayrıca diğer çalışmalarda adsorpsiyon için 60-120 dakika gibi oldukça uzun adsorpsiyon zamanına gerek duyulurken, Si-ABT partiküller ile adsorpsiyon daha kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Ayrıca elde edilen adsorpsiyon kapasitesi benzer çalışmalardan daha yüksek değerde bulunmuştur.

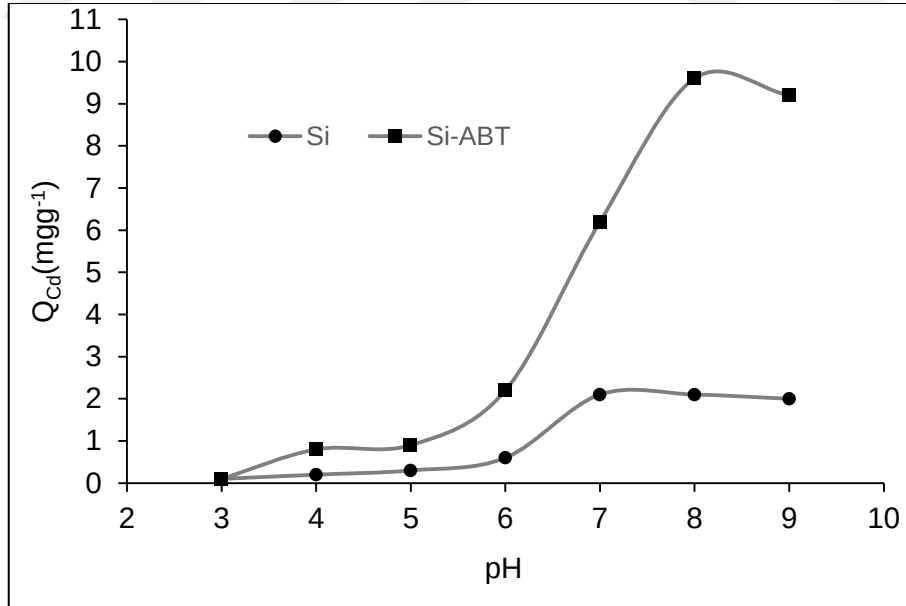
Çizelge 3.8. Literatürde yeralan bazı adsorbentlerin Pb(II) adsorpsiyonuna ait performansları

Adsorbent	Çalışma aralığı (mgL ⁻¹)	pH	Etkileşim zamanı (dk)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgg ⁻¹)	Ref.
Amin bağlı silika partikül	0-25	3.5	120	58	30
Tris (2-aminoetil)amin bağlı silika partikül	20-200	4	10	64	31
Dietilentriamin bağlı MCM 41	20	11	120	199	35
N,S içeren ligand bağlı silika partikül	0.8-1	7	120	7	36
Tiyol bağlı MCM 41	0-160	5.75	1440	130	63
Amin bağlı MCM 41	0-500	5	60	57	65
Doweks optipore V-493-Dibenzilditiyo karbamat reçine	0-200	2	60	9	88
Poli [N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asid-co-divinil benzen	0-1	5	30	39	89
Si-ABT	0-500	7	30	234	

3.5.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

3.5.2.1. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Uygun pH'ı belirlemek amacıyla Cd(II) çözeltilerinin pH'ı seyreltik NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile ayarlanmıştır. pH çalışmalarında 10 mgL⁻¹ Cd(II) çözeltisinden 20 mL alınarak 0.020 g Si-ABT partiküller ile 60 dakika etkileştirilmiştir. Ardından, santrifüjlenerek partiküller ve çözelti birbirinden ayrılmış ve 0.45 µm'lik membran filtreden geçirildikten sonra, adsoplanmadan geriye kalan Cd(II) iyon derişimleri ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlardan, adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimi Şekil 3.18 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Si-ABT partiküllere Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun çalışma pH ı 8'dir. Fonksiyonel grubun adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek amacıyla boş silika partiküller içinde benzer deneyler yapılmıştır. pH 8 de silika partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi değerinin 2 mgg⁻¹ olduğu bulunurken, Si-ABT partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi 9.9 mgg⁻¹ dır. Bu elde edilen veriler, silika partiküllere fonksiyonel grubun bağlanması sonucunda Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 5 katlık bir artış sağladığını göstermiştir.

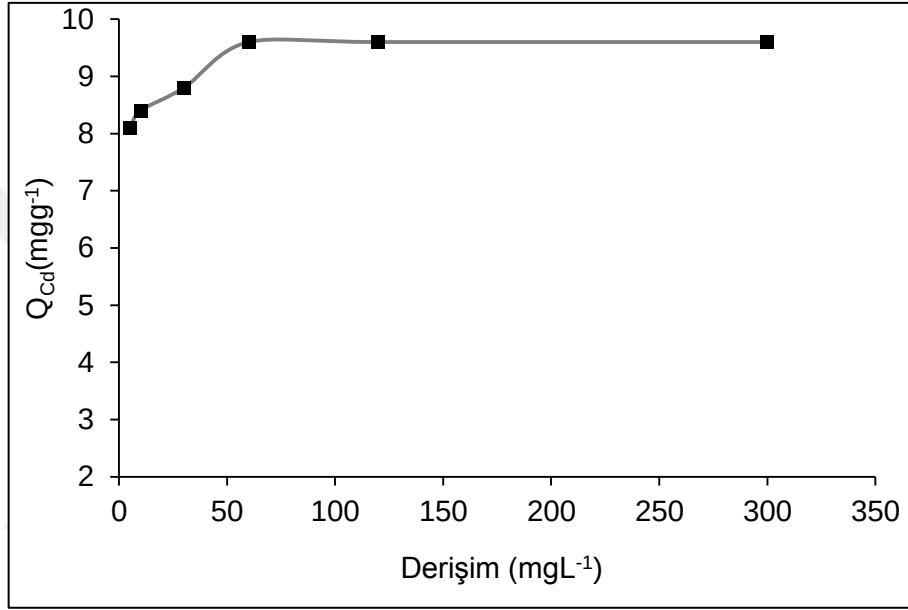


Şekil 3.18. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, etkileşim süresi: 60 dk, Cd(II) derişimi: 10 mgL⁻¹

3.5.2.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Adsorpsiyona zamanın etkisini belirleyebilmek için yapılan deneylerde, Cd(II) için çözeltilerin pH'ı 8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu deneylerde 20 mL, 10 mgL⁻¹ Cd(II) çözeltileri ve 0.02 g Si-ABT kullanılmıştır. Zaman taraması için 5-300 dakika aralığında, sırasıyla 5, 10, 30, 60, 120 ve 300 dakikalık zaman dilimleri sonrasında alınan çözeltilerde, Cd(II) iyonlarının derişimi ölçülmüştür. Zaman taramasının sonuçları Şekil 3.19 da verilmiştir.



Şekil 3.19. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi

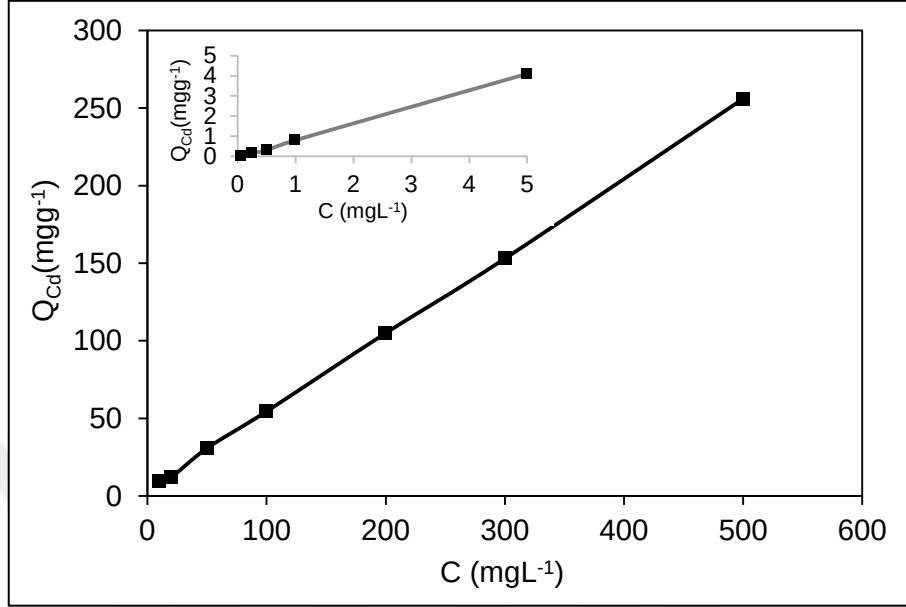
DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 10 mgL⁻¹, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹,

Yapılan çalışma sonucunda, Si-ABT partiküller için adsorpsiyon kapasitesi 60 dakika'lık zaman dilimine kadar artış gösterirken, bu zaman diliminden sonra önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle, Si-ABT partiküllere Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin çalışmalarda, etkileşim zamanı 60 dakika olarak belirlenmiştir.

3.5.2.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-ABT partiküllerin Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla derişim taraması yapılmıştır. pH 8'de 20 mL

Cd(II) çözeltileri ile, 0.02 g Si-ABT, 60 dakika etkileştirilmiştir. 0.05-500 mgL⁻¹ derişim aralığında yapılmış deneylere ait sonuçlar Şekil 3.20 de verilmiştir.



Şekil 3.20. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç derişiminin etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözeltili hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dk,

Cd(II) çözeltilerinde 500 mgL⁻¹ derişim değeri üzerinde çökme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek derişim değeri çalışma yapılmamıştır. Cd(II) iyonlarının başlangıç derişimi 500 mgL⁻¹ olduğu durumda, Si-ABT partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi değeri 258 mgg⁻¹ dır.

3.5.2.4. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

Yabancı iyonların Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla, 0.05 mgL⁻¹ Cd(II) iyonlarının çözeltileri kullanılmıştır. Yabancı iyonların etkilerini belirleyebilmek amacıyla, Cd(II) iyon derişiminin 5000, 500, 100, 50, 25 katı olacak şekilde diğer iyonlar eklenmiştir ve % adsorpsiyon değeri Çizelge 3.9 da verilmiştir. Kadmiyum iyonlarına ait adsorpsiyon kapasite değeri ile yabancı iyonların varlığında elde edilen adsorpsiyon kapasite değeri karşılaştırılmış ve bu iki değeri arasındaki farkın $\pm\%10$ olduğu durum, yabancı iyonlara ait tolerans sınır değeri olarak verilmiştir.

Çizelge 3.9. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri (N=3)

	İyon/Cd(II)	İyon	Cd(II) Adsorpsiyon (%)
Katyonlar	5000	Na ⁺	101±3
	500	K ⁺	96±4
	5000	Ca ²⁺	104±5
	5000	Mg ²⁺	105±4
	100	Zn ²⁺	95±5
	50	Pb ²⁺	90±4
	100	Ni ²⁺	96±3
	50	Cr ³⁺	96±2
	500	Fe ²⁺	96±4
	500	Sr ²⁺	95±4
	25	Hg ²⁺	95±6
	50	Cu ²⁺	96±5
Anyonlar	5000	NO ₃ ⁻	95±3
	5000	Cl ⁻	103±4
	500	SO ₄ ²⁻	96±4

3.5.2.5. Si-ABT Partiküllerin Cd(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Desorpsiyon deneylerinde ilk olarak, 10 mgL⁻¹ Cd(II) iyonlarının Si-ABT ye adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve ardından çözültiden ayrılan partiküller bir kaç kez su ile yıkanmıştır. Daha sonra partiküllere adsorplanmış olan Cd(II) iyonlarının tekrar çözülti ortamına alınabilmesi için desorpsiyon reaktifi olarak 10 mL 0.5M HCl, 0.05M HCl, 0.05M HCl + 0.05M EDTA ve 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır. Geri kazanım değerlerinin yüksek olmasından dolayı 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı desorpsiyon reaktifi olarak belirlenmiştir.

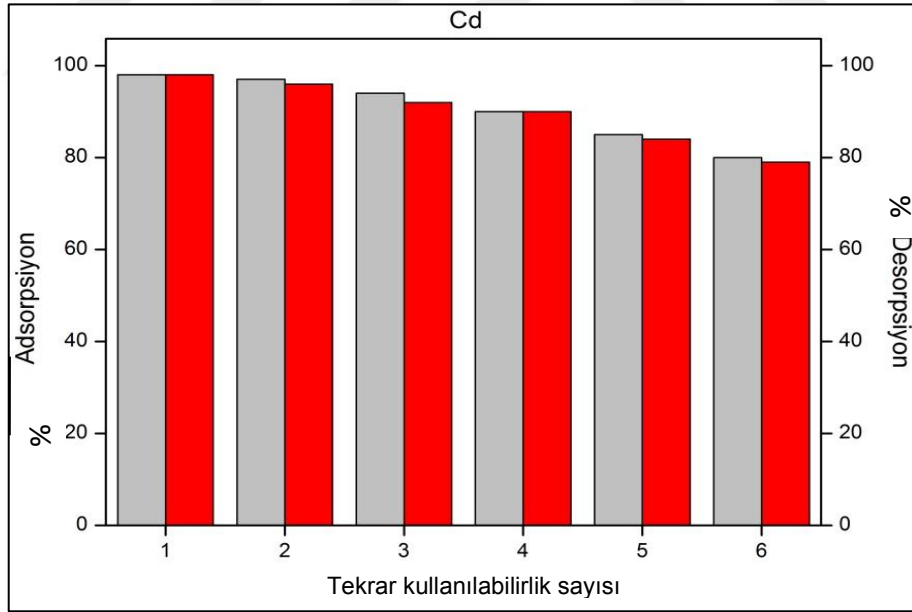
Kullanılan desorpsiyon çözeltileri ile elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 3.10'da verilmiştir. Geri kazanım değerleri Eşitlik-2.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 3.10. Cd(II) iyonlarının Si-ABT partiküllerden desorpsiyonuna ait geri kazanım değerleri (N=3)

Desorpsiyon çözeltisi (10 mL)	Geri kazanım (%)
0.05M HCl	90.3 ± 2.3
0.5M HCl	97.2 ± 4.1
0.05M HCl + 0.05M EDTA	98.9 ± 5.0
0.5M HCl + 0.05M EDTA	98.8 ± 4.3

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dakika

Tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinde Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon veriminde 5. tekrardan sonra yaklaşık %10 luk azalma gözlenmiştir (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Si-ABT partiküllerin Pb(II) iyonlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon performansı

3.5.2.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Cd(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu

Sertifikalı referans madde SPS-WW1 Batch 113 atık su (Oslo, Norway) kullanılarak, Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon performansı incelenmiş, önderiştirme işlemiyle düşük derişimdeki Cd(II) iyonlarının tayini için adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri uygulanmıştır.

Adsorpsiyon için sertifikalı referans su örneklerinden 12 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 4 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır.

Elde edilen sonuç Çizelge 3.11 de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Sertifikalı referans maddelerde Cd(II) iyonlarının tayini (N=3)

Sertifikalı Referans Madde	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adsorplanan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
SPS-WW1 Batch 113 (Atık su)	20±0.5	15±1.9	75

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 12 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dk, pH= 8

3.5.2.7. Atık Su Örneklerinden Cd(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Si-ABT partiküllerin gerçek örneklerdeki Cd(II) iyonlarını uzaklaştırma verimini gözlemlemek için Ergene havzasının iki noktasından alınan atık su numuneleri ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyon için atık su örneklerinden 12 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 4 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır.

Numunelere herhangi bir işlem uygulanmadan doğrudan ICP-MS ölçümleri sonucu bulunan Cd(II) derişimleri esas alınarak Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon verimi değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Cd(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı (N=3)

Gerçek atık su örneği	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adsorpsiyon (%)	Q (mg g^{-1})
Atık su 1	44 $\pm$ 0.8	82 $\pm$ 4	0.036 $\pm$ 0.003
Atık su 2	37 $\pm$ 0.4	85 $\pm$ 4	0.031 $\pm$ 0.004

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 12 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dakika, pH= 8

Derişim taraması çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) derişimi için 0.035 mg g^{-1} bulunurken, elde edilen bu adsorpsiyon kapasitesi değeri gerçek atık su çalışmalarındaki elde edilen değerler ile uyumluluk göstermiştir.

3.5.2.8. Literatürde Yer alan Benzer Adsorbentlerin Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının karşılaştırılması

Literatürde Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalarda farklı niteliklere sahip kullanılan adsorbentlerin performansı ile bu çalışmada hazırlanan Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon performansının karşılaştırılması Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.13 incelendiğinde etkileşim zamanının benzer çalışmalarla paralellik gösterdiği, çalışma aralığının daha geniş bir derişim aralığı içinde gerçekleştirildiği, adsorpsiyon kapasitesinin ise hem mezogözenekli yapıların modifiye edilmesi ile elde edilen partiküllerden hem de reçine bazlı polimerik adsorbent partiküllerden daha yüksek bir değere sahip olduğu karşılaştırmalar sonucunda gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.13. Literatürde yeralan bazı adsorbentlerin Cd(II) adsorpsiyonuna ait performansları

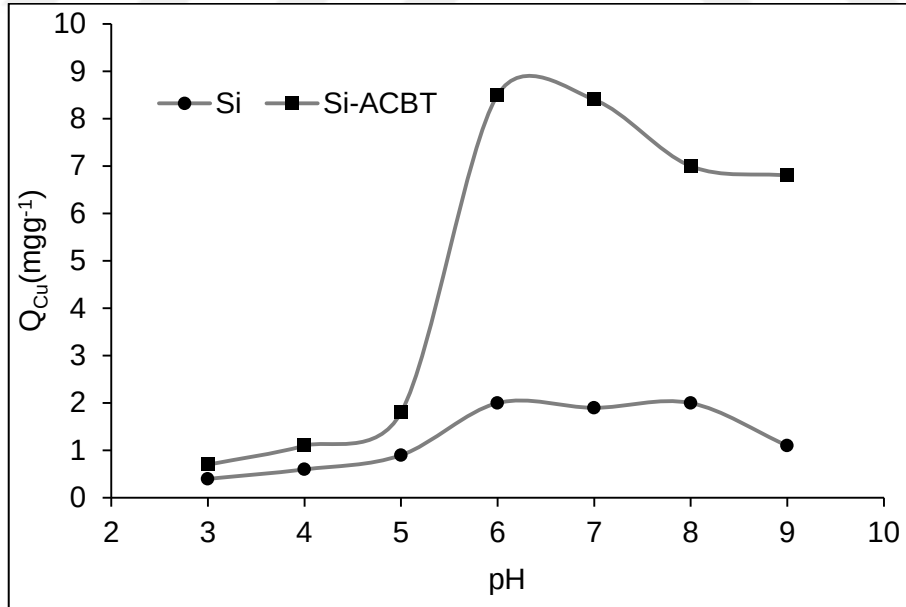
Adsorbent	Çalışma Aralığı (mgL ⁻¹)	pH	Etkileşim Zamanı (dk)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mgg ⁻¹)	Ref.
Amin bağlı mezogözenekli Silka partikül	10-70	6	120	191	30
Tris (2-aminoetil)amin bağlı silika partikül	20-200	4	10	36	31
Tiyol bağlı MCM-41	0-110	6	60	39	33
N ve S içeren ligand bağlı silika partikül	0.8-1	6.5	120	2	36
3-(2.2 Dipiridilamin propil) bağlı silika partikül	0-100	6	14	56	65
Doweks optipore V-493-Dibenzilditiyo karbamat bağlanmış reçine	0-200	2	60	7	88
Poli [N-(4-bromofenil)-2-metakrilamit-co-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asid-co-divinil benzen	0-1	6	30	41	89
Alumina-(N-{4-[4-{1[4(dimetilamin)fenil]metildi en}-5-(4 H) oxazon] fenil} asetamit	0-20	7	120	14	90
P-tert-butikaliks[4] aren-reçine	0-1	6	60	23	91
1,6-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) bütan bağlanmış Amberlite XAD-16	0-1	6	30	5	92
Hindistan cevizi lifinden hazırlanmış aktif karbon	10-40	4	60	94	93
Gallik asit- Amberlite XAD-16	0-5	5	30	42	94
Si-ABT partiküller	0-500	8	60	258	

3.5.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

3.5.3.1. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla pH'ı 3-9 arasında değişen çözeltilerle pH taraması yapılmıştır. Bu amaçla 10 mgL^{-1} Cu(II) iyonu çözeltilerinden 20 mL alınarak 0.020 g Si-ABT ile 60 dakika boyunca etkileştirilmiştir. Daha sonra santrifüjlenerek partiküller ve çözelti birbirinden ayrılmış ve $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 'lik membran filtreden geçirildikten sonra adsorplanmadan geriye kalan Cu(II) iyon derişimleri ölçülmüştür. Elde edilen pH–adsorpsiyon kapasitesine ait grafik Şekil 3.22 de verilmiştir. Si-ABT partiküller ile birlikte fonksiyonel grup bağlanmamış boş silika partiküller içinde benzer çalışmalar yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH'ın 6-7 olduğu belirlenmiş olup, çalışma pH'ı olarak 6-7 aralığı seçilmiştir.

pH 7'de silika partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi değeri 2.4 mgg^{-1} bulunurken, Si-ABT partiküller için bu değer 8.3 mgg^{-1} olduğu bulunmuştur. Si-ABT partiküllerin kullanıldığı durumda adsorplanan Cu(II) miktarında 3.5 katlık bir artış gözlenmiştir.

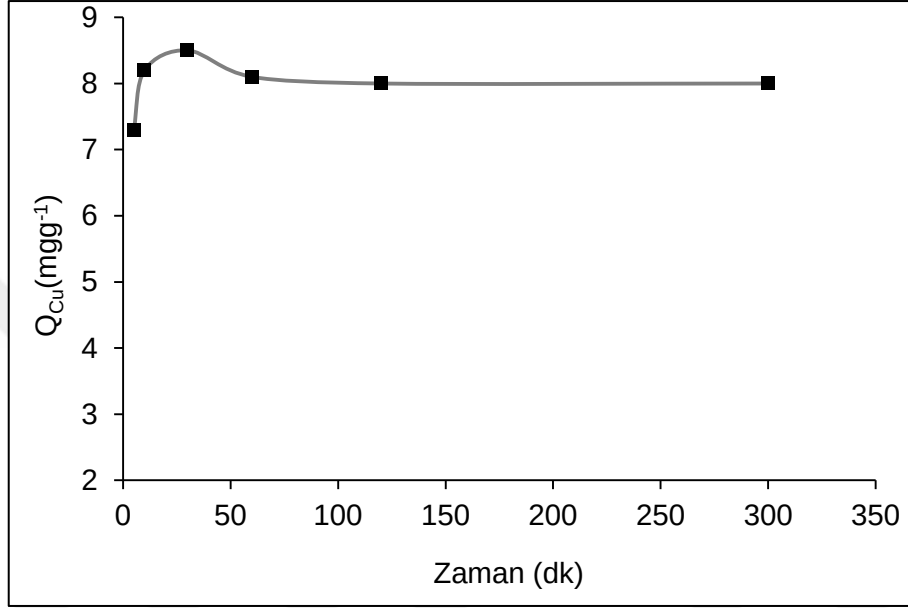


Şekil 3.22. Cu(II) iyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 10 mgL^{-1} , çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dk

3.5.3.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisini belirleyebilmek için yapılan deneylerde, 20 mL, 10 mgL⁻¹ Cu(II) çözeltileri, 0.02 g Si-ABT ile etkileştirilmiştir. Zaman taraması 5-300 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir (5, 10, 30, 60, 120 ve 300). Zaman taramasının sonuçları Şekil 3.23 de verilmiştir.



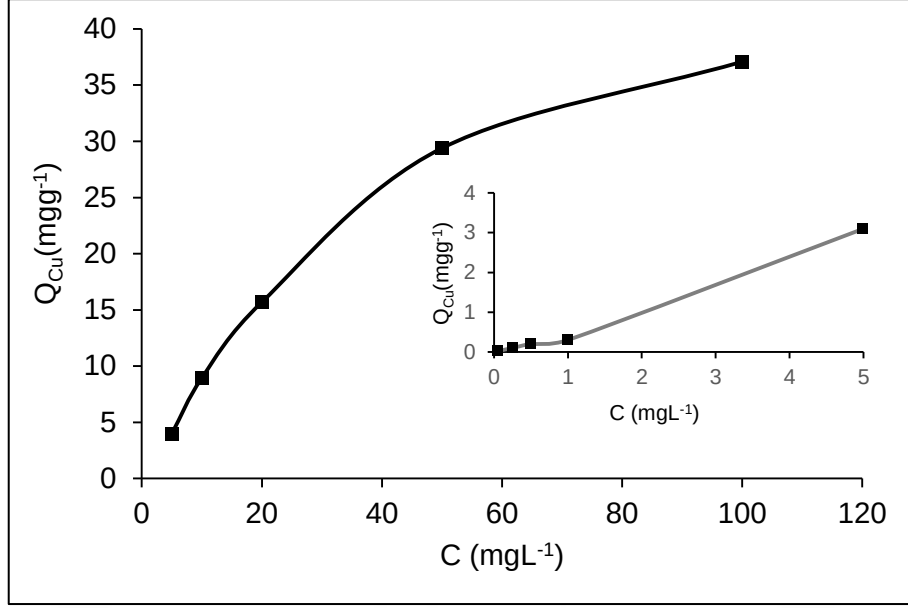
Şekil 3.23. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 10 mgL⁻¹, pH 6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹.

Si-ABT partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu hızlı gerçekleşmiş ve 30 dakikadan sonraki zaman dilimlerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Cu(II) iyonları ile ilgili çalışmalarda etkileşim zamanı olarak 30 dakika seçilmiştir.

3.5.3.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yapılan derişim taramasında, Cu(II) için pH 6-7 değerinde, 20 mL örnek hacmi, 0.02 g Si-ABT ile 400 rpm de 30 dakika etkileştirilmiştir. 0.05-100 mgL⁻¹ derişim aralığında tarama yapılmış ve sonuçları Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, pH 6, karışırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karışırma süresi: 30 dk

Derişimin en yüksek değeri olarak 100 mgL⁻¹ olarak belirlenmesinin sebebi bu derişim değeri üzerinde, Cu(II) iyonlarının çözeltilerinde çökme gözlenmesidir. Bu nedenle 100 mgL⁻¹ den daha yüksek derişimlerde çalışılmamıştır. 100 mgL⁻¹ başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesi değeri 37.1 mgg⁻¹ bulunmuştur.

3.5.3.4. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisini belirleyebilmek için 0.05 mgL⁻¹ Cu(II) çözeltilerine farklı oranlarda diğeri iyonlar eklenerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.14 te Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden yabancı iyonların tolerans sınır değeri toplu olarak verilmiştir.

Bu çizelgede yer alan sınır değeri, bakır iyonlarına ait adsorpsiyon kapasite değeri ile yabancı iyonların varlığında elde edilen adsorpsiyon kapasite değeri arasındaki oranın $\pm\%10$ olduğu durumu ifade etmektedir.

Çizelge 3.14. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların tolerans sınır değerleri (N=3)

	İyon/Cu(II)	İyon	Cu(II) Adsorpsiyon (%)
Kasyonlar	5000	Na ⁺	101±4
	500	K ⁺	98±3
	5000	Ca ²⁺	104±5
	5000	Mg ²⁺	98±5
	500	Zn ²⁺	97±4
	50	Cd ²⁺	93±5
	500	Ni ²⁺	96±5
	500	Cr ³⁺	94±1
	500	Fe ²⁺	95±3
	500	Sr ²⁺	96±4
	10	Hg ²⁺	96±6
	100	Pb ²⁺	94±5
Anyonlar	5000	NO ³⁻	103±4
	5000	Cl ⁻	103±5
	5000	SO ₄ ²⁻	96±4

3.5.3.5. Si-ABT Partiküllerin Cu(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

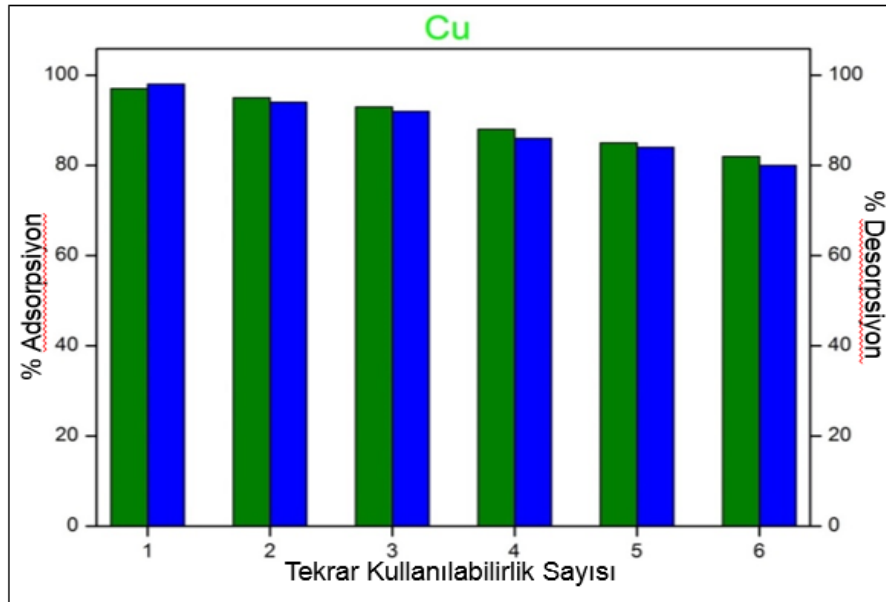
Desorpsiyon deneylerinde ilk olarak 10 mgL⁻¹ Cu(II) iyonlarının, Si-ABT'ye adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve partiküller bir kaç kez su ile yıkanmıştır. Bu işlemin ardından, partiküllere adsorplanmış olan Cu(II) iyonlarının tekrar çözelti ortamına alınabilmesi için desorpsiyon reaktifi olarak 10 mL 0.05M HCl, 0.05M EDTA, 0.05M HCl + 0.05M EDTA ve 0.5M HCl + 0.05M EDTA çözeltilerinin karışımı kullanılmıştır. Kullanılan desorpsiyon çözeltileri ile elde edilen geri kazanım değerleri, Çizelge 3.15'de verilmiştir. Desorpsiyon çalışmasında, diğer çözeltilerin geri kazanım değerlerinin düşük olması nedeniyle, 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı desorpsiyon çözeltisi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.15. Desorpsiyon çözeltilerinin verimlerinin karşılaştırılması

Desorpsiyon çözeltisi (10 mL)	Geri kazanım (%)
0.05M HCl	74.9 ± 3.4
0.5M HCl	85.2 ± 2.1
0.05M HCl + 0.05M EDTA	85.7 ± 4.3
0.5M HCl + 0.05M EDTA	95.1 ± 3.9

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı:400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk, desorpsiyon çözeltisinin hacmi:10 mL

Desorpsiyon reaktifi belirlendikten sonra partikülün tekrar kullanım verimini belirlemek amacıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri yapılmıştır. Eşitlik-2.6 kullanılarak hesaplanmış % geri kazanım değerleri incelendiğinde, altı kez tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda 5. tekrardan sonra Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon veriminde %15 lik bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Partiküllerin tekrar kullanımına ait çalışmalar Şekil 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3.25. Si-ABT Partiküllerin Cu(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

3.5.3.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Cu(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu

LGC ERM-CA011B (içme suyu) ve SPS-WW1 Batch 113 (atık su) sertifikalı referans maddelerde Cu(II) tayini için optimize edilen adsorpsiyon-desorpsiyon koşulları uygulanmıştır. Adsorpsiyon için her iki sertifikalı referans maddeden 20 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise 10 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.16' da verilmiştir

Çizelge 3.16. Sertifikalı referans maddelerde Cu(II) iyonlarının tayini (N=3)

Sertifikalı Referans Madde	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
LGC ERM-CA011B (İçme suyu)	1936 $\pm$ 1.2	1233 $\pm$ 9.6	64
SPS-WW1 Batch 113 (Atık Su)	400 $\pm$ 2	320 $\pm$ 4.0	80

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk

3.5.3.7. Atık Su Örneklerinden Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla, Si-ABT partikülleri ile gerçek atık su örneklerinden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması incelenmiştir.

Ergene bölgesinden tedarik edilen atık su örneğinden 12 mL alınarak pH düzeyi 6 olarak ayarlanmış ve belirlenen adsorpsiyon koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Desorpsiyon için ise 4 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır.

Sonuçlar Çizelge 3.17' de verilmiştir.

Çizelge 3.17. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Cu(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı (N=3)

Gerçek atık su örneği	Cu (μgL^{-1})	Adsorpsiyon (%)	Q (mgg^{-1})
Atık su 1	126 $\pm$ 0.4	72 $\pm$ 4.2	0.09 $\pm$ 0.008
Atık su 2	89 $\pm$ 1.2	73 $\pm$ 2.6	0.07 $\pm$ 0.004

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk

Bu çalışma sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri 0.09 mgg^{-1} ve 0.07 mgg^{-1} 'dir. Derişim çalışmaları sonucunda 100 μgL^{-1} Cu(II) adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri 0.091 mgg^{-1} olduğu bulunmuştur. Atık su için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile derişim taraması sonucu bulunan değerler birbirleri ile uyumluluk göstermiştir.

3.5.3.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Cu(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması

Literatürde Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan bazı adsorbentlerin performansı ile, bu çalışmada hazırlanan Si-ABT partiküllerin performansının karşılaştırılması Çizelge 3.18 'de verilmiştir.

Adsorpsiyonda Si-ABT partiküllerin kullanılması durumunda Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması, hafif asidik ve nötr pH da mümkün olmaktadır. Ayrıca diğer çalışmalarda adsorpsiyon için belirlenen sürelerin çoğundan daha kısa bir sürede adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, benzer adsorbentler ile yapılan çalışmalardaki değerler kadar yüksek olmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.18. Literatürde yeralan bazı adsorbentlerin Cu(II) adsorpsiyonuna ait performansları

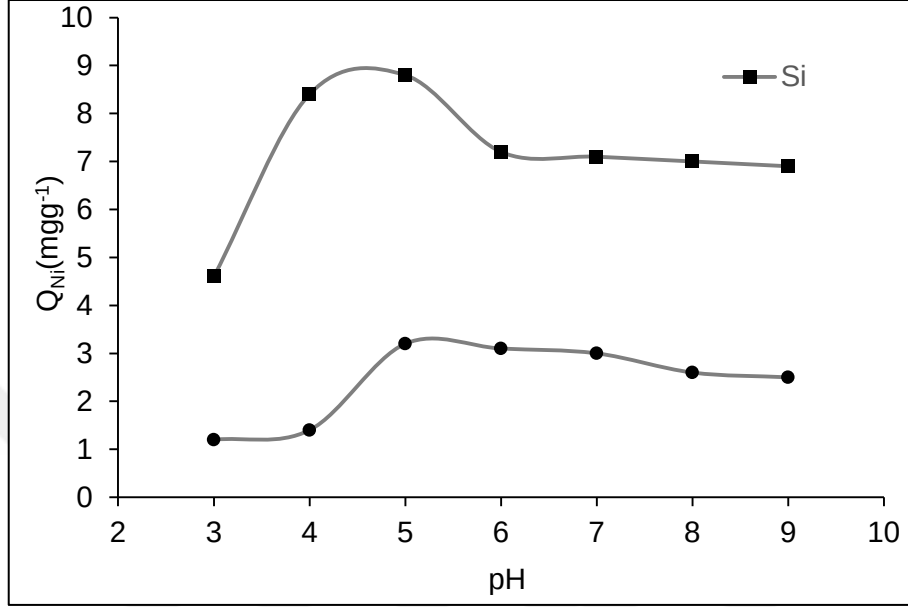
Adsorbent	Derişim Aralığı (mgL ⁻¹)	pH	Etkileşim zamanı (dak.)	Ads. Kapasitesi (mgg ⁻¹)	Ref.
Amin bağılı MCM 41	0-500	5	60	279	65
3-(2.2 Dipiridilamin propil) bağılı silika partikül	0-100	5.6	20	40	67
Gallik asit- Amberlite XAD-16	0-5	6-7	30	22	84
Klormetilat bağlanmış P-tert-butil kaliks[4]aren-1,2-taç-4 polimerik reçine	0-1	6-7	60	14	92
Amin bağılı silika partikül	32-320	5.3	60	139	94
Nano manyetit-amin graftlı mikro gözenekli silika partikül	10-200	5.5-6	60	58	95
Amin bağılı mezogözenekli silika partikül	5-300	6	180	138	96
Tiyoüre bağılı silika partikül	0-500	6	240	79	97
2,2-bipiridin bağılı silika partikül	0-320	5	30	41	98
Si-ABT	0.05-100	6-7	30	37	

3.5.4. Ni(II) iyonlarının Adsorpsiyonu

3.5.4.1. Ni(II) iyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH'ı belirlemek amacıyla yapılan pH çalışmalarında, 10 mgL⁻¹ Ni(II) iyonu çözeltilerinden 20 mL alınarak 0.020 g Si-ABT ile 60 dakika boyunca 400 devirdk⁻¹ karıştırma hızında etkileştirilmiştir. Ardından partiküller ve çözelti birbirinden ayrılmış ve 0.45 µm'lik membran filtreden geçirildikten sonra, adsoplanmadan geriye kalan Ni(II) iyon derişimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara ait pH-adsorpsiyon kapasitesi grafiğı Şekil 3.26'da verilmiştir.

Ni(II) iyonları için en yüksek adsorpsiyon değerine pH 4-5 aralığında ulaşılmıştır. Silika partiküller için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 3.21 mgg^{-1} iken fonksiyonel grup bağlandıktan sonra 3 katlık bir artış olduğu görülmüştür (9.89 mgg^{-1}).



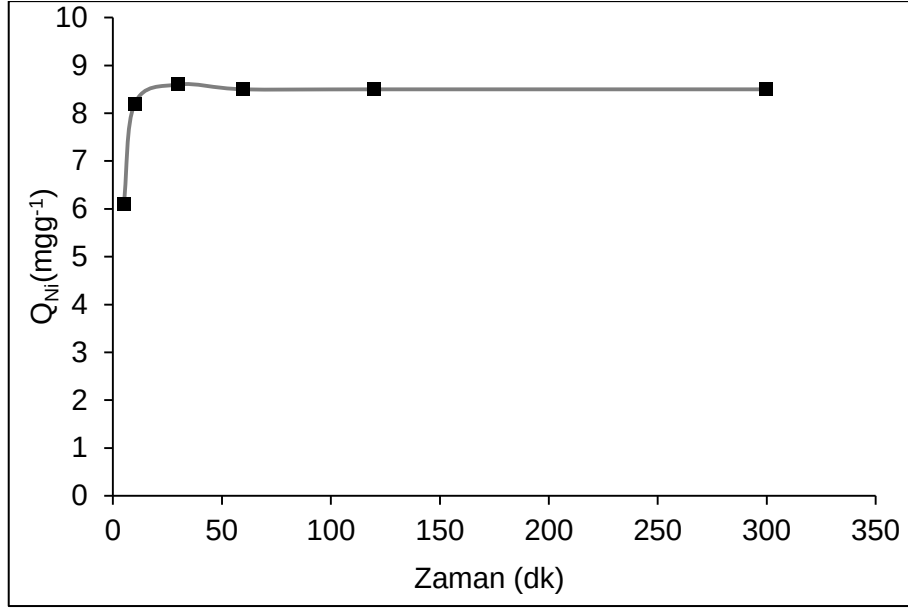
Şekil 3.26. Ni(II) iyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 10 mgL^{-1} , çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 60 dk,

3.5.4.2. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisini belirleyebilmek için yapılan deneylerde Ni(II) iyonunun çözeltileri pH 5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu deneylerde 20 mL, 10 mgL^{-1} Ni(II) çözeltileri ve 0.02 g Si-ABT kullanılmıştır. Zaman taraması için, etkileşim zamanı 5-300 dakika aralığında seçilmiştir. Zaman taramasının sonuçları Şekil 3.27 de verilmiştir.

Si-ABT partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve 30 dakikadan sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle Ni(II) ile yapılan çalışmalarda etkileşim süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

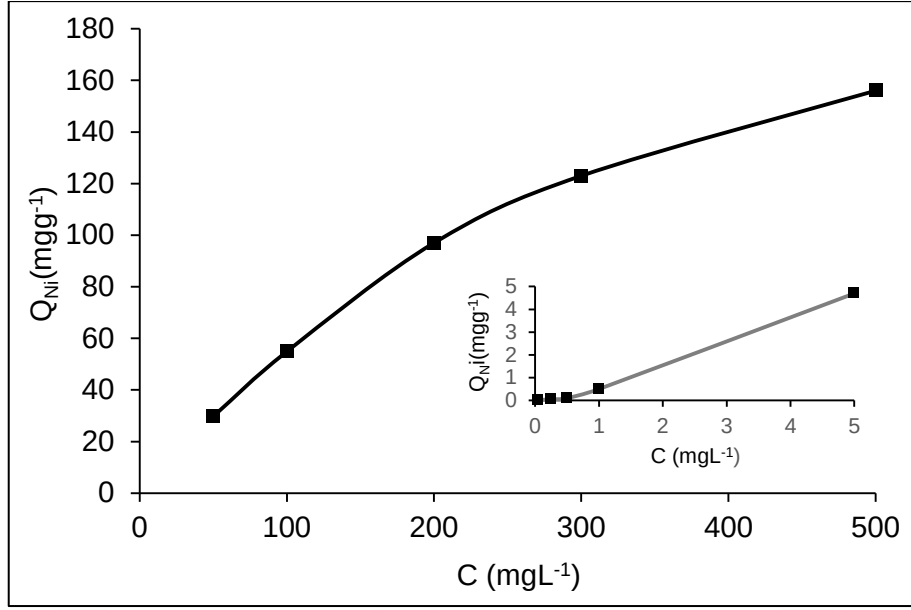


Şekil 3.27. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, Ni(II) derişim: 10 mgL⁻¹, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹,

3.5.4.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla, yapılan derişim taramasında, pH 5 değerinde, 20 mL örnek hacmi, 0.02 g Si-ABT ile 30 dakika belirlenen derişimlerde Ni(II) iyonları ile partiküller etkileştirilmiştir. Ni(II) için 0.05-500 mgL⁻¹ aralığında tarama yapılmış ve derişim taramalarının sonuçları şekil 3.28 de verilmiştir.



Şekil 3.28. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk

Ni(II) iyonları için 500 mgL⁻¹ den daha yüksek derişimlerde, yükselen pH değerinden dolayı ortamdaki hidroksil iyonları ile birlikte Ni(II) iyonlarının etkileşerek çökme gerçekleştirttiğinden dolayı en yüksek olarak 500 mgL⁻¹ değerine kadar çalışılmamıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin 500 mgL⁻¹ başlangıç derişiminde 141 mgg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

3.5.4.4. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans Sınır Değerleri

Yabancı iyonların Ni(II) adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla belirlenen deney koşullarında, 0.05 mgL⁻¹ Ni(II) çözeltilerine, 5000, 1000, 500, 100, 50, 25 kat olacak şekilde yabancı iyonlar eklenmiştir.

% adsorpsiyon değerleri Eşitlik-2.5 den hesaplanarak, Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Tolerans sınır Değerleri

	İyon/Ni(II)	İyon	Ni(II) Adsorpsiyon (%)
Kasyonlar	5000	Na ⁺	95±4
	500	K ⁺	100±3
	5000	Ca ²⁺	101±4
	5000	Mg ²⁺	95±3
	500	Zn ²⁺	96±5
	50	Cd ²⁺	96±4
	500	Ni ²⁺	95±4
	500	Cr ³⁺	95±3
	100	Cu ²⁺	95±5
	500	Fe ²⁺	95±4
	500	Sr ²⁺	96±3
	10	Hg ²⁺	97±4
	100	Pb ²⁺	96±5
Anyonlar	5000	NO ₃ ⁻	105±4
	5000	Cl ⁻	102±3
	5000	SO ₄ ²⁻	97±4

3.5.4.5. Si-ABT Partiküllerin Ni(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

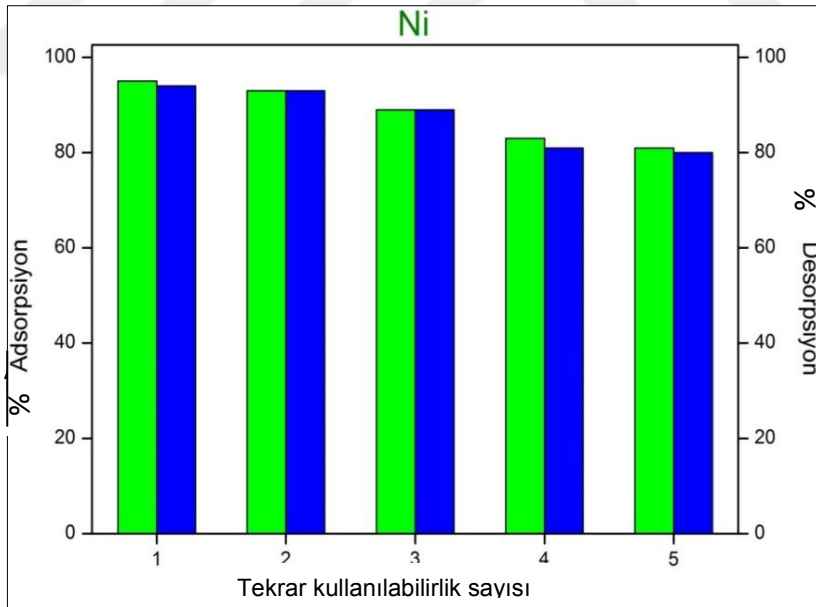
Partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde değişme olmadan kaç kez kullanılacağını belirlemek amacıyla ard arda adsorpsiyon-desorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. İlk olarak, 10 mgL⁻¹ Ni(II) iyonlarının Si-ABT ye adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve ardından partiküller bir kaç kez su ile yıkanmıştır. Daha sonra partiküllere adsorplanmış Ni(II) iyonlarının, tekrar çözelti ortamına alınabilmesi için, desorpsiyon reaktifi olarak 10 mL 0.05M HCl, 0.05M EDTA, 0.05M HCl + 0.05M EDTA ve 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır. En yüksek geri kazanım değerine 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışım çözeltisi kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Kullanılan desorpsiyon çözeltileri ile elde edilen geri kazanım değerleri, Çizelge 3.20’de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Desorpsiyon çözeltilerinin verimlerinin karşılaştırılması (N=3)

Desorpsiyon çözeltisi (10 mL)	Geri kazanım (%)
0.05M HCl	69.2 ± 3.4
0.5M HCl	87.2 ± 1.1
0.05M HCl + 0.05M EDTA	73.9 ± 4.2
0.5M HCl + 0.05M EDTA	94.0 ± 2.8

Deneysel koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı:400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dk

Aynı partiküller kullanılarak tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.29). Beş kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda Si-ABT partiküllerin adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadan 3 kez kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 3.29. Si-ABT Partiküllerin Ni(II) İyonlarına ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

3.5.4.6. Sertifikalı Referans Maddelerde Ni(II) İyonlarının Tayini için Katı Faz Ekstraksiyonu

Sertifikalı referans maddelerin analizi için adsorpsiyon-desorpsiyon basamağında LGC-ERM içme suyu örneğinden 12 mL SPS-WW1 atık su örneğinden ise 20 mL alınmıştır. Desorpsiyon için ise LGC-ERM içme suyu için 4 mL, SPS-WW1 için 10 ml 0.5 M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.21’de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde desorpsiyon sonrası elde edilen yüzde değerlerin diğer hedef metallerle elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. LGC-ERM sertifikalı referans maddede Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının derişimi sırasıyla $24.51 \mu\text{gL}^{-1}$, $4.88 \mu\text{gL}^{-1}$ ve $1936 \mu\text{gL}^{-1}$ ’dir. Cu(II) derişimi mevcut Ni(II) derişiminin 100 katı kadar fazla bir derişime sahiptir. Cu(II) iyonlarının yüksek derişimi, adsorpsiyon verimini etkilemiştir.

Çizelge 3.21. Sertifikalı referans maddelerde Ni(II) iyonlarının tayini (N=3)

Sertifikalı Referans Madde	Sertifika Değeri (μgL^{-1})	Bulunan Değer (μgL^{-1})	Geri kazanım (%)
LGC ERM-CA011B (İçme suyu)	19.27±0.68	13.12±2.4	68
SPS-WW1 Batch 113 (Atık Su)	1000±5	680±5.4	76

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL ve 12 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dakika

3.5.4.7. Atık Su Örneklerinden Ni(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Ergene Nehrinin, 2 farklı bölgesinden alınan atık su örnekleri ile Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek Si-ABT partiküllerin, gerçek atık su örneklerine uygulanabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon için 20 mL örnek alınırken, desorpsiyon için 10 mL 0.5M HCl + 0.05M EDTA karışımı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.22 de verilmiştir.

Çizelge 3.22. Farklı bölgelerden alınan gerçek atık su örneklerindeki Ni(II) iyonlarının Si-ABT partiküller ile uzaklaştırma oranı (N=3)

Gerçek atık su örneği	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adsorpsiyon (%)	Q (mg g^{-1})
Atık su 1	3302 $\pm$ 14	82.3 $\pm$ 1.6	2.58 $\pm$ 0.11
Atık su 2	1334 $\pm$ 9	80.3 $\pm$ 2.4	0.97 $\pm$ 0.06

DeneySEL koşullar; Si-ABT: 0.020 g, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devirdk⁻¹, karıştırma süresi: 30 dakika

Pekçok iyonun bulunduğu atık su ortamında, Si-ABT partiküllerin, Ni(II) iyonlarını % 80 uzaklaştırdığı görülmüştür.

Derişim taramasında adsorpsiyon kapasitesin 1 mg L^{-1} Ni(II) iyonları için 0.5 mg L^{-1} değeri elde edilirken 5 mg L^{-1} Ni(II) derişiminde ise adsorpsiyon kapasitesi değeri 4.4 mg g^{-1} olduğu bulunmuştur. Derişim taraması sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri ile gerçek atık su değeri ile uyumluluk göstermiştir.

3.5.4.8. Literatürde Yeralan Benzer Adsorbentlerin Ni(II) Adsorpsiyonuna ait Performanslarının Karşılaştırılması

Literatürde Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan bazı adsorbentlerin performansı ile, bu çalışmada hazırlanan Si-ABT partiküllerin performansının karşılaştırılması Çizelge 3.23 'de verilmiştir.

Ni(II) iyonlarının Si-ABT partikül ile uzaklaştırma çalışmalarının, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında Si-ABT ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin, diğer çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.23. Literatürde yer alan adsorbentlerin Ni(II) adsorpsiyonuna ait performanslarının karşılaştırılması

Adsorbent	Çalışma aralığı (mgL ⁻¹)	pH	Etkileşim zamanı (dk)	Adsorpsiyon kapasitesi (mgg ⁻¹)	Ref.
Amin bağlı gözenekli silika partikül	0-70	3.5	120	12	30
3-(2.2 Dipyridyl amine propyl) bağlı silika partikül	17.5-20.4	5	14	19	65
Gallik asit- Amberlite XAD-16	0-5	6-7	30	15	84
Poli [N-(4-bromofenil)-2-metakrilamid-co-2-akrilamido-2-metil-1-propan sulfonik asit-co-divinil benzen	0-1	2	60	20	89
8-Hidroksi kinolin bağlı silika partikül	0.2-10	4.5	30	13	99
Amin bağlı silika partikül	0-14	4-5	10	9	100
Si-ABT	0.05-100	5	30	141	

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Üretilen modifiye mezogözenekli silika partiküllerin (Si-ABT) hedef metal iyonları ile adsorpsiyonunun yüzeydeki adsorpsiyon modelleri ve etkileşimleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Adsorpsiyon işlemleri sonucunda elde edilen verilerden Langmuir'e ait elde edilen veriler Şekil 3.30, Şekil 3.31, Şekil 3.32 ve Şekil 3.33 te, Freundlich'e ait elde edilen veriler Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36 ve Şekil 3.37'de, D-R izotermine ait elde edilen veriler ise Şekil 3.38, Şekil 3.39, Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de grafiğe aktarılmıştır.

3.6.1. Langmuir İzotermi

3.6.1.1. Si-ABT Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi

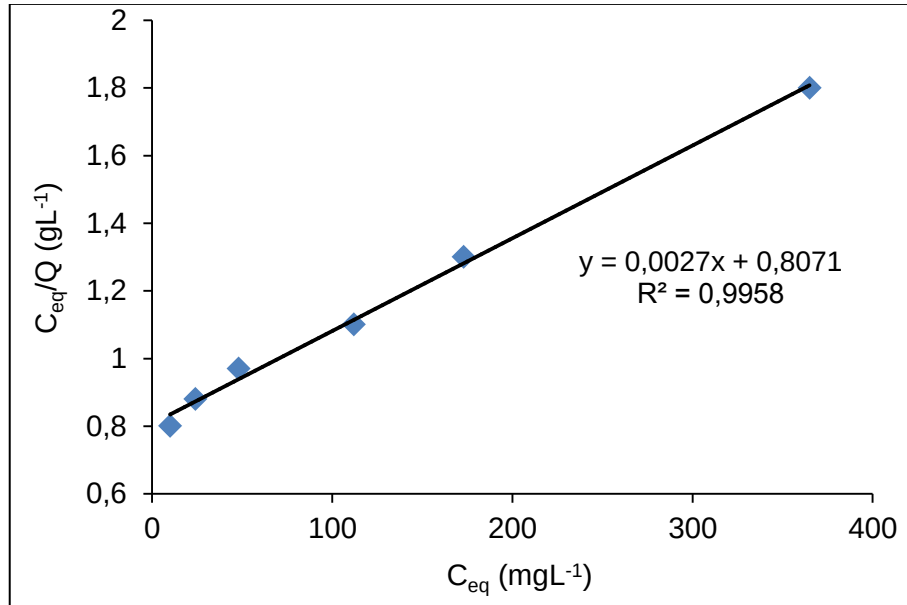
Si-ABT ile farklı derişimlerde kurşun iyonlarının adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel verilere Langmuir izoterm denklemleri uygulanmıştır ve elde edilen grafik Şekil 3.30 da verilmiştir.

Si-ABT nin Pb(II) iyonları için korelasyon katsayısı (R^2) 0.9958 dir. Langmuir izoterminden hesaplanarak Pb(II) için teorik adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) 370 mgg^{-1} bulunmuştur. Deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi ise 234 mgg^{-1} dir.

Adsorpsiyon esnasında gerçekleşen etkileşimlerdeki bağların kuvveti ile ilgili olan 'b' değeri Langmuir sabiti olarak verilmektedir. Langmuir sabiti Pb(II) iyonları için 0.003 Lmg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonda R_L değeri de hesaplanmıştır. $R_L > 1$ ise adsorpsiyon tercihli değil, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygun, $R_L = 1$ ise lineer, $R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez olarak yorumlanır [81]. Yapılan çalışma sonucunda 500 mgL^{-1} Pb(II) iyonu için R_L değeri 0.37 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Si-ABT nin Pb(II) adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 3.30. Pb(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

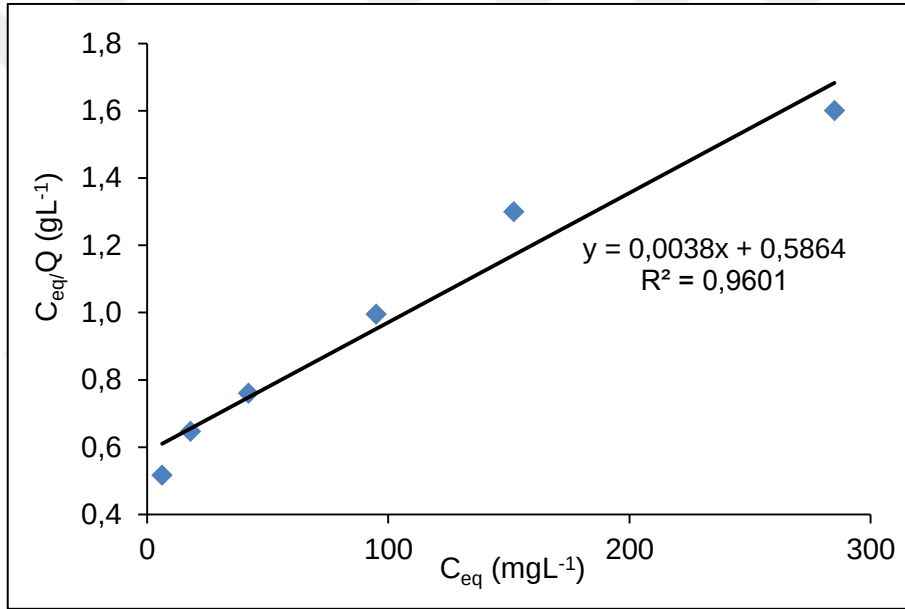
3.6.1.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi

Farklı derişimlerde Cd(II) adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel verilere Langmuir izotermi uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 3.31. de verilmiştir.

Si-ABT nin, Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$) deneysel verilerden 258 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi ise 434 mgg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Langmuir sabiti 0.007 Lmg^{-1} , korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9601' dir.

R_L değeri ise 500 mgL^{-1} kadmiyum için 0.229 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.31. Cd(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

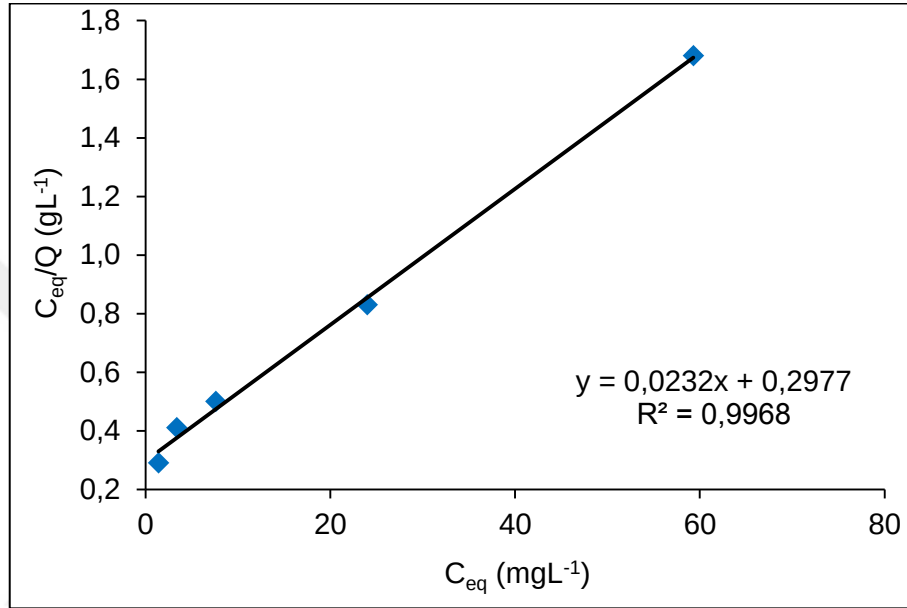
3.6.1.3. Si-ABT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi

Cu(II) iyonlarının Si-ABT partiküle adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilere Langmuir izotermi uygulanmış ve sonuçlar Şekil 3.32 de verilmiştir.

Si-ABT'nin, Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$) deneysel verilerden 43 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi ise 37 mgg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Langmuir sabiti 0.077 Lmg^{-1} , korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9968 dir. Korelasyon katsayısı Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sistemle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Ayrıca teorik adsorpsiyon kapasitesinin deneysel adsorpsiyon kapasitesine yakın olduğu görülmektedir. 100 mgL^{-1} bakır için R_L değeri 0.113 olarak hesaplanmıştır.



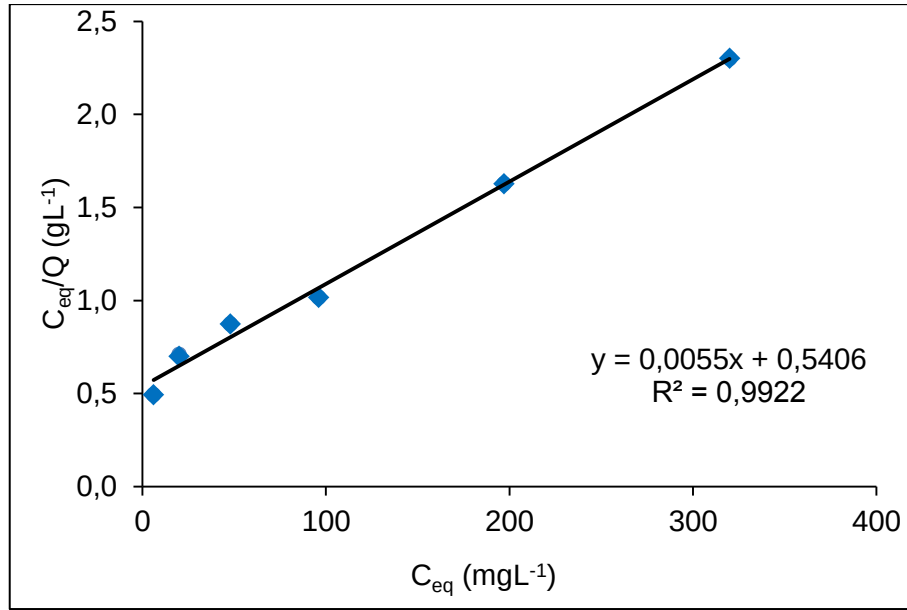
Şekil 3.32. Cu(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

3.6.1.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi

Ni(II) iyonlarının Si-ABT partiküle adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilere uygulanan Langmuir izotermi sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.33 de grafiğe geçirilmiştir.

Ni(II) iyonları ile Si-ABT'nin etkileşimleri sonrası hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) Langmuir izoterminin deneysel verilerinden 141 mgg^{-1} olurken, teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ise 181 mgg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Langmuir sabiti 0.010 Lmg^{-1} , korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9922 bulunmuştur. R_L değeri ise 500 mgL^{-1} kadmiyum için 0.164 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.33. Ni(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

3.6.2. Freundlich İzotermi

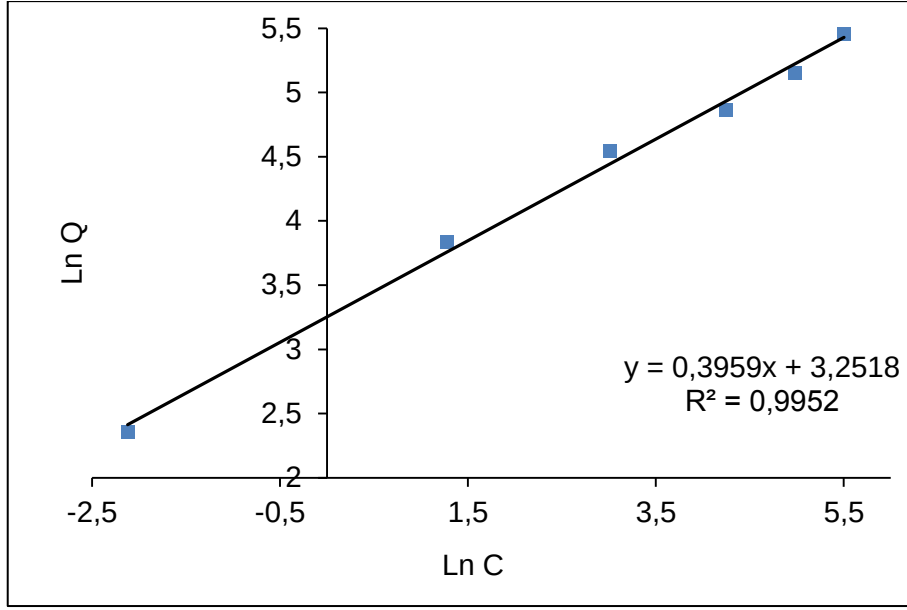
3.6.2.1. Si-ABT Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi

Si-ABT partikülünün Pb(II) adsorpsiyonunda Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.34 de verilmiştir.

Pb(II) iyonlarına ait elde edilen verilerde korelasyon katsayısı 0.995 olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini ve şiddetini veren K_F değeri ise 25.8 bulunmuştur.

$1/n$ değeri, yüzey heterojenliğini ifade etmektedir. $1/n$ değeri, 0-1 arasında değerler alır ve değerin 0 değerine yaklaşması yüzeyin o denli heterojen yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer Pb(II) iyonları için 0.39 olarak hesaplanmıştır [82].



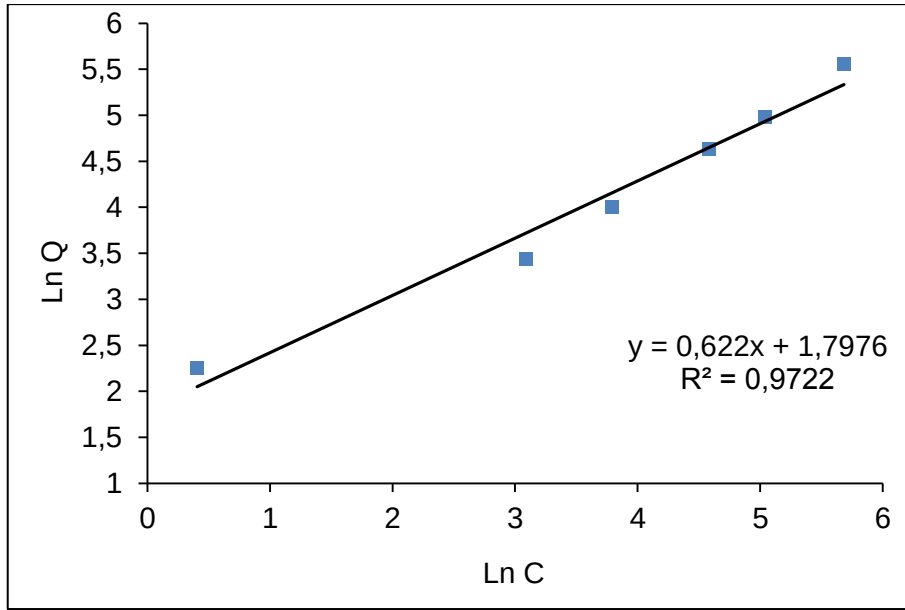
Şekil 3.34. Pb(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

3.6.2.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi

Cd(II) iyonlarının, Si-ABT partikülle adsorpsiyonu sonucundaki veriler kullanılarak Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir ve elde edilen grafik Şekil 3.35 de verilmiştir.

Cd(II) iyonunun korelasyon katsayısı 0.9942 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu korelasyon katsayısı değeri Langmuir sonucu elde edilen korelasyon değeri ile karşılaştırıldığında (0.9601), Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmüştür.

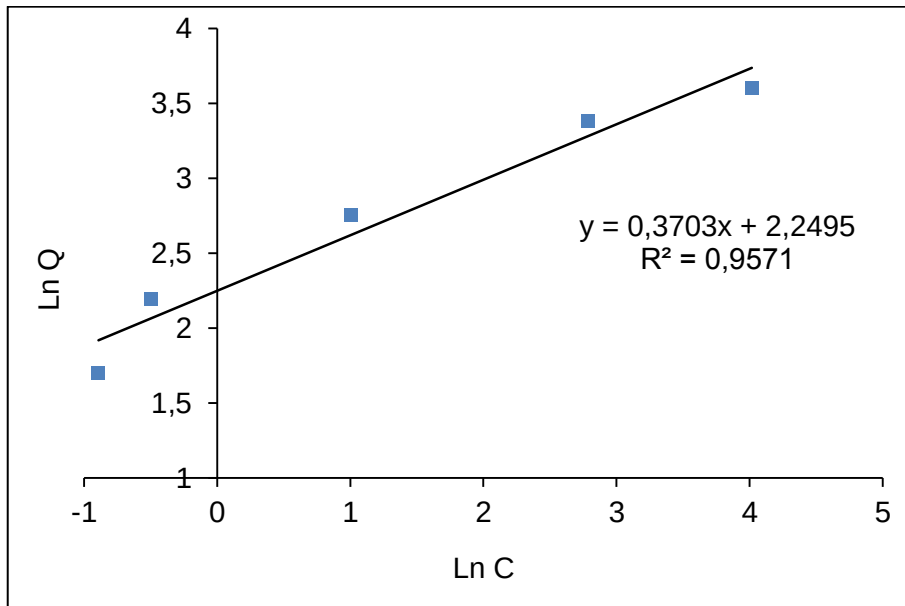
Elde edilen verilerden, K_F değeri ise 3.6 olarak hesaplanırken, $1/n$ değerinin ise 0.69 olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.35. Cd(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

3.6.2.3. Si-ACBT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi

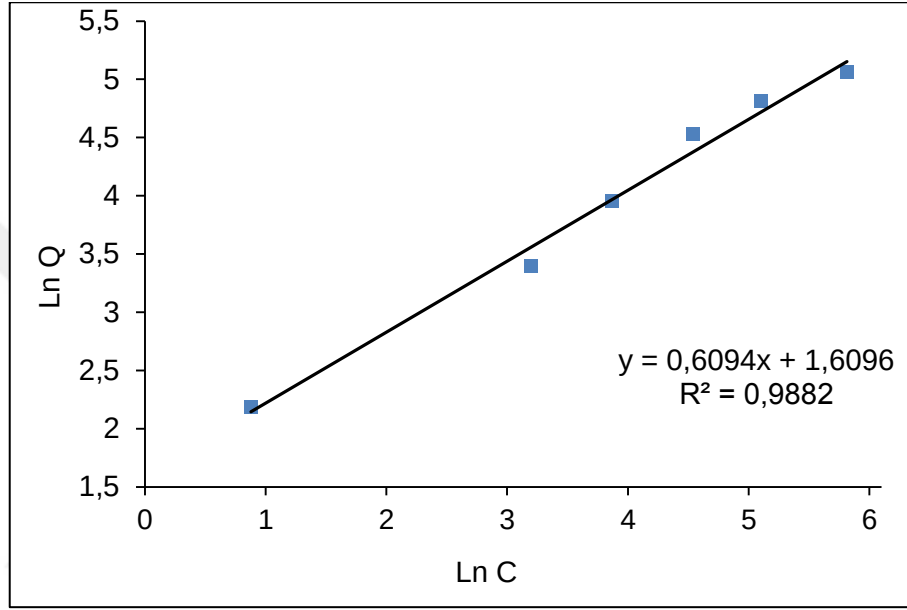
Si-ABT'nin Cu(II) adsorpsiyonunda Freundlich izoterminin uygunluğu incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.36 da verilmiştir. Cu(II) iyonlarının Si-ABT ile adsorpsiyonu incelendiğinde elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2=0.9784$) Langmuir izotermine göre düşüktür (0.9968). K_F değeri 8.5 olarak bulunurken $1/n$ değeri ise 0.41 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.36. Cu(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

3.6.2.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda Freundlich İzotermi

Si-ABT nin nikel iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich izotermi'nin uygunluğu sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.37 de gösterilmiştir. Si-ABT nin Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich izotermi'nin uygunluğu sonucu elde edilen korelasyon katsayısı değeri 0.988, K_F değeri 5 ve $1/n$ değeri de 0.61 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.37. Ni(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

Si-ABT nin Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna Freundlich izotermi'nin uygunluğu incelenmiş olup hesaplanan parametreler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm verilerinde, çalışılan metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmalarının hem Langmuir izotermi ile hem de Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

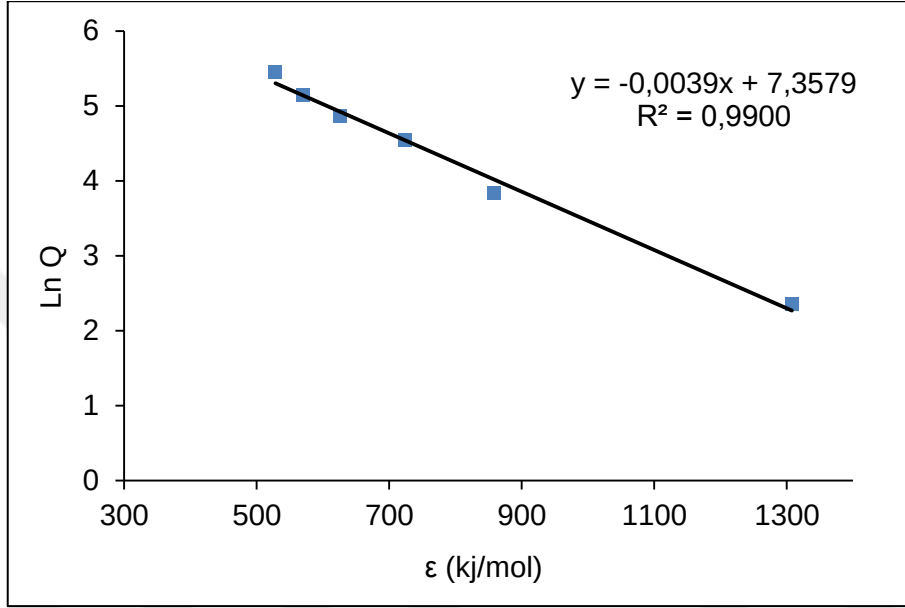
3.6.3. D-R İzotermi

3.6.3.1. Si-ABT nin Pb(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi

Si-ABT nin Pb(II) adsorpsiyonuna D-R izotermi uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.38'de verilmiştir.

Grafikten hesaplanan E değeri, ortalama adsorpsiyon enerjisini verir ve E değerinin 8 ile 16 arasında olması adsorpsiyonun kimyasal etkileşim ile olduğunu ifade etmektedir [83].

Pb(II) iyonları için D-R izoterm grafiğinden ve ilgili eşitliklerden, E değeri 15.81 kJmol^{-1} hesaplanırken ilgili grafikten eğim değeri de 0.990 olarak bulunmuştur

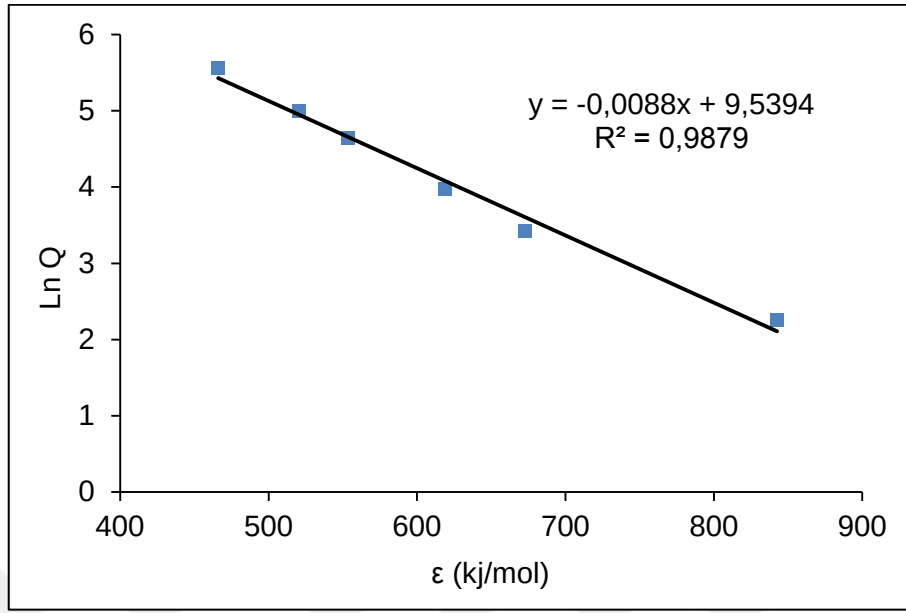


Şekil 3.38. Pb(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izotermi

3.6.3.2. Si-ABT Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi

Si-ABT nin Cd (II) adsorpsiyonuna D-R izotermi uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.39 da verilmiştir.

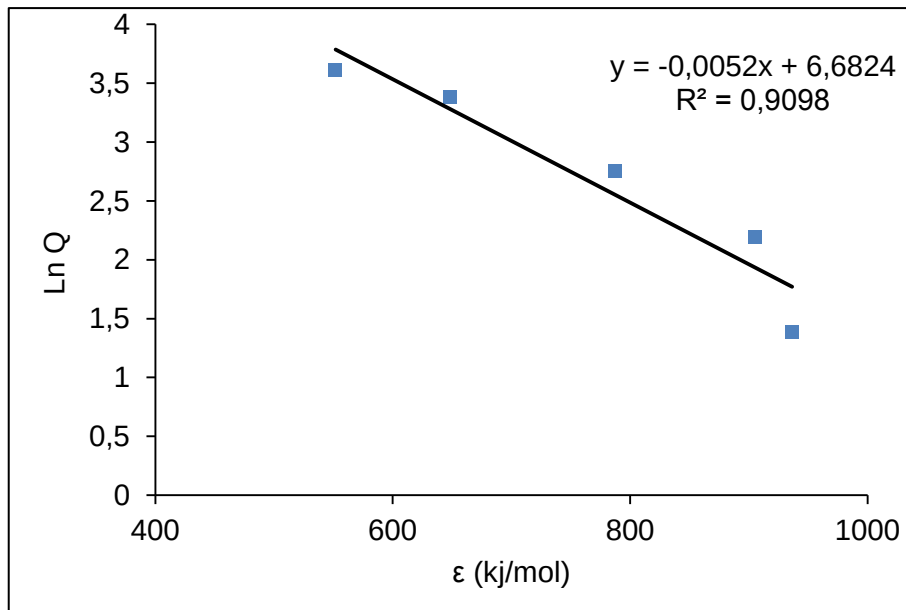
Cd(II) iyonları için D-R izoterm grafiğinden eğim 0.987 bulunurken E değeri de 8.45 kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.39. Cd(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izotermi

3.6.3.3. Si-ABT Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi

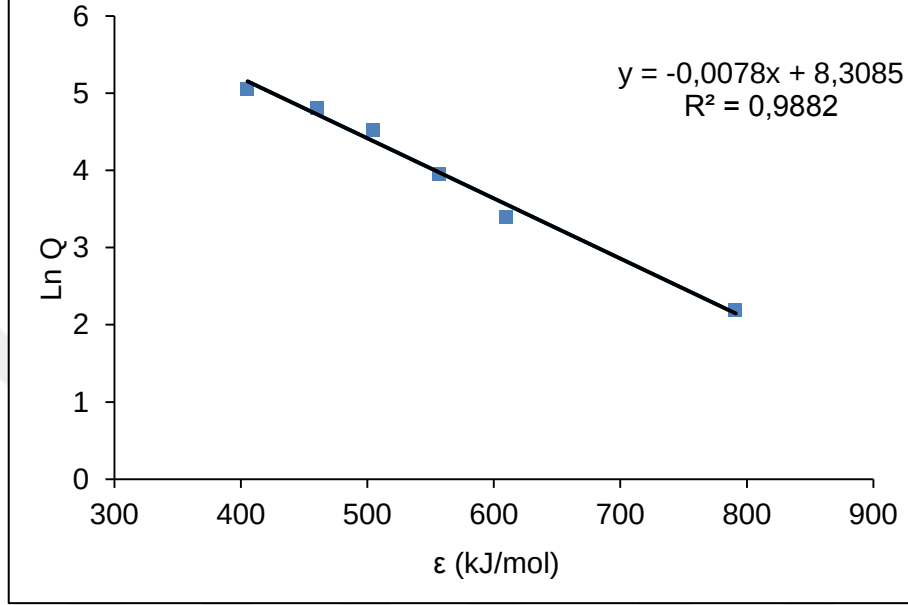
D-R izotermi'nin uygulanması sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.40'da verilmiştir. Cu(II) iyonları için E değeri 11.1 kJmol^{-1} olarak bulunurken eğim de 0.909 bulunmuştur.



Şekil 3.40. Cu(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izotermi

3.6.3.4. Si-ABT Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonunda D-R İzotermi

Si-ABT nin Ni (II) adsorpsiyonunda D-R izotermi uygulanması ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.41 de verilmiştir. Ni(II) adsorpsiyonu için ise E değeri 9.13 kJmol^{-1} , eğim değeri de 0.9882 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.41. Ni(II) iyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izotermi

E değerleri, Si-ABT ile iyonlar arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu ifade etmektedir. Elde edilen izoterm sabitlerine ait değerler Çizelge 3.24 te verilmiştir.

Çizelge 3.24. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının Si-ABT partikülleri ile etkileştirilmesi sonucunda Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi kullanarak elde edilen izoterm sabitleri

Element	Langmuir				Freundlich			D-R	
	R^2	b	$Q_{\max}$	R_L	R^2	K_F	1/n	R^2	E
Pb	0.9958	0.003	370	0.370	0.9952	25.8	0.39	0.9900	15.81
Cd	0.9601	0.007	434	0.229	0.9722	3.6	0.69	0.9879	8.45
Cu	0.9968	0.077	43	0.113	0.9571	9.4	0.37	0.9098	11.11
Ni	0.9922	0.010	181	0.164	0.9882	5	0.61	0.9882	9.13

4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışma kapsamında metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması amacıyla modifiye edilmiş gözenekli silika partiküller üretilmiştir. Bu amaçla, sol-jel yöntemiyle inorganik silika kaynağı olarak tetraetoksiortosilikat (TEOS) ve gözenek oluşumu sağlayan reaktif olarak setriltiamonyumbromür (CTAB) kullanarak bazik koşullar altında mezogözenekli silika partiküller elde edilmiştir. Elde edilen silika partiküllere 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES), ardından hedef analitlere karşı seçiciliğini artırmak için 2-amino-4-klorobenzenitiyol (ABT) ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen partiküller sırasıyla Si, Si-APTES ve Si-ABT olarak adlandırılmıştır.

Si, Si-APTES ve Si-ABT partiküllerin karakterizasyonu FTIR, SEM, EDX, elementel analiz, TGA ve BET yüzey analizi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

Si, Si-APTES ve Si-ABT nin FT-IR spektrumlarında 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} bölgesinde asimetrik Si-O-Si gerilme titreşimi ve 800 cm^{-1} - 850 cm^{-1} aralığındaki bölgede simetrik Si-O-Si gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Modifikasyonlar sonrasında $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ de N-H eğilme titreşimi ile birlikte metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimi ve C-H eğilme titreşimleri $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir.

Si partiküllere ait elementel analiz sonucunda önemli miktarda karbon elementine rastlanmamıştır. Bu durum kalsinasyon işleminin yüksek verimle gerçekleştirildiğini göstermiştir. APTES modifikasyonu sonrasında karbon yüzdesi önemli oranda artarken azot elementinin de varlığı yapıda gözlenmiştir. ABT modifikasyonu sonrasında ise azot ve karbon elementleri ile birlikte kükürt elementinin de varlığı ortaya çıkmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre partiküllerin gramı başına bağlanmış olan APTES miktarı 2.55 mmol, ABT miktarı ise 0.64 mmol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Si-APTES partiküllerde azotun varlığı, Si-ABT partiküllerde ise azot ve kükürt elementlerinin varlığı EDX spektrumları ile desteklenmiştir.

Üretilen partiküllere ait TGA analizinde 210-280 °C aralığındaki bölgede fiziksel olarak adsorplanmış olan APTES ve ABT gruplarının yapıdan uzaklaştığı, 280-510 °C aralığındaki bölgede ise kimyasal olarak yapıya bağlanmış APTES ve ABT fonksiyonel gruplarının yapıdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile partiküllerin boyutları incelenmiştir. Silika partiküllerin boyutlarının 600-800 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Modifikasyon sonrasında ise Si-APTES ve Si-ABT partiküllerin tanecik boyutlarında önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

BET analizi ile N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri sonucunda silika partiküllerin yüzey alanı 914 m²g⁻¹, ortalama gözenek çapı ise 2.93 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer silika partiküllerin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Silika partiküllerin APTES ve ABT ile modifikasyonu sonrasında yüzey alanı 105 m²g⁻¹, gözenek çapının ise 1.95 nm'ye düştüğü görülmüştür. Literatürde, APTES'in silika partiküllere bağlanma basamağında alkol kondenzasyonu ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu gözenek boyutunda azalma olduğu rapor edilmektedir. Hem bu etki hem de silika partiküllerin iç yüzeyine fonksiyonel grupların bağlanması, silika partiküllerin yüzey alanında ve gözenek çapında azalmaya neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Si-ABT partiküllere metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında hedef metal iyonları olarak Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları seçilmiştir. Bu iyonların adsorpsiyonunda en uygun çalışma pH'larının Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla pH 7, pH 8, pH 6-7 ve pH 5 olduğu belirlenmiştir. Bu pH değerleri, suların büyük bir bölümünün içerdiği pH aralıklarında olmasından dolayı Si-ABT partiküllerin kullanılabilirliği açısından önem arz etmektedir.

Çalışılan metal iyonlarının Si-ABT partiküllere adsorpsiyonu çalışmalarında, elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri, başlangıç derişim değeri 500 mgL^{-1} olduğu durumda Pb(II) iyonları için 234 mgg^{-1} , Cd(II) iyonları için 258 mgg^{-1} , Ni(II) iyonları için 141 mgg^{-1} olduğu, Cu(II) iyonları için ise 100 mgL^{-1} başlangıç derişiminde 37.1 mgg^{-1} olduğu belirlenmiştir. Pb(II), Cd(II), Ni(II) için 500 mgL^{-1} üzerindeki derişim değerlerinde, Cu(II) iyonları için ise 100 mgL^{-1} derişim değerlerinin üzerinde çökme gerçekleştiği için daha yüksek derişim değerlerinde çalışılamamıştır.

Si-ABT partiküllere Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için etkileşim sürelerinin 30 dk, Cd(II) iyonları için ise 60 dk'nın yeterli olduğu belirlenmiştir.

Si-ABT partiküllere Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna yabancı iyonların etkisini belirleyebilmek amacıyla her bir metal iyonu çözeltisine ayrı ayrı doğal sularda bulunabilecek diğer metal iyonları ve anyonlar eklenmiştir. Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna Hg(II) iyonlarının ortama eklenen diğer iyonlara göre daha düşük derişim değerinde engellemeye neden olduğu belirlenmiştir.

Si-ABT partiküllere adsorplanmış metal iyonlarının desorpsiyonu için farklı reaktifler kullanılmış ve 30 dk'lık zaman dilimi içersinde en yüksek geri kazanım değerine 0.5M HCl + 0.05M EDTA çözeltisi kullanıldığı durumda ulaşılmıştır.

Elde edilen partikülün, adsorpsiyon kapasitesinde önemli miktarda azalma olmadan tekrar kullanılması ile ilgili olan çalışmalar, uygulanan yöntemin ve üretilen partikülün performansını gösteren en önemli özelliklerden biridir. Çalışılan her bir metal iyonu ile ardarda gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda Si-ABT partiküllerin veriminde önemli bir azalma olmadan 5 kez kullanılabileceği belirlenmiştir.

Gerçek numuneler kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, Türkiye'nin son dönemdeki en yoğun ağır metal atıklarının bulunduğu Ergene Nehrinden alınan gerçek

numuneler kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda, Si-ABT partiküller kullanılarak atık sudan, Pb(II) iyonlarının %97, Cd(II) iyonlarının %85, Ni(II) iyonlarının %82 ve Cu(II) iyonlarının %73 oranında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Si-ABT partikülün gerçek atık su numunelerinde hedef metalleri uzaklaştırmada potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Sentezlenen Si-ABT partiküller, metal iyonlarının önderiştirmesi amacıyla katı faz olarak kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmalarda LGC ERM-CA011B (UK-Metals) içme suyu ve SPS-WW1 Batch 113 (Oslo, Norway) atık su sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde 20 mL veya 12 mL sertifikalı referans madde, desorpsiyon deneylerinde ise 10 mL veya 4 mL 0.5M HCl+0.05M EDTA çözeltisi kullanılmıştır. LGC ERM-CA011B ile yapılan deneysel çalışmalarda Cu(II) için 2 katlık diğer iyonlar için ise 3 katlık önderiştirme işlemi sonucunda Pb(II) için %93, Cu(II) için %64, Ni(II) için ise %68 olduğu belirlenmiştir. SPS-WW1 Batch 113 ile yapılan deneysel çalışmalarda ise Cd(II) için 3 kat diğer iyonlar için 2 kat deriştirme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemlerin sonucunda sonuçların Pb(II) için %86, Cd(II) için %75, Cu(II) için %80, Ni(II) için ise %76 olduğu belirlenmiştir.

Si-ABT partiküller ile çalışılan metal iyonlarının adsorpsiyon modelleri Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanmıştır. İzoterm grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının Si-ABT partiküllere adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymaktadır.

Si-ABT partiküllerin metal iyonları ile etkileşim mekanizmasını açıklamak amacıyla Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi incelenmiştir. D-R izoterm grafiklerinden ve ilgili bağıntılardan hesaplanan bağlanma enerjisi değerlerinin 8 ile 16 arasında olması, Si-ABT partiküller ile hedef metal iyonları arasındaki adsorpsiyonun kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Galarneau, A., Cambon, H., Renzo, F.D., Ryoo, R., Choi, M., Fajula, F., Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis, *New Journal Chemistry*, 27, 73-79, **2003**.
- [2] Yang, H., Xu, R., Xue, X.M., Li, F.T., Li, G.T., Hybrid-Surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal, *Journal Hazardous Material*, 152, 690-698, **2008**.
- [3] Salomans, W., Forstner, U., *Metals in the Hydrocycle*, Springer, Berlin, **1984**.
- [4] Jarup, L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical bulletin*, 68,167-182, **2003**.
- [5] Buchet, J.P., Lauwerys, R., Roels, H., Bernard, A., Brauex, P., Claeys, F., Ducoffre, G., DePlaen, P., Staessen, J., Amery, A., Lijnen, P., Thijs, L., Rondhia, D., Sartor, F., Saint, Remy, A., Nick, L. Renal effects of cadmium body burden of the general population, *Lancet*, 336, 699-702, **1990**.
- [6] Taylor, S.R., McLennan, S.M., The geochemical evolution of the continental crust, *Review Geophysics*, 33, 241-265, **1995**.
- [7] Niskavaara, H., Bogatyrev, I., Chekushin, V., Pavlov, V., Caritat, P., Halleraker, J., Finne, T., Kashulina, G., Reimann, C., Regional patterns of heavy metals Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V and Zn and sulphur in terrestrial moss samples as indication of airborne pollution in a 188,000 km² area in northern Finland, Norway and Russia, *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 269-281, **1997**.
- [8] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf, World Health Organization (Temmuz, **2014**).
- [9] Jarup, L., Hellstrom, L., Alfven, T., Carlsson, M.D., Grubb, A., Persson, B., Spang, G., Schütz, A., Elinder, C.G., Low exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR study, *Occupational and Environmental Medicine*, 57(10), 668-72, **2000**.
- [10] Makino, T., Kamiya, T., Takano, H., Itou, T., Sekiya, N., Sasaki, K. Maejima, Y., Sugahara, K., Remediation of cadmium-contaminated paddy soils by washing with calcium chloride Verification of on-site washing, *Environmental Pollution*, 147, 112-119, **2007**.
- [11] Baross, J. A., Deming, J. W., Deep-sea smokers: Windows to a subsurface biosphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3219–3230, **1993**.
- [12] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf, World Health Organization (Ağustos, **2014**).
- [13] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/coppersum.pdf, World Health Organization (Ağustos, **2014**).
- [14] Luza, S.C., Speisly, H.C., Liver copper storage and transport during development implications for cytotoxicity, *American Journal of Clinical Nutrition*, 63, 812-820, **1996**.
- [15] Janus, J.A., Krajnc, E.I, National Institute of Public Health and Environmental Protection Appendix Bilthoven, Netherlands, Integrated criteria document chromium effects. **1990**.
- [16] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/copper.pdf, World Health Organization (Ağustos, **2014**)

- [17] Yano, S.H., Inoue, S.A, Nouchi, R., Mogami, K., Shinohara, Y., Yasuda, Y, Kato, M, Tanase, T. Kakuchi, T., *Journal Inorganic Biochemistry*, 69, 15, **1998**.
- [18] Bennett, B.G., Environmental Nickel pathways to man. In: Sunderman FW Jr, ed. Nickel in the human environment. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 53, 487–495, **1984**.
- [19] http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2ndadd.pdf, WHO/SDE/WSH/07.08/55 (Ağustos, **2014**).
- [20] Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C., Stratis, J.A., Online liquid–liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultratrace cadmium in natural waters, *Talanta* 62, 437–443, **2004**.
- [21] Chen, H.W., Jin, J.C., Wang, Y.F., Lead Nickel Environ Samples, *Analytica Chimica Acta*, 353, 18, **1997**.
- [22] Kantipuly, C.J., Westland, A.D., Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*, 35(1), 1-13, **1988**.
- [23] Goyal, M., Bhagat, M., Dhawan, R., Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns, *Journal of Hazardous Material*, 171(1-3), 1009-1015, **2009**.
- [24] Strelko, V.V., Kartel, N.T., Dukhno, I.N., Kuts, V.S., Clarkson, R.B., Odintsov, B.M., Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry, *Surface Science*, 548, 281–290, **2004**.
- [25] Thien, D.T., An, N.T., Hoa, N.T., Preparation of Fully Deacetylated Chitosan for Adsorption of Hg(II) Ion from Aqueous Solution, *Chemical Science Journal*, 6(2)-1-8, **2015**.
- [26] Mahabadi, A.A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., Kazemian, H., Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite, *Geoderma*, 137, 388–393, **2007**.
- [27] Lin, S.H., Juang, R.S., Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315-326, **2002**.
- [28] Amoyaw, P., Ingram, C., Hsu, F. L., Bu, X., Poly[4-(4-vinylbenzyloxy)-2-hydroxylbenzaldehyde] for Rapid Removal of Low Concentrations of Pb(II), *Journal of Applied Polymer Science*, 113(4), 2096-2102, **2009**.
- [29] Perez-Quintanilla, D., Sanchez, A., Hierro, I.D., Fajardo, M., Sierra, I., New hybrid materials as Zn(II) sorbents in water samples, *Materials Research Bulletin*, 45(9), 1177-1181, **2010**.
- [30] Heidari, A., Younesi, H., Meharaban, Z., Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 70-79, **2009**.
- [31] Huang, X., Chang, X., He, Q., Cui, Y., Zhai, Y., Jiang, N., Tris (2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters, *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 154–160, **2008**.
- [32] Terada, K., Matsumoto, K., Nanao, Y., Preconcentration of bismuth with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole loaded silica gel, *Analytical Science*, 1, 145-149, **1985**.
- [33] Becker, N., Unger, K., Synthesis and properties of chemically modified dihydroxy, hydroxyamino and amino-functional silica packing in adsorption chromatography, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 304, 374-381, **1980**.

- [34] Evangelista, S.M., Oliveira, E., Castro, G.R., Zara, L.F., Prado, A.G.S., Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution, *Surface Science*, 601, 2194-2202, **2007**.
- [35] Idris, S.A., Davidson, C.M., McManamon, C., Morris, M.A., Anderson, P., Gibson, L. T., Large pore diameter CM-41 and its application for lead removal from aqueous media, *Journal of Hazardous materials*, 185, 898-904, **2011**.
- [36] Grigoropoulou, G., Stathi, P., Karakassides, M.A., Louloudi, M., Deligiannakis, Y., Functionalized SiO₂ with N-S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 320, 25–35, **2008**.
- [37] Yanasigawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63, 988-992, **1990**.
- [38] Wang, Y., Zhao, D.Y., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chemical Reviews*, 107, 2821-2860, **2007**.
- [39] Biskup, B., Subotic, B., Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation Purification Technology*, 37, 17–31, **2004**.
- [40] Kresge, C.T., Leono, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712, **1992**.
- [41] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson D.H., Sheppard, E.W., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal American Chemical Society*, 114(27), 10834–10843, **1992**.
- [42] Oye, G., Sjöblom J., and Stöcker, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range, *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90, 439-466, **2001**.
- [43] Ritler, H.T.K., *Synthesis and analysis of amino-functionalised mesoporous silica*, Dissertation, Faculty of Science, University of Zurich, Zurich, **2009**.
- [44] Wright, P.A. Microporous Framework Solids; RSC press: Cambridge, UK, 186, **2008**.
- [45] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Journal of American Chemical Society*, 120, 6024-6036, **1998**.
- [46] Heseman, P., Nguyen, P., and Hankari S.E., Precursor Mediated Synthesis of Nanostructured Silica: From Presurser-surfactant ion pairs to structured, *Materials*, 7(4), 2978-3001, **2014**.
- [47] Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, P., Petroff, P. M., SchEth, F., Stucky, G. D., Generalized Synthesis of Periodic surfactant/inorganic Composite materials, *Nature*, 368, 317 – 321, **1994**.
- [48] Pal, N., Bhaumik, A., Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids, *Advances in Colloid and Interface Science*, 189–190, 21–41, **2013**.

- [49] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., and Fröba, M., Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3216 – 3251, **2006**.
- [50] Webb, J. D., Addressing Challenges In Catalysis And Energy: Selective Grafting Functionality Onto Mesoporous Silicas And Organic Hydrides For The Regeneration Of Ammonia Borane, a Hydrogen Storage Material, Chemistry Department, Queen's University, **2011**.
- [51] Brinker, C.F., Scherer G.W., *The physic and chemistry of sol-gel processing*, 1. Baskı, Academic Press Corporation, **1990**.
- [52] Mal, N. K., Fujiwara, M. and Tanaka, Y., Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica, *Nature*, 421, 350 – 353, **2003**.
- [53] Zhao, X.S., Lu, G.Q., Whittaker, A.K., Millar, G.J., Zhu, H.Y., *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6525-6531, **1997**.
- [54] Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V., Jaroniec, M. *Journal Physical Chemistry B*, 104, 11465-11471, **2000**.
- [55] Cauvel, B.D., Renzo, A., Fajula, F., Fubini, F., Onida, B., Garrone, E., Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica, *New Journal of Chemistry*, 24, 807-813, **2000**.
- [56] Lim, M. H., Stein, A., Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic–Organic Hybrid Mesoporous Materials, *Chemistry of Materials*, 11, 3285-3295, **1999**.
- [57] Sharma, K. K., Anan, A., Buckley, R. P., Ouellette, W., Asefa, T., *Journal American Chemical of Society*, 130, 218-228, **2008**.
- [58] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. And Terasaki, O. *Journal of American Research*, 121, 9611 – 961, **1999**.
- [59] Ravikovitch, P.I, and Neimark, A.V., Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures, *Langmuir*, 18, 1550-1560, **2002**.
- [60] Feng, G., Guiru, Z., Congjie, G., Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silicas and Their Applications in Environmental Protection, *Progress in Chemistry*, 23(6) 1237-1250, **2011**.
- [61] Mercier, L., Pinnavaia, T. J., Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake, *Environmental Science Technology*, 32, 2749-2754, 1998.
- [62] Bois, L., Bonhommé, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., Tessier, F., Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 221, 221–230, **2003**.
- [63] Liang, X., Xua, Y., Sunb, G., Wanga, L., Suna, Y., Qin, X., Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 349, 61–68, **2009**.
- [64] Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Sadeghi, O., Amini, M. M., Vahidi, S., Aghigh, S. M., Moazzen, E., Extraction of Nickel from Soil, Water, Fish, and Plants on Novel Pyridine-Functionalized MCM-41 and MCM-48 Nanoporous Silicas and Its Subsequent Determination by FAAS, *Food Analytical Methods*, 5, 1070–1078, **2012**.

- [65] Benhamou, A., Baudub, M., Derriche, Z., Basly, J.P., Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1001–1008, **2009**.
- [66] Wu, S., Li, F., Xu., Wei, S., Li, G., Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal, *Journal Nanopart Resource*, 12, 2111-2124, **2010**.
- [67] Soares, I.S., Vieira, E.G., Filho, N.L.D., Silva, N.C., Bastos, A.C., Lima L.J., Fraceto L.F. Rosa A.S., Study of adsorption and preconcentration by using a new silica organomodified with [3-(2,2'-dipyridylamine)propyl] groups, *Journal of Separation Science*, 36(4), 817-825, **2013**.
- [68] Liu, X-W., Zhou, L., Chang, H. , Sun Y. , Zhou, Y-P., Methane sorption on large-pore MCM-41 in the presence of water, *Journal of Porous Media*, 9(8), 769-777, **2006**.
- [69] Subbiah, S., and Mokaya, R., Photophysical Properties of Fullerenes and Phthalocyanines Embedded in Ordered Mesoporous Silica Films Annealed at Various Temperatures, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 5079 – 5084, **2005**.
- [70] Chen, H. G., Shi, J. L., Chen, H. R., Li, Y. S., Hua, Z. L., Strong visible photoluminescence of TEEDPS-modified silica MCM-41 materials, *Applied Physic* , 77, 89 – 91, **2003**.
- [71] Weitkamp, J., Hunger, M., Ryma, U., Base catalysis on microporeus and macroporous materials: recent progres and perpectives, *Microporous Mesoporous Materials*, 48, 255 – 270, **2001**.
- [72] Baleizao, C., Gigante, B., Das, D., Alvaro, M., Garcia, H. and Corma, A. Synthesis and catalytic activity of a chiral periodic mesoporous organosilica, *Chemical Communication*, 1860 – 1861, **2003**.
- [73] Shimizu, K., Hayashi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Higuchi, T., Satsuma, A., Kitayama, Y., Acidic properties of sulfonic acid-functionalized FSM-16 mesoporous silica and its catalytic efficiency for acetalization of carbonyl compounds, *Journal Catalyst*, 231, 131 – 138, **2005**.
- [74] Acosta, E.J., Carr, C.S. Simanek, E.E., Shantz, D. F. Engineering nanospaces: iterative synthesis of melamine-based dendrimers on amine-functionalized SBA-15 leading to complex hybrids with controllable chemistry and porosity. *Advanced Material*, 16, 985, **2004**.
- [75] Descalzo, A.B., Jimenez, D., Marcos, M.D., Martinez-Manez, R., Soto, J., El Haskouri, J., Guillem, C., Beltran, D., Amoros, P., Borrachero, M. V., A New Approach to Chemosensors for Anions Using MCM-41 Grafted with Amino Groups. *Advanced Material*, 14, 966-969, **2002**.
- [76] Rajendra, B.K., Mishra, J.K, Choudary, S., Shinde K.R, Milind M.G, Joshi K.D, Kasbekar A.M, Ramarao B.V., Nivedita V., Abichandani P.A., Ravisankar E., Gopalakrishna M., Pande M., Saha T.K. and Nataraju V. Development of an Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometer (ICPMS), *Barc Newsletter*, 329, **2012**.
- [77] David, W., Koopenaal, Eiden G.C., Barinaga, C.J., Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 561-570, **2004**.
- [78] McCurdy, E., Woods, G., The appliccation of collision /reaction cell inductively cougled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using

- He as a non-reactive cell gas, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 607-615, **2004**.
- [79] Skoog, D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Principles of Instrumental Analysis, 5. baskı, Saunders College Publishing. **1998**.
- [80] Wu, J., Boyle, E.A., Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper and cadmium in small volume seawater samples by isotope dilution ICP-MS, *Analytical Chemistry*, 69, 2464-2470, **1997**.
- [81] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361, **1918**.
- [82] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution. *Journal Physical Chemistry*, 57, 385, **1906**.
- [83] Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the National Academy of Sciences USSR, Physical Chemistry Section*, 55, 331, **1947**.
- [84] Sharma, R. K., Pant, P., Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 295–301, **2009**.
- [85] Vrancken, K.C., Possemiers, K., Van Der Voort, P., Vansant E.F., Surface Modification of Silica Gel with Aminosilanes, *Colloids and Surface A*, 98, 235–241, **1995**.
- [86] Behbahani, M., Najafi, F., Amini, M.M., Sadeghi, O., Bagheri, A., Hassanlou, P.G., Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold(III), palladium(II), copper(II) and silver(I), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2248–2255, **2014**.
- [87] Xu Y., Zhu Y., Wang C., Mesoporous carbon/silicon composite anodes with enhanced performance for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 2, 9751-9757, **2014**.
- [88] Melek, E., Tuzen, M., Soylak, M., Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzyl dithiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493, *Analytica Chimica Acta*, 578, 213–219, **2006**.
- [89] Tokaloğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., Delibaş, A., Soykan, C., Synthesis of a novel chelating resin and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 593-598, **2009**.
- [90] Sabermahani, F., Taher, M.A., Bahrami, H., Fozooni, S., Alumina Coated with Oxazolone Derivative for Extraction of Trace Amounts of Cadmium and Copper from Water and Plant Samples, *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 945-950, **2011**.
- [91] Seyhan, S., Colak, M., Merdivan, M., Demirel, N., Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads, *Analytica Chimica Acta*, 584, 462–468, **2007**.
- [92] Oral, E.V., Dolak, İ., Temel, H., Ziyadanogullari, B., Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehydephenoxy)butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 724-730, **2011**.

- [93] Kadirvelu, K., Namasivayam, C., Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, 7(2), 471-478, **2003**.
- [94] Hao, S., Zhong, Y., Pepe, F., Zhu, W., Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ on anionic surfactant-templated amino-functionalized mesoporous silicas, *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 160–167, **2012**.
- [95] Chung, J., Chun, J, Lee, J, Lee, S.H., Lee, Y.J., Hong S.W., Sorption of Pb(II) and Cu(II) on multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nano-magnetite: Effects of steric factors, *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 183-19, **2012**.
- [96] Aguado, J., Arsuaga, J.M., Arencibia, A., Lindo, M., Gascón, V., Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 213-221, **2009**.
- [97] Oliveira, F., Filho, E., Melo, M., Airoidi C., Modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermo dynamics of copper adsorption, *Surface Science*, 603, 2200–2206, **2009**.
- [98] Souza, E., Cristante, V., Padilha, P., Jorge, S., Martines, M., Silva, R., Carmo, D., Castro, G., Attachment of 2,2-bipyridine onto a silica gel for application as a sequestering agent for copper, cadmium and lead ions from an aqueous medium, *Polish Journal of Chemical Technology*, 3(4), 201, 28-33, **2012**.
- [99] Goswami, A., Singh, A.K, Venkataramani, B., 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta*, 60(6), 1141-54, **2003**.
- [100] Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., Chemically modified silica gel with amino thio amido anthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), *Talanta*, 71, 1075-1082, **2007**.

EKLER

EK 1

Tablo 1. Gerçek atık sulardaki ağır metal ve yağ gres oranları

Sample / Metal	Al	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Bi	Oil and Gease
(µg ⁻¹)																						
Gerçek atık su 1	23454	44	105	2261	772	16099	200	3302	126	567	20	9	1629	13	BDL	44	9599	60	301	2	1	1660
Gerçek atık su 2	3282	37	69	564	1177	10605	164	1334	89	570	27	15	1301	6	BDL	37	8590	57	372	BDL	BDL	2157

BDL: Tayin sınırının altındadır

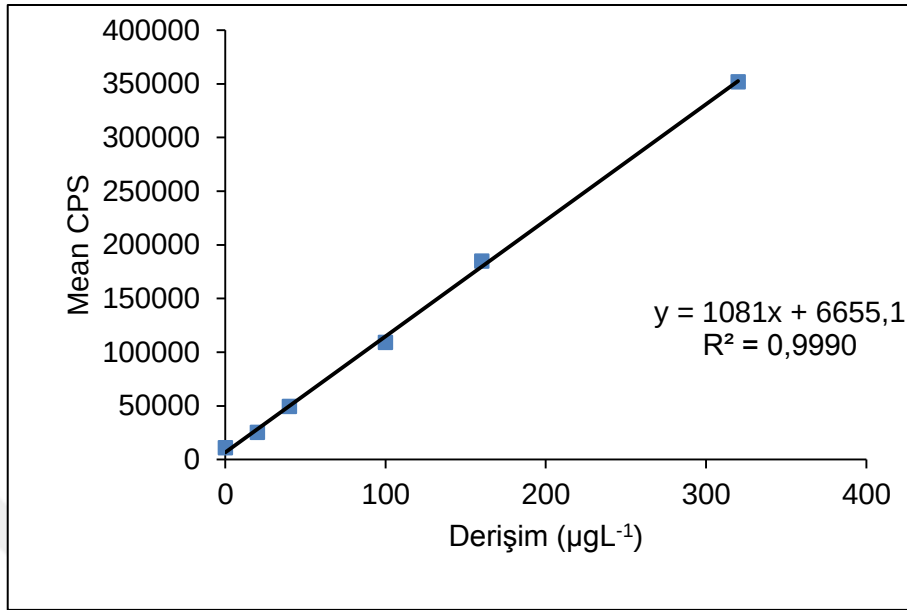
Tablo 2. Sertifikalı Referans Madde SPS-WW1 Batch113 (atık su)

	Element	Derişim (μgL^{-1})
SPS-WW1 Batch113 atık su	Al	2000±10
	As	100±0.5
	Cd	20±0.1
	Co	60±0.3
	Cr	200±1
	Cu	400±2
	Fe	1000±5
	Mn	400±2
	Ni	1000±5
	P	1000±5
	Pb	100±0.5
	V	100±0.5
	Zn	600±6

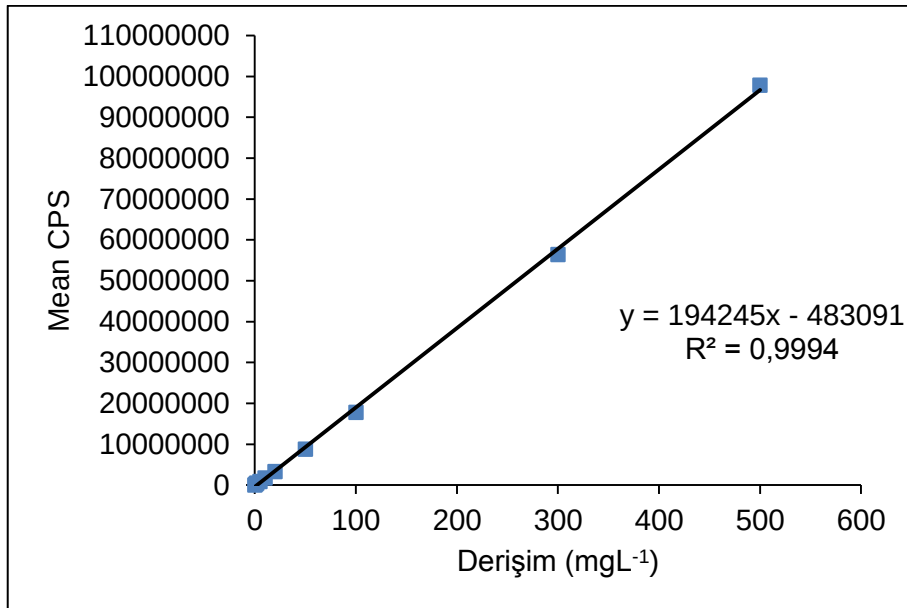
Tablo 3. Sertifikalı Referans Madde LGC ERM-CA011B (ime suyu)

	Element	Derişim (μgL^{-1})
LGC ERM-CA011B (UK-Metals) ime suyu	Al	209
	K	5110
	As	10.15
	Mg	14780
	B	952
	Mn	48.3
	Ba	115.2
	Na	22770
	Be	5.01
	Ni	19.27
	Ca	73600
	Pb	24.51
	Cd	4.88
	Sb	5.1
	Co	4.82
	Se	9.91
	Cu	1936
	Sr	471
	Cr	48.2
	V	4.75
	Fe	186
	Zn	597

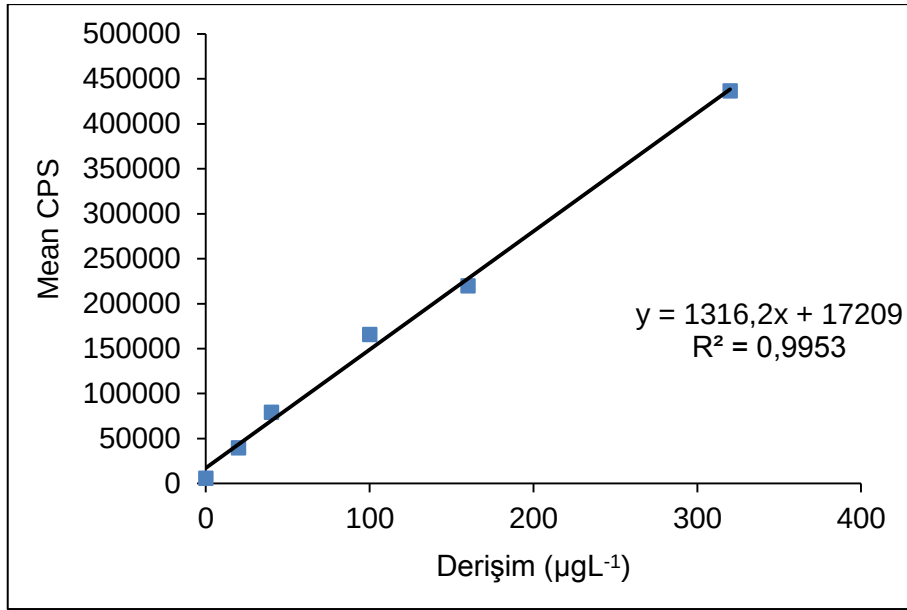
EK 2



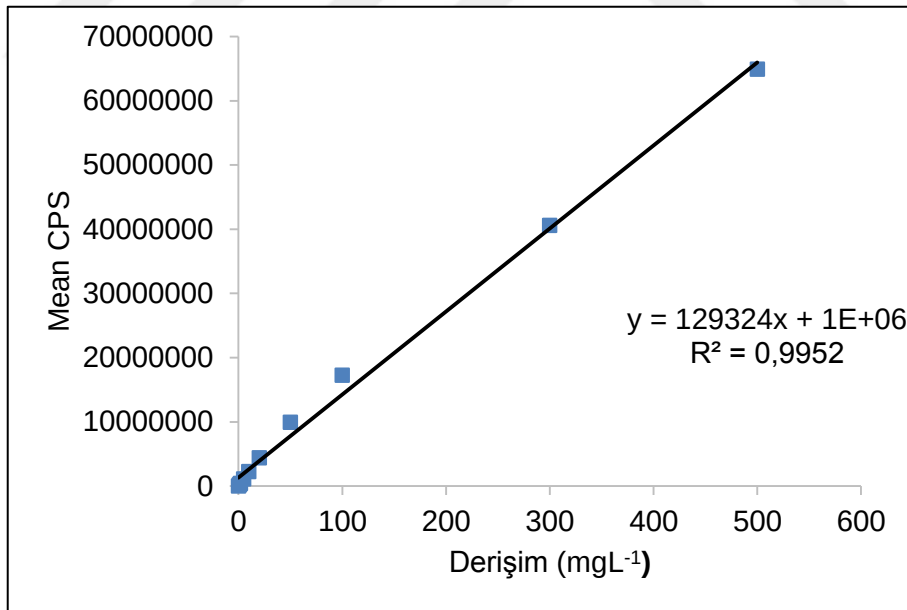
Şekil 1. Pb(II) kalibrasyon grafiği (20-320 µg L⁻¹)



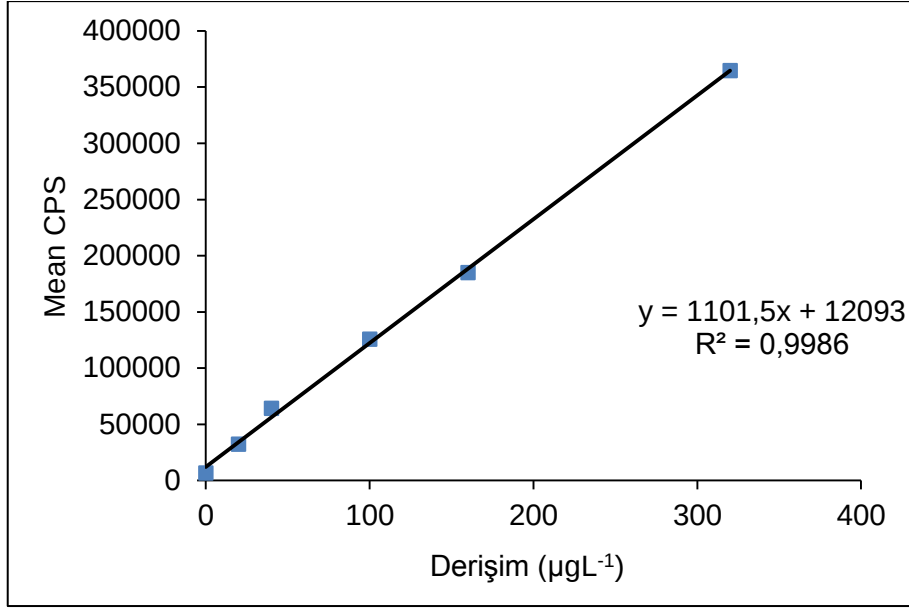
Şekil 2. Pb(II) kalibrasyon grafiği (1-500 mg L⁻¹)



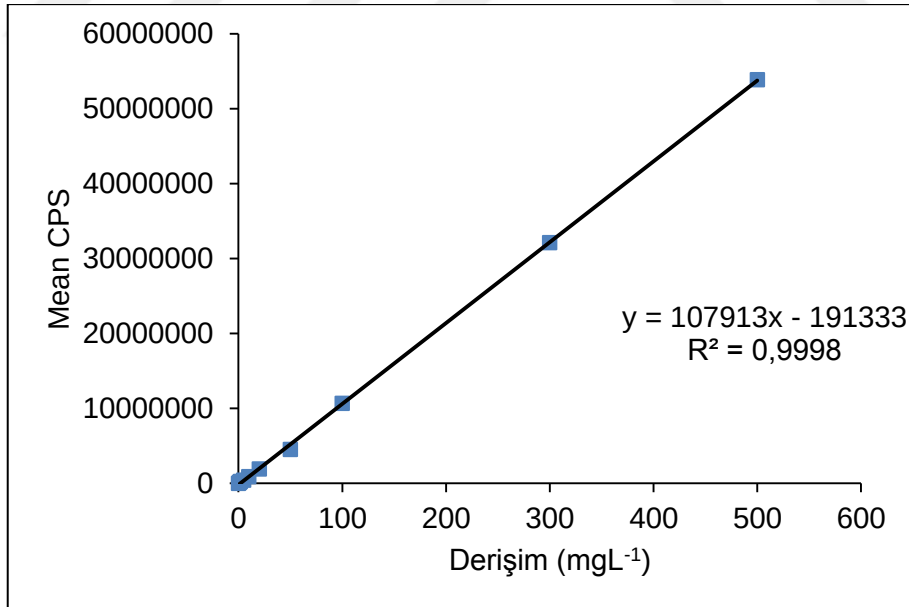
Şekil 3. Cd(II) kalibrasyon grafiği (20-320 $\mu\text{g/L}^{-1}$)



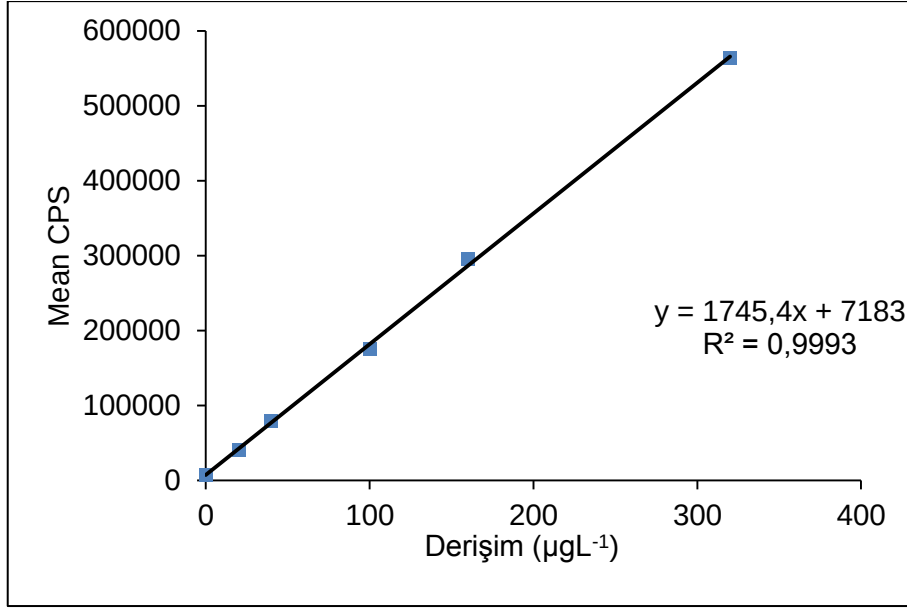
Şekil 4. Cd(II) kalibrasyon grafiği (1-500 mg/L^{-1})



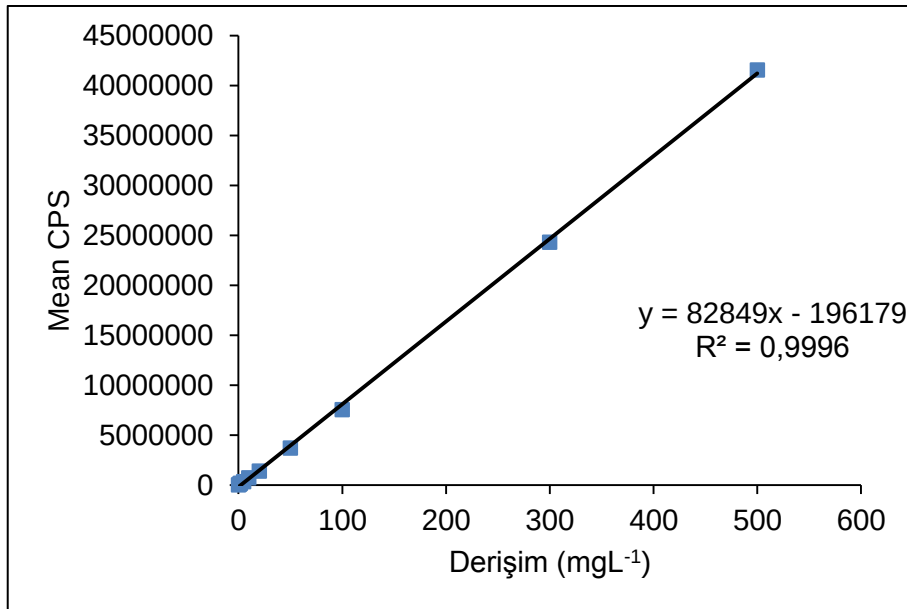
Şekil 5. Cu(II) kalibrasyon grafiği (20-320 $\mu\text{g/L}^{-1}$)



Şekil 6. Cu(II) kalibrasyon grafiği (1-500 mg/L^{-1})



Şekil 7. Ni(II) kalibrasyon grafiği (20-320 µg/L⁻¹)



Şekil 8. Ni(II) kalibrasyon grafiği (1-500 mg/L⁻¹)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Bayram POYRAZ
Doğum Yeri : Kütahya
Medeni Hali : Evli
E-posta : bayrampoyraz@duzce.edu.tr
Adresi : Esentepe mah. TOKİ B2 No:9/Düzce

Eğitim

Lisans : Kimya-Süleyman Demirel Üniversitesi
Yüksek Lisans : Kimya-Afyon Kocatepe Üniversitesi
Doktora : Kimya-Hacettepe Üniversitesi

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce

ÜDS(1/2010) : 80
KPDS (1/2013) : 73.75

Almanca

Seviye : Başlangıç

İş Deneyimi

Kimya Öğretmeni(ÖSS)/ Final Dershanesi/ 2003-2005
Kimyager/ Yıltaş Petrokimya/ 2005-2008
Kimyager/ Eti GÜMÜŞ/ 2009-2011
Uzman/ Düzce Üniversitesi/ 2011-....

Deneyim Alanları

Çevre ve Kimya (Ağır metaller)
Polimer (Sentez, Biyopolimer and Kompozit)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster sunumu ile Katıldığı toplantılar

Bayram POYRAZ ve Nuray ŞATIROĞLU, Removal of Pb(II) ions from water samples using mesoporous silica particles modified with 4-amino-2-chlorobenzenethiol. *ISEAC 38*. June 17-20, 2014, Lausanne, Switzerland.

Nuray Şatiroğlu ve Bayram Poyraz, 2-aminobenzenethiol functionalized mesoporous silica particles for Pb(II) and Cd(II) removal, *Euroanalysis XVIII*. 6-10 September 2015, Bordeaux, France.

CURRICULUM VITAE

Credentials

Name, Surname : Bayram, POYRAZ
Place of Birth : Kütahya/Turkey
Marital Status : Married
E-mail : bayrampoyraz@duzce.edu.tr
Address : Esentepe Neighbourhood/Apt. B2-No:9/Duzce/Turkey

Education

BSc. : Chemistry-Suleyman Demirel University
MSc. : Chemistry-Afyon Kocatepe University
PhD. : Chemistry-Hacettepe University

Foreign Language

English

ÜDS (Inter-University Foreign Language Examination) (1/2010) : 80
KPDS (Examination of Foreign Language Proficiency of State Employees) (1/2013) :
73.75

Germany

Level : Beginner

Work Experience

Chemistry Teacher (ÖSS)/ Final Education Institute/ Kütahya-Turkey/ 2003-2005
Chemist/ Yılmaz Petrochemical Corp../ Afyon-Turkey/ 2005-2008
Chemist/ Eti GUMUŞ Corp./ Kütahya-Turkey/ 2009-2011
Specialist/ Düzce University/ 2011-....

Areas of Experience

Chemistry and Environment (Water and heavy metals)
Polymer (Organic, Biopolymer and Composites)

Project and Budgets

-

Publication

-

Oral and Poster presentations

Bayram POYRAZ and Nuray ŞATIROĞLU, Removal of Pb(II) ions from water samples using mesoporous silica particles modified with 4-amino-2-chlorobenzenethiol. *ISEAC 38*. 17-20 June, 2014, Lausanne, Switzerland.

Nuray Şatiroğlu and Bayram Poyraz, 2-amino-benzenethiol functionalized mesoporous silica particles for Pb(II) and Cd(II) removal, *Euroanalysis XVIII*. 6-10 September 2015, Bordeaux, France.