

**2-(2'-HİDROKSİFENİL)BENZOTİYAZOL İLE MODİFİYE
EDİLMİŞ SİLİKA PARTİKÜLLER KULLANILARAK
METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU**

**ADSORPTION OF METAL IONS
USING SILICA PARTICLES MODIFIED
WITH 2-(2'-HYDROXYPHENYL)BENZOTHIAZOLE**

MELEK GÜÇÖĞLU

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

MELEK GÜÇÖĞLU'nun hazırladığı “2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol ile Modifiye Edilmiş Silika Partiküller Kullanılarak Metal İyonlarının Adsorpsiyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Başkan



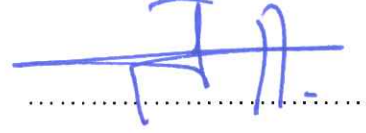
Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Danışman



Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye



Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Üye



Doç. Dr. Aysel BERKKAN

Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma ama iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “ **Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾

- ✓ Enstitü/Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 6 Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾

- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

13/08/2018



Melek GÜÇOĞLU

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

Canım Eşim Alpcan Güçoğlu
ve
Biricik Oğlum Efe Güçoğlu'na

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 üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/07/2018

Melek GÜÇOĞLU

ÖZET

2-(2'-HİDROKSİFENİL)BENZOTİYAZOL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ SİLİKA PARTİKÜLLER KULLANILARAK METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU

Melek GÜÇÖĞLU

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Temmuz 2018, 167 sayfa

Bu çalışmada metal iyonlarının su numunelerinden uzaklaştırılması için kimyasal olarak fonksiyonlanmış silika jel ile yeni bir malzeme hazırlanmıştır. Organik ligand 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (HPBT) sentezlenmiş ve HPBT silika yüzey üzerine kimyasal olarak immobilize edilmiştir (Si-L). Yeni sentezlenen ligand, FT-IR, elementel analiz ve H-NMR ile karakterize edilmiştir. Silika partiküllerin fonksiyonlanması öncesi ve sonrası yapısını karakterize etmek için SEM, EDX, N₂ adsorpsiyonu, elementel analiz ve FT-IR kullanılmıştır. Bu yeni sentezlenmiş Si-L adsorbent, su numunelerinden Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Metal iyonlarının başlangıç derişiminin, adsorpsiyon süresinin ve çözelti pH'ının etkileri incelenmiştir. Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II)'nin tekli, ikili ve beş bileşenli sistemlerde sulu çözeltilerden seçici olarak uzaklaştırılması incelenmiştir. Deneysel izoterm verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin Raduskevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) için sırasıyla 20±0.50, 69±0.55, 25±0.35, 14±0.50 ve 23±0.60 mg/g

(0.315 ± 0.008 , 0.333 ± 0.003 , 0.222 ± 0.004 , 0.238 ± 0.009 ve 0.392 ± 0.01 mmol/g) olduğu bulunmuştur. Si-L partiküllerden ilgilenilen metal iyonlarının desorpsiyonu için 0.1 M EDTA - 0.01 M HCl karışımı kullanılmıştır. Ayrıca, Si-L partiküllerin adsorpsiyon performansı, sentetik atık su örneğinde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: silika partiküller, 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (HPBT), ligand, adsorpsiyon, AAS



ABSTRACT

ADSORPTION OF METAL IONS USING SILICA PARTICLES MODIFIED WITH 2-(2'-HYDROXYPHENYL)BENZOTHAZOLE

Melek GÜÇOĞLU

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

July 2018, 167 pages

In this study, a new material for removal of metal ions from water samples was prepared by the chemically functionalization of silica gel. The organic ligand 5-chloro-2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HPBT) was synthesized and HPBT was chemically immobilized onto silica surface (Si-L). The newly synthesized ligand has been characterized by FT-IR, elemental analysis and H-NMR. SEM, EDX, N₂ adsorption, elemental analysis and FT-IR have been used to characterize the structure of silica particles before and after functionalization. This new synthesized Si-L adsorbent was used for the removal of heavy metal ions such as Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) and Ni(II) from water samples. The effects of initial concentration of metal ions, adsorption time and solution pH were investigated. The selective removal of Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions in single, binary and five component systems were examined. The experimental isotherm data were analyzed using Langmuir, Freundlich, and Dubinin Raduskevich (D-R) isotherm models. The adsorption capacity of Si-L particles is found to be 20±0.50, 69±0.55, 25±0.35, 14±0.50 and 23±0.60 mg/g (0.315±0.008, 0.333±0.003, 0.222±0.004, 0.238±0.009 ve 0.392±0.01 mmol/g) for Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II)

and Ni(II) respectively. Mixture of 0.1 M EDTA - 0.01 M HCl was used for desorption of investigated metal ions from the Si-L particles. Furthermore, the adsorption performance of Si-L particles was investigated in synthetic wastewater sample.

Keywords: silica particles, 5-chloro-2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HPBT), ligand, adsorption, AAS



TEŞEKKÜR

Uzun ve zorlu tez sürecimde bana yol gösteren, moral ve motivasyonumu yükselterek beni destekleyen, bilgisini esirgmeden sabır ve anlayışla beni bugüne taşıyan tez danışmanım ve değerli hocam **Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**'na verdiği emeklerden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yorum ve değerlendirmeleri ile çalışmama katkıda bulunan Tez İzleme Jüri üyelerim, saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**'e ve sayın **Prof. Dr. Uğur TAMER**'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi olarak yanımda olan sevgili çalışma grubu arkadaşlarım **Selin ERKEK**, **Ayşe ERİM**, **Yasin AKYOL** ve **Selda MULLAOĞLU**'na teşekkür ederim.

SEM ve EDX ölçümleri için **Doç. Dr. H. Evren ÇUBUKÇU**'ya, BET ölçümleri için **Dr. Cem BAYRAM**'a ve elementel analiz için **Öğr. Gör. Yeşim Tuğçe YAMAN**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca desteklerini yanımda hissettiğim canım aileme özellikle annelerim **Nesrin ALPARSLAN** ve **Berrin GÜÇOĞLU**'na ve babam **Şükrü ALPARSLAN**'a, her zaman yanımda olan, sabırla ve ilgiyle bana destek veren sevgili yol arkadaşım **Alpcan GÜÇOĞLU**'na ve minicik yüreğiyle en zor anlarımda bile içimi ısıtan ve bana en masum desteği sağlayan kıymetli yavrum **Efe GÜÇOĞLU**'na yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER	xii
ÇİZELGELER	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkileri	3
2.1.1. Kurşun	4
2.1.2. Bakır	4
2.1.3. Kadmiyum	5
2.1.4. Kobalt	6
2.1.5. Nikel	6
2.2. Adsorpsiyon	7
2.3. Adsorbent Türleri	8
2.3.1. Silika Jel	11
2.3.2. Silika Jelin Yüzey Özellikleri	11
2.3.3. Silika Jelin Yüzey Modifikasyonu	12
2.3.3.1. Fiziksel Modifikasyon	12
2.3.3.2. Kimyasal Modifikasyon	13
2.4. Ligandlar ve Metal Kompleksleri	16
2.5. Literatürde Yer Alan Silika Adsorbent Çalışmaları	26

2.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	31
2.6.1. Langmuir İzotermi.....	31
2.6.2. Freundlich İzotermi.....	32
2.6.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) İzotermi	33
2.7. Karakterizasyon Yöntemleri.....	34
2.7.1. Infrared Spektroskopisi.....	34
2.7.2. Elementel Analiz.....	35
2.7.3. BET analizi (N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi).....	35
2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X Işınları Spektrometresi (SEM-EDX)	36
2.7.5. NMR Spektroskopisi.....	37
2.8. Metal İyonlarının Tayininde Kullanılan Teknikler	37
2.8.1. Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi.....	37
2.8.1.1. Işık Kaynakları	38
2.8.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları	38
2.8.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	39
2.8.1.2. Atomlaştırıcılar.....	39
2.8.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar.....	39
2.8.1.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar	42
2.8.1.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri	43
2.8.1.3. Dedektörler	43
2.8.1.4. Monokromatörler.....	43
2.8.1.5. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	44
2.8.1.5.1. Spektral Engellemeler	44
2.8.1.5.2. Kimyasal Engellemeler.....	44
2.8.1.5.3. İyonlaşma Engellemeleri	45

2.8.1.5.4. Zemin Engellemeleri	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
3.1. Reaktifler	48
3.2. Kullanılan Cihazlar	48
3.3. Deneyin Yapılışı	49
3.3.1. Silika Partiküllerin Aktive Edilmesi.....	49
3.3.2. Ligandın (HPBT) Sentezi.....	50
3.3.3. Silika Partiküllere 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) Bağlanması	51
3.3.4. Si-APTMS Partiküllere Ligand İmmobilizasyonu (Si-L)	51
3.3.5. Si-L Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Ligandın Karakterizasyonu	54
4.1.1. FT-IR Spektrumları	54
4.1.2. ¹ H-NMR Spektrumu	55
4.1.3. Kütle Spektrumu.....	57
4.1.4. Elementel Analiz.....	57
4.2. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu (Si-APTMS ve Si-L).....	58
4.2.1. FT-IR Spektrumları (Si-APTMS ve Si-L)	58
4.2.2. Elementel Analiz (Si-APTMS ve Si-L)	59
4.2.3. SEM Görüntüleri ve EDX Analizi (Si-APTMS ve Si-L).....	59
4.2.4. BET Analizi (Si-APTMS ve Si-L)	63
4.3. Si-L Partiküllere Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	65
4.3.1. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	65
4.3.1.1. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	65

4.3.1.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi.....	66
4.3.1.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi....	67
4.3.1.4. Si-L Partiküllerin Cu(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	68
4.3.1.5. Si-L Partiküller ile Sentetik Atık Sudan Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	69
4.3.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	71
4.3.2.1. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	71
4.3.2.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi.....	72
4.3.2.3. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi....	73
4.3.2.4. Si-L Partiküllerin Pb(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	74
4.3.2.5. Si-L Partiküller ile Sentetik Atık Sudan Pb(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	74
4.3.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	76
4.3.3.1. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	76
4.3.3.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi.....	76
4.3.3.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi....	77
4.3.3.4. Si-L Partiküllerin Cd(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	78
4.3.3.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Cd(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	79
4.3.4. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	80
4.3.4.1. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	80
4.3.4.2. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi.....	81
4.3.4.3. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi....	82
4.3.4.4. Si-L Partiküllerin Co(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	83

4.3.4.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Co(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	83
4.3.5. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	85
4.3.5.1. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	85
4.3.5.2. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi	85
4.3.5.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	86
4.3.5.4. Si-L Partiküllerin Ni(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı	87
4.3.5.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Ni(II) İyonlarının Uzaklaştırılması	88
4.4. Si-APTMS Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	89
4.5. Metal İyonlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Çalışmaları	90
4.5.1. İkili Yarışmalı Adsorpsiyon	90
4.5.2. Beşli Yarışmalı Adsorpsiyon.....	95
4.5.3. Metal İyonlarının Birarada Bulunduğu Sentetik Atık Sudan Adsorpsiyonu	96
4.6. Si-L Partiküller İle Literatürde Yer Alan Benzer Adsorbentlerin Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) Adsorpsiyon Performanslarının Karşılaştırılması	97
4.7. Adsorpsiyon İzotermi	99
4.7.1. Langmuir İzotermi.....	99
4.7.1.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi	99
4.7.1.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi....	100
4.7.1.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi ...	100
4.7.1.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi ...	101
4.7.1.5. Si-L Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi.....	102
4.7.2. Freundlich İzotermi.....	103
4.7.2.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi..	103

4.7.2.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi..	103
4.7.2.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi..	104
4.7.2.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi..	105
4.7.2.5. Si-L Partiküllere Ni(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi ...	106
4.7.3. D-R İzotermi	107
4.7.3.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi	107
4.7.3.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi	107
4.7.3.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi	108
4.7.3.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi	109
4.7.3.5. Si-L Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi	109
5. SONUÇLAR	112
KAYNAKLAR.....	115
EKLER	126
EK-1	126
EK-2	129
EK-3	137
EK-4	139
ÖZGEÇMİŞ	141

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Adsorpsiyon-Desorpsiyonun şematik gösterimi	7
Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	8
Şekil 2.3. Modifiye edilmiş silika yüzeyi	10
Şekil 2.4. SiO ₂ 'nin kristal yapısı	11
Şekil 2.5. Silika yüzeyindeki silanol yapıları.....	11
Şekil 2.6. Silika jelin kimyasal modifikasyonu	13
Şekil 2.7. Silanlama reaktifleri	14
Şekil 2.8. DETA ile modifiye edilmiş silika jele naftaldehit ve salisilaldehit immobilizasyonu	15
Şekil 2.9. Modifiye silika jele 3-bromopentandion immobilizasyonu	15
Şekil 2.10. Si-APTS ile 2,4-diklorofenoksiasetik asitin reaksiyon şeması	16
Şekil 2.11. Schiff bazların sentez mekanizması	17
Şekil 2.12. Bir ligand sentezi ve Co ²⁺ ile kompleks oluşumu	17
Şekil 2.13. 2-amino-4-klorobenzotiyolden türetilmiş 2-hidroksi Schiff bazı tipi bileşiklerin sentezi	18
Şekil 2.14. Behpour ve ark. (2008) tarafından sentezlenen Schiff bazı yapıları	19
Şekil 2.15. Abdel-Latif ve ark. (2007) tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin yapısı	20
Şekil 2.16. Lee ve ark. (2016) tarafından sentezlenen Schiff bazın sentez reaksiyonu ve Co(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu komplekslerin yapısı.....	21
Şekil 2.17. Benzotiyazol yapısı.....	21
Şekil 2.18. o-aminotiyofenol ve karboksilik asitten benzotiyazol eldesi	22
Şekil 2.19. o-aminotiyofenol ve aldehitten benzotiyazol eldesi	22
Şekil 2.20. Benzotiyazollerin halka oluşum reaksiyonu	22
Şekil 2.21. Hidroksibenzotiyazollerin iki farklı şelat tipi.....	23

Şekil 2.22. Hidroksibenzotiyazol türevleri	23
Şekil 2.23. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol türevleri.....	24
Şekil 2.24. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol/benzoksazol yapısı	24
Şekil 2.25. 2-(2'-hidroksifenil)benzoksazolün Cu(II) iyonu ile reaksiyonu	24
Şekil 2.26. 2-(2'-hidroksi)naftilidenamino-benzotiyazolün reaksiyon şeması	25
Şekil 2.27. 2-(2'-hidroksi)naftilidenamino-benzotiyazolün Co(II) ve Ni(II) kompleks yapısı.....	25
Şekil 2.28. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol ve Zn(II) kompleks türevlerinin yapısı	25
Şekil 2.29. DETA immobilize edilmiş Si partiküllere ligandın bağlanma mekanizması	26
Şekil 2.30. 3-aminopropiltrimetoksisilan modifiye silika partiküle 4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) immobilizasyonu.....	27
Şekil 2.31. 3-aminopropiltrimetoksisilan modifiye silika partiküle resasetofenon immobilizasyonu	28
Şekil 2.32. Si-APTS'ye Diuron immobilizasyonu	29
Şekil 2.33. Si-Cl ve PAAH reaksiyon şeması.....	30
Şekil 2.34. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik	32
Şekil 2.35. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik	33
Şekil 2.36.Elementel analiz cihazı şematik görünümü.....	35
Şekil 2.37. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü	36
Şekil 2.38. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri	37
Şekil 2.39. Oyuk katot lambasının yapısı	38
Şekil 2.40. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı	39
Şekil 2.41. Ön karıştırılmalı alev başlığı	40
Şekil 2.42. Bir alevin bölgeleri	41
Şekil 2.43. Grafit fırın.....	42
Şekil 2.44. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri.....	44

Şekil 2.45. Sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi.....	46
Şekil 2.46. Zeeman etkisi	47
Şekil 3.1. Safılaştırma öncesi ve sonrası ligand	50
Şekil 3.2. Ligandın sentezi	50
Şekil 3.3. Silika partiküllere APTMES bağlanması	51
Şekil 3.4. Si-L partiküllerin eldesine ait reaksiyon basamaklarının şematik gösterimi	52
Şekil 4.1. Ligand, salisilaldehit ve ABT'nin FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 4.2. Ligandın ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 4.3. Liganda ait kütle spektrumu	57
Şekil 4.4. Silika, Si-APTMES ve Si-L'nin FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 4.5. Partiküllere ait uzak ve yakın SEM görüntüleri; (a) Silika partiküller, (b) Si-APTMES partiküller, (c) Si-L partiküller	60
Şekil 4.6. Pb(II) adsorplanmış Si-L partiküllerin EDX haritalama görüntüsü	61
Şekil 4.7. (a) Silika partiküller, (b) Si-APTMES partiküller ve (c) Si-L partiküllerin EDX spektrumları	62
Şekil 4.8. (a) Silika partiküllere, (b) Si-L partiküllere ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.9. Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)	66
Şekil 4.10. Cu(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:5, karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	67
Şekil 4.11. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:5, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)	68
Şekil 4.12. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi	68

Şekil 4.13. Sentetik atık sudan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 50 mg/L, pH:5, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	71
Şekil 4.14. Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk).....	72
Şekil 4.15. Pb(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	72
Şekil 4.16. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Pb(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)	73
Şekil 4.17. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi	74
Şekil 4.18. Sentetik atık sudan Pb(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3).....	75
Şekil 4.19. Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk).....	76
Şekil 4.20. Cd(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	77
Şekil 4.21. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cd(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)	78
Şekil 4.22. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi	78
Şekil 4.23. Sentetik atık sudan Cd(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3).....	80

Şekil 4.24. Co(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk).....	81
Şekil 4.25. Co(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	81
Şekil 4.26. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Co(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)	82
Şekil 4.27. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Co(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi	83
Şekil 4.28. Sentetik atık sudan Co(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3).....	84
Şekil 4.29. Ni(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk).....	85
Şekil 4.30. Ni(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk)	86
Şekil 4.31. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Ni(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 12 saat)	87
Şekil 4.32. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi	87
Şekil 4.33. Sentetik atık sudan Ni(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3).....	89
Şekil 4.34. Cu(II) iyonlarının, Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L	

miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	91
Şekil 4.35. Pb(II) iyonlarının, Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	92
Şekil 4.36. Cd(II) iyonlarının, Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	92
Şekil 4.37. Co(II) iyonlarının, Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	93
Şekil 4.38. Ni(II) iyonlarının, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	94
Şekil 4.39. Metal iyonlarının Si-L partiküllere beşli yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 10 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	95
Şekil 4.40. Metal iyonlarının Si-L partiküllere sentetik atık suda beşli yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 10 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)	96
Şekil 4.41. Cu(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	99
Şekil 4.42. Pb(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	100
Şekil 4.43. Cd(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	101
Şekil 4.44. Co(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	102
Şekil 4.45. Ni(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi	102

Şekil 4.46. Cu(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	103
Şekil 4.47. Pb(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	104
Şekil 4.48. Cd(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	105
Şekil 4.49. Co(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	105
Şekil 4.50. Ni(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi	106
Şekil 4.51. Cu(II) iyonlarına ait D-R izotermi.....	107
Şekil 4.52. Pb(II) iyonlarına ait D-R izotermi.....	108
Şekil 4.53. Cd(II) iyonlarına ait D-R izotermi.....	108
Şekil 4.54. Co(II) iyonlarına ait D-R izotermi.....	109
Şekil 4.55. Ni(II) iyonlarına ait D-R izotermi.....	110

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. Alev türleri ve özellikleri	41
Çizelge 3.1. AAS analiz parametreleri	49
Çizelge 4.1. Liganda ait elementel analiz sonuçları	57
Çizelge 4.2. Aktif Silika, Si-APTMEs ve Si-L'ye ait elementel analiz sonuçları	59
Çizelge 4.3. Silika partiküllerin ve Si-L partiküllerin yapısal özellikleri	63
Çizelge 4.4. Cu(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Cu(II); 20 mg/L) (N=3)	70
Çizelge 4.5. Sentetik atık su	70
Çizelge 4.6. Pb(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Pb(II); 20 mg/L) (N=3)	75
Çizelge 4.7. Cd(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Cd(II); 20 mg/L) (N=3)	79
Çizelge 4.8. Co(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Co(II); 20 mg/L) (N=3)	84
Çizelge 4.9. Ni(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Ni(II); 20 mg/L) (N=3)	88
Çizelge 4.10. Si-APTMEs partiküllerin metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin Si-L partiküllerle karşılaştırılması	90
Çizelge 4.11. Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) için hesaplanan seçicilik katsayıları ($S_{A/B}$)	94
Çizelge 4.12. Si-L partiküllerin metal iyonlarını adsorpsiyonuna ait performansının literatürdeki benzer adsorbentlerle karşılaştırılması	98
Çizelge 4.13. Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) İyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm değerleri	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

HPBT (L)	5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (Ligand)
APTMES	3-aminopropiltrimetoksisilan
ABT	2-amino-4-klorobenzentiyol
Si	Silika Partikül
Si-APTMES	APTMES ile Modifiye Edilmiş Silika Partikül
Si-L	Ligand İmmobilize Edilmiş Silika Partikül
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
WHO	World Health Organization
USEPA	United States Environmental Protection Agency
IARC	International Agency for Research on Cancer
D-R	Dubin-Radushkevich
GC-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi

1. GİRİŞ

Endüstrinin gelişimiyle birlikte, çevre kirliliği giderek artmaktadır. Bununla birlikte atıklar niteliksel ve niceliksel olarak değişikliğe uğramaktadır. Bu kirlilik doğal denge sayesinde kısmen bertaraf edilebilmektedir. Öte yandan, kirlenmenin hızla artması, önleyici tedbirlerin alınmamasıyla birleşince, doğal dengenin bozulmasına sebep olmaktadır.

Ağır metal iyonları çevre kirliliğine neden olan en önemli etkenler arasında yer almaktadır. Canlılara ve doğaya verdiği zararlar göz önünde bulundurulduğunda, ağır metal iyonlarının bulundukları ortamlardan uzaklaştırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır [1]. Bu amaçla pek çok yöntem geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bunlar içerisinde adsorpsiyon, su ve hava gibi ortamlardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında çoğunlukla adsorbent olarak aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, biyolojik materyaller, çeşitli polimerik malzemeler, alümina ve silika kullanılmaktadır [2]. Geniş yüzey alanı, sabit bileşimi, kimyasal inertliği, toksik olmaması, modifikasyona uygun yapısı, organik çözücülere karşı dirençli olması, termal kararlılığı, kolay elde edilebilir ve maliyetinin düşük olması gibi özelliklerinden dolayı silika partiküller sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Bu özelliklerine rağmen seçiciliğinin düşük olması nedeniyle silika partiküllerin kullanımı kısıtlanmaktadır. Ancak silika partiküllerin uygun fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna olanak sağlamaktadır. Silanol grupları içeren silika partiküllerin çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifikasyonu kovalent bağlanma yoluyla veya hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri yoluyla gerçekleşmektedir [3]. Böylece adsorbent olarak kullanılan partiküllerin hedef metal iyonlarına karşı seçiciliğini artırmak mümkündür.

Bu çalışmada, yukarıda sayılan özelliklerde bir adsorbent elde edebilmek amacıyla ilk basamak olarak, metal iyonları ile etkileşime girebilecek özellikte bir fonksiyonel grup sentezlenmiştir (5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol). Sentezlenen ligandın yapısının belirlenmesi için FT-IR, NMR ve elementel analiz teknikleri kullanılmıştır. Ligandın silika partiküllere bağlanabilmesi için ilk basamak olarak silika partiküllere, aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) bağlanmış ve ardından uygun reaksiyon

koşullarında ligandın bağlanması sağlanmıştır. Elde edilen ligand bağlı silika partiküllerin (Si-L) karakterizasyonu FT-IR, SEM, elementel analiz, EDX ve BET ile gerçekleştirilmiştir. Ligand yapısında bulunan oksijen, kükürt ve azot atomları üzerindeki serbest elektron çiftleri, metal iyonları için bağlanma merkezi olarak öngörülmüş ve Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının ligantta yer alan bu atomlar üzerinden etkileşerek sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

pH, etkileşim süresi, metal iyonlarının başlangıç derişimi gibi parametreler araştırılarak adsorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Modifiye edilen silika partiküllerin tekrar kullanılabilirliği, ard arda yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir. Partiküllerin adsorpsiyon performansı sentetik atık su ortamında incelenmiştir. Ayrıca Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ikili ve beşli yarışmalı adsorpsiyon deneyleri ile Si-L partiküllerin adsorpsiyon performansına etkileri incelenmiş ve seçicilikleri karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkileri

Günümüzde nüfusun hızla artması insan yaşamındaki gereksinimlerin çeşitlenmesine sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak bilim, sanayi ve teknolojinin gelişimiyle birlikte tüketilen doğal kaynaklarımız çevreye atık olarak bırakılmaktadır. Kirleticilerin bir bölümünü ağır metaller oluşturmaktadır. Ağır metaller, endüstriyel ve kentsel atıklar aracılığıyla besin zincirine katılmakta ve canlıların yaşamını olumsuz etkilemektedir.

Yoğunluğu 5 g/ml 'den ya da atom ağırlığı 50 g/mol'den fazla olan elementler ağır metaller olarak adlandırılır [4]. Ağır metaller, yerkürede doğal olarak bulunurlar. İnsan vücuduna beslenme ve solunum yolları ile alınmaktadır. Bakır, selenyum, çinko gibi metaller yaşamsal öneme sahiptir ve vücuttaki biyolojik aktivitelerin devamı için gereklidir. Bunun yanı sıra yüksek derişimlerde toksik etki gösterip zehirlenmelere sebep olabilirler. Aksine, yaşam için ihtiyaç arzetmeyen ağır metaller düşük derişimlerde alındıklarında bile yaşamsal problemler ortaya çıkarabilmektedir [5].

Ağır metallerin canlı organizmalarda birikimine dair literatürde yapılan çalışmalarda maruziyet yolları ve etkileri incelenmiş ve toksik etkileri açısından önemli ipuçları elde edilmiştir. Genelde deri yoluyla veya doğrudan besinler aracılığıyla sindirim sistemi üzerinden vücuda dâhil olan metal iyonları, hücre içinde proteinlerin belirli bölgelerine bağlanarak etkilerini göstermektedirler. Sularda ağır metal kirliliğinin başlıca sebebi maden endüstrisidir. Cevherden metal elde edilmesi sürecinde açığa çıkan atıklar, belirli işlemlerden geçirilirken kirlilik kaynağı haline gelir [6, 7]. Bu atıklar atmosferik etkiler yardımıyla çözünerek sulara karışmaktadır. Sonuç olarak ağır metaller organizmalarda birikip zararlı düzeylere ulaşarak yaşam üzerinde tehdit oluşturmaktadır [8]. Bu nedenle içme suyu, göl suyu ve deniz suyu gibi doğal sular ile atık sularda bulunan ağır metallerin tayini ve uzaklaştırılması, hayat kalitesi açısından büyük önem taşımaktadır.

2.1.1. Kurşun

11.34 g/mL yoğunluğa sahip kurşun ağır, yumuşak ve kolay şekil verilebilen bir metaldir. Havayla teması sonucu oksitlenerek parlak mavimsi beyaz rengini yitirip mat gri bir renk alır.

Kurşun, başta akü ve pil üretiminde olmak üzere, camdan mühimmata kadar birçok sektörde üretime yardımcı madde olarak kullanılmaktadır [9]. Düşük elektrik iletkenliği ve yüksek korozyon direnci, kurşunun kullanım alanını genişleten özellikleridir. Bazı kurşun türevleri ise motorlu taşıtlarda performans artırmak amacıyla yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [10].

Kurşun, temas, solunum ve beslenme yollarıyla vücuda alınmakta, ardından kana karışıp eritrositlere bağlanarak toksik etki göstermektedir. Yüksek dozlarda maruz kalındığında ise nörolojik fonksiyonlarda tahribata yol açmaktadır [11].

Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) göre kurşun 2.sınıf kanserojen maddeler sınıfındadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından oluşturulan standartlara göre içme sularındaki kurşun derişimi 10 µg/L'den düşük olmalıdır. Ülkemizde içme suları için TS-266 standardı uygulanmaktadır. Bu standart tarafından WHO standartları ile aynı sınır değeri benimsenmiştir. Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından tolere edilebilir içme suyu kurşun derişimi sınır değeri ise 15 µg/L'dir [12].

2.1.2. Bakır

Yer kabuğunda eser miktarda bulunan bakırın yoğunluğu 8.96 g/mL'dir. Kızıl-kahverengi rengi havadaki oksidasyon ile koyu yeşile dönmektedir. Yumuşak ve esnek yapısı sayesinde kolay işleme özelliğine sahiptir [13]. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri sebebiyle endüstride ve çeşitli alanlarda önemli rol oynamaktadır. Bakırın özellikle su borularında, vanalarda, çatı kaplamalarında, inorganik boyalarda, böcek ilaçlarında, besin katkı maddelerinde, mantar ve yosun öldürücü ilaçlarda kullanımı yaygındır [14].

Yerkürede doğal olarak bulunan bakır yaşamsal öneme sahip bir metaldir. Bakır, eritrosit yapımı, dokulardaki demirinin serbest bırakılması, kemik ve merkezi sinir sistemi gelişimi açısından önem taşımaktadır. Eksikliğinde saçlarda pigment kaybı

olarak bilinen Menkes hastalığı görülür. Aşırı dozda maruz kalınması durumunda ise karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına yol açabilmektedir [15].

Günümüzde bakırın, suyu kirleten bir ağır metal olduğu bilinmektedir. Sulardaki bakırın kaynağı genellikle elektrik ve alaşım endüstrileri, kâğıt fabrikaları ve petrol rafinerileridir [16].

Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansına göre bakır kanserojenik bir metal değildir. Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığı tarafından içme sularında izin verilen en yüksek bakır değeri 2 mg/L iken, EPA içme sularında bakır derişiminin 1.3 mg/L'yi geçmemesi gerektiğini belirtmiştir [14].

2.1.3. Kadmiyum

8.65 g/mL yoğunluğa sahip olan kadmiyum bir geçiş metalidir. Kadmiyumun doğal metalik haline nadiren rastlanır. Genellikle oksit, klorür, sülfat ve sülfid şeklinde farklı alanlarda karşımıza çıkmaktadır.

Kadmiyum özellikle korozyona karşı yüksek direnç göstermesi ve kararlı yüzey oluşturması nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamacılığında önemli bir kullanım alanına sahiptir. Ni, Hg ve Ag ile oluşturduğu piller (Ni-Cd, Hg-Cd ve Ag-Cd pilleri) kadmiyumun en önemli kullanım alanı olarak sayılabilir [17].

Çeşitli yollarla atmosfere taşınan kadmiyum, solunum yoluyla, sigara dumanından, kadmiyumla kirlenmiş suların, yiyeceklerin ve balıkların tüketilmesiyle vücuda alınabilir. Vücuttan atılması zor olmakla birlikte düşük miktarda alınması durumunda dahi zamanla birikerek böbrek, akciğer ve karaciğere zarar verebilir. Bağırsaklardan emilerek kalsiyum yerine kemiklerde depolanıp osteoporoz hastalığına sebep olabilir [18].

Dünya Sağlık Örgütü içme suyunda tolere edilebilir kadmiyum seviyesini 3 µg/L olarak belirlemiştir [19]. TS 266 ve EPA standartlarına göre ise bu değer 5 µg/L'dir. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı kadmiyumu Grup-I olarak kansere neden olan metaller arasında değerlendirmektedir.

2.1.4. Kobalt

Sert, kırılğan, parlak ve mavimsi renge sahip olan kobaltın yoğunluğu 8.90 g/mL'dir. Yüksek manyetik özelliğe sahiptir. Sağlık ve çevre bakımından olumlu veya olumsuz bir takım etkileri bulunmaktadır. Kimya endüstrisinde oksidasyon katalizörü, kanser tedavisinde radyoaktivite kaynağı olarak yararlanılan kobalt, cam, porselen, seramik ve boya üretiminde yaygınca kullanılmaktadır [20].

Toz halindeki kobaltın solunması veya kobalt tuzları ile temas sonucunda toksik etki ortaya çıkabilir. Solunan elementel kobalt kana karışarak organlarda toplanmakta ve bronşit gibi bir takım rahatsızlıklara sebebiyet vermektedir. Yüksek dozlarda kobalt bileşiklerinin deriye temas etmesi halinde ise vücutta alerjik tepkiler görülmektedir [21].

İçme suyundaki kobalt derişimi çoğunlukla 0.1-5 µg/L arasındadır. Kobalt için, insan sağlığına ilişkin bir standart belirlenmemiştir [20].

2.1.5. Nikel

Nikel paramanyetik ve yoğunluğu 8.908 g/mL olan bir metaldir. Doğada metalik nikel nadir olarak bulunmasına rağmen mineralleri halinde oldukça çok bulunur.

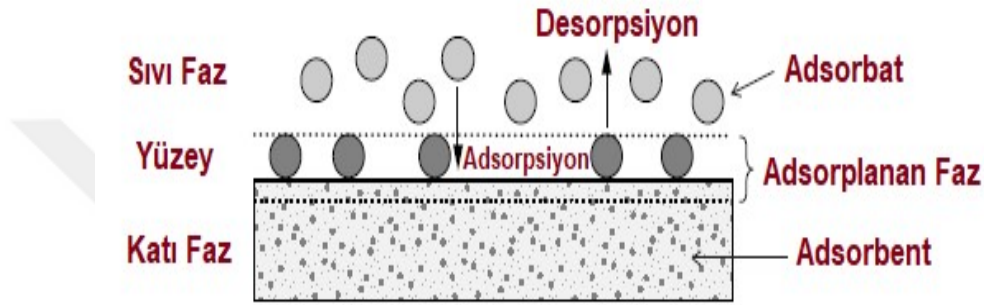
Nikel, paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların elektrolitik kaplanması, aşınma direnci yüksek alaşımların elde edilmesinde, özel çelik ve madeni para üretiminde kullanılır. Ayrıca pillerde, akülerde, boyalarda, sır ve seramik yapımında, cama yeşil renk vermek amacıyla, hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak da değerlendirilir.

Nikel genellikle kullanıldığı sektörlerin atık sularında bulunur. Nikelin insanlar üzerindeki etkisi tam tanımlanmasa da insan yaşamına olumsuz etkileri vardır. İnsanlara su ve solunum yoluyla geçer. Rastlanan en önemli etkisi nikel alerjisidir [22]. Uzun süre nikle maruz kalınması durumunda ise, vücutta birikme sonucunda cilt, böbrekler, kalp ve akciğer üzerinde tahribat oluşur.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı, metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır. İçme suyunda bulunabilecek maksimum nikel derişimi EPA'ya göre 100 µg/L, Sağlık Bakanlığına göre 20 µg/L ve WHO'ya göre 10 µg/L'dir [23].

2.2. Adsorpsiyon

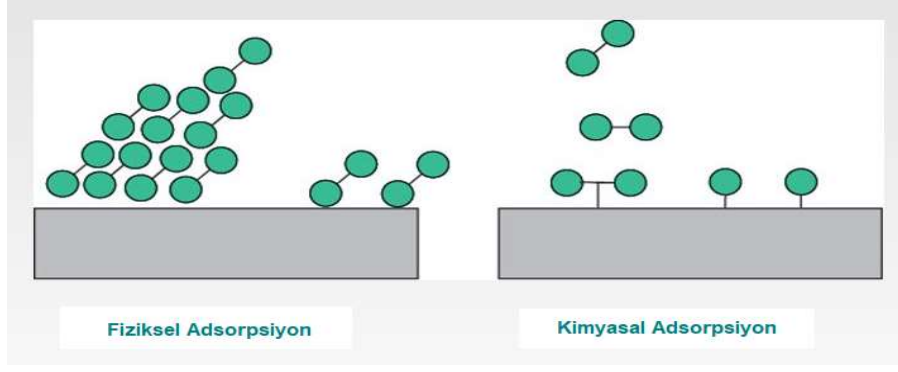
Bir maddenin, bir sınır yüzey ya da ara kesit üzerinde derişiminin değişmesine adsorpsiyon denir. Bu olay katı, sıvı ve gaz gibi yüzeylerden herhangi ikisi arasında meydana gelebilir. Yüzeyle teması sonucu derişimi değişen maddeye adsorbat, maddeyi tutan yüzeye adsorbent, yüzeyde tutunan taneciklerin ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Şekil 2.1). Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküllerin dengelenmemiş kuvvetlerinden ileri gelir [24].



Şekil 2.1. Adsorpsiyon-Desorpsiyonun şematik gösterimi [25]

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Adsorbat ve adsorbent arasında dengelenmiş Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu bir bağlanma gerçekleşiyorsa fiziksel adsorpsiyondan söz edilir. Bu adsorpsiyon tipinde adsorbat yüzeye oldukça zayıf bağlandığından düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir. Adsorpsiyon derecesi sıcaklıkla ters orantılıdır. Diğer bir ifadeyle, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı azalır.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde yüzey üzerinde adsorbentin monomoleküler tabakası ile kimyasal reaksiyona girer (Şekil 2.2). Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Ayrıca çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon tüm adsorbent yüzeyinde değil aktif merkez olarak adlandırılan bazı noktalarında görülür [26].



Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon [27]

Fiziksel kuvvetler yapıya özel değildir. Bu nedenle Van der Waals etkileşimleri her durumda oluşurken, kimyasal adsorpsiyon sadece kimyasal etkileşimin var olduğu durumlarda meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon sadece monomoleküler olabilir. Buna karşın fiziksel adsorpsiyon monomoleküler veya multimoleküler olabilir. Öte yandan, çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürürken kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir [28].

2.3. Adsorbent Türleri

Günümüzde ağır metal kirliliğini gidermek amacıyla kullanılan yöntemler arasında kimyasal çöktürme, ters ozmoz gibi membranla ayırma, iyon değişirici reçinelerin kullanımı ve adsorpsiyon uygulamaları sayılabilir. Ancak bunlar içerisinde hangi yöntemin kullanılacağı, metalin türüne, sudaki formuna ve derişimine bağlıdır. Atık su arıtımı amacıyla pek çok ülkede, çeşitli polimerik malzemeler ve sentetik reçinelerin kullanıldığı iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri tercih edilmektedir. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi için doğada çok bulunan dolayısıyla ekonomik olan inorganik veya organik alternatif adsorbentlerin geliştirilmesi üzerinde çalışılmaktadır [29, 30].

İyon değişirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerlere spesifik özellikler kazandırmaya yönelik çeşitli uygulamalar mevcuttur [31]. Yüzeyde gerçekleşen eser element adsorpsiyonu bu destek katılarının önemli özelliklerinden birisidir. Polimerik adsorbente bazı özel fonksiyonel grupların bağlanması ile uygun koşullar altında metal kompleksler oluşturulur. Böylece, destek katısı metal iyonları ile reaksiyon verme özelliği kazanmış olur. Adsorpsiyonu belirleyen en önemli faktör, metal

iyonlarının ve bunlarla şelat oluşturma özelliğine sahip elektron donör atomlar içeren fonksiyonel grupların özellikleridir. Genellikle fenol, fosforil, karbonil, hidroksil, eter, amin, azo, tiyol gibi yapılarda bulunan oksijen, azot, fosfor ve kükürt atomları şelat oluşumuna katılan donör atomlardır. Fonksiyonel gruplar ile modifiye edilen yüzeyin metal iyonlarına karşı seçiciliği, fonksiyonel grupların yapısına ve sert-yumuşak asit-baz özelliği göstermesi gibi faktörlere bağlıdır.

Kimyasal maddelere karşı dayanıksız oluşu, tersinmez adsorpsiyonu, şişme özelliği göstermesi ve mekanik kararlılığın azalması polimerik destekte gözlenen başlıca dezavantajlardır. Bu problemlerin aşılabilmesi için polimerik destek yerine inorganik destek maddelerinin kullanımı önerilmektedir [32]. İnorganik desteklerin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

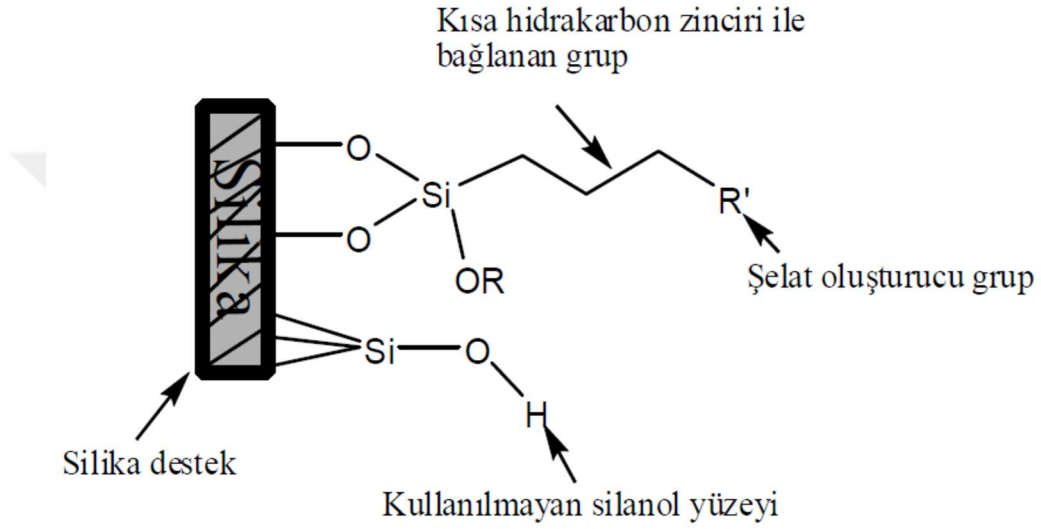
- ✓ Metal iyonları için yüksek seçicilik sağlar.
- ✓ Şişme özelliği göstermez.
- ✓ Metal iyonlarını adsorpsiyon hızı yüksektir.
- ✓ İyi bir mekanik kararlılık gösterir.

İnorganik yüzeylere şelat oluşturuıcı grupların doğrudan bağlanmasını yüzeyin inert oluşu zorlaştırmaktadır. Ancak bu durum, yüzey aktivasyonu/modifikasyonu ile aşılabılır.

Metal oksitler, polimerler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değıştirci reçineler ve kullanımı çok yaygın olan silika gibi adsorbentler üzerine bazı mikroorganizmalar ve doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturuıcı organik maddelerin immobilizasyonu hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Aktif bir adsorbent, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve özellikle yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır [33]. Adsorbentler içerisinde, özellikle metallerle şelat oluşturma özelliği olan çeşitli organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile elde edilen modifiye silika jeller sahip olduğu bu özelliklerle büyük ilgi toplamıştır.

Silika yüzey, yüzeyde kovalent bağ oluşturarak farklı silan bileşikleri ile etkileştirilebilir ve böylece silanol gruplarını içeren yüzey yeni bir organofonksiyonel yüzey özelliği kazanır [34]. Silikanın merkaptopropil/ kloropropil/ aminopropil trimetoksisilan gibi silan bileşikleri ile modifiye edilmesi değışik fonksiyonel grupların bağlanması açısından önemlidir. Bu sayede;

- ✓ Silika yüzeyine metal iyonları için afinitesi yüksek fonksiyonel gruplar bağlanabilir.
- ✓ Silan bileşiğinin kısa hidrokarbon zincirinin sonuna bağlanan fonksiyonel grup ile metal iyonlarının etkileşim olasılığı artırılır.
- ✓ Hidrokarbon zinciri, silanol çevresinde sterik etki oluşturarak silika yüzeyinden uzakta bulunan fonksiyonel grup ile metal iyonlarının reaksiyona girmesine olanak sağlar (Şekil 2.3).



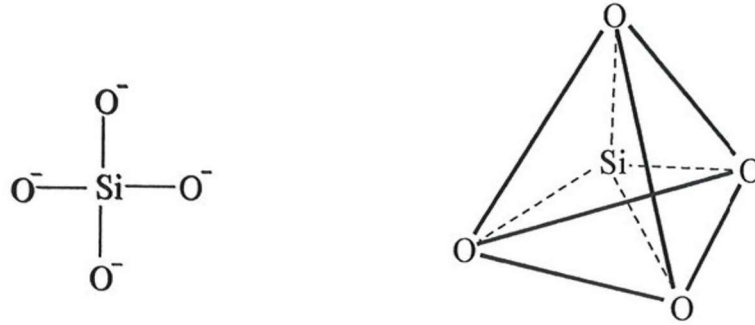
Şekil 2.3. Modifiye edilmiş silika yüzeyi [35]

Silika jelin diğer organik veya inorganik destekler ile kıyaslandığında belirgin avantajları olduğu görülmektedir. Bu avantajlar aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Silika jel çeşitli silanlama reaktifleri aracılığıyla istenilen şekilde fonksiyonelleştirilebilir [36].
- ✓ Fonksiyonel grubun, silika jel yüzeyine bağlanması organik desteğe bağlanmasından daha kolay gerçekleşir.
- ✓ Bileşimi sabittir.
- ✓ Spesifik yüzey alanı yüksektir [37].
- ✓ Şişme özelliği yoktur [34].
- ✓ Organik çözücüler karşısında yüksek direnç gösterir.
- ✓ Termal kararlılığı yüksektir.

2.3.1. Silika Jel

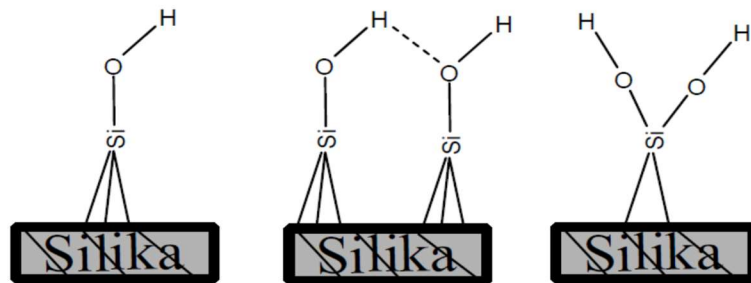
SiO_2 veya $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ olarak formüle edilen silika, oksijenden sonra yer kabuğunda en çok bulunan elementtir. Doğal olarak amorf veya kristal yapıda çakmak taşı, kuvars, kayalar, alüminosilikat gibi çeşitli silikat yapılarında, arpa, pirinç ve bambu gibi bitkilerde bulunur. Her iki formu sentetik olarak elde edilebilmektedir. Kimyasal formülü CO_2 'ye benzemesine rağmen bağ yapıları benzememektedir. CO_2 'de oksijen atomları karbon atomuna çift bağlarla bağlıyken SiO_2 'de silisyum atomu dört adet oksijen ile çevrili olup her oksijen atomu da aynı zamanda diğer silisyum atomlarına bağlıdır. SiO_2 'nin düzgün dört yüzlü bir kristal yapısı vardır ve Şekil 2.4'te gösterilmiştir [38].



Şekil 2.4. SiO_2 'nin kristal yapısı [39]

2.3.2. Silika Jelin Yüzey Özellikleri

Silika jeller spesifik geniş yüzey alanı ile adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli bir yere sahiptirler. Yapının yüzeyinde ya oksijen atomu içeren siloksan grupları ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) ya da hidroksil grupları içeren silanol grupları ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) bulunmaktadır. Üç tür silanol grubu vardır (Şekil 2.5).



İzole edilmiş silanol Vicinal silanol Geminal silanol

Şekil 2.5. Silika yüzeyindeki silanol yapıları [40]

İzole silanol yapılarında yüzeye üçlü bağla bağlanan silisyum atomuna hidroksil (-OH) bağlanarak dördüncü bağ tamamlanır. Bu yapıya serbest silanol grubu adı verilmektedir. İki ayrı silisyum atomuna bağlanmış silanol gruplarının hidrojen bağı ile aralarında köprü kurulması durumunda yapı vicinal silanoller (veya köprülü) olarak adlandırılmaktadır. Bir silisyum atomu, iki adet hidroksil grubu ile bağlanarak geminal silanoller oluşturur. Literatürde silika yüzeyindeki silanol gruplarının enstrümantal yöntemler kullanılarak tayin edilebileceği bilgisi yer almaktadır. Ayrıca infrared spektroskopisi ile bu silanol gruplarının pik vereceği adsorpsiyon bantları belirtilmiştir [34]. Ancak spektrumlarda 3750-3400 cm⁻¹'de gözlenen bantların yüzey silanol grupları ve adsorplanan su molekülleri için ayrımını yapmak zordur.

Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Asitlik serbest silanol, geminal silanol, vicinal silanolde sırasıyla azalır.

2.3.3. Silika Jelin Yüzey Modifikasyonu

Silika jelin fiziksel ve kimyasal modifikasyonu yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirir. Fiziksel modifikasyonda (termal veya hidrotermal) silika yüzeyin silanol ve siloksan derişim oranı değişmektedir. Kimyasal modifikasyonda ise silika yüzeyin kimyasal özellikleri değişmektedir. Yüzeylerin kimyasal modifikasyonu için en kolay yöntem uygun bir grubun adsorpsiyonu veya elektrostatik etkileşimi veya hidrojen bağı oluşumu temeline dayanır. Kimyasal modifikasyonda fonksiyonel gruplar silika yüzeyine kovalent bağ ile de bağlanabilir (kovalent aşılama). Silika yüzey ile fonksiyonel gruplar arasında kovalent bağ oluşumu, -H bağı veya Van der Waals etkileşimleri gibi etkileşimler sayesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler elde edilmektedir [34].

2.3.3.1. Fiziksel Modifikasyon

Bu yöntemde organik fonksiyonel grup silika jelin gözeneklerine girebileceği gibi adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle de yapıya tutunabilir (impregnasyon).

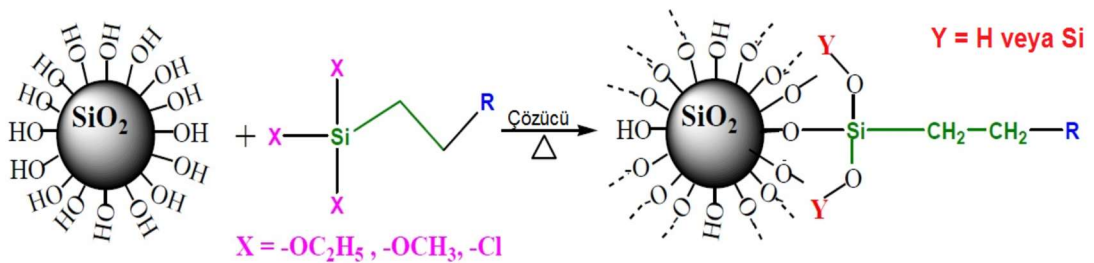
İmpregnasyon yönteminde organik fonksiyonel bileşiğin çözeltisi ile silika jel belirli bir süre karıştırılır. Ardından çözeltinin fazlası dekante edilir ve silika jelden oda sıcaklığında ve düşük basınçta buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Silika jel suyla yıkanır

kurutularak kullanıma hazır hale getirilir. Burada kullanılacak organik fonksiyonel bileşiğin bazı özelliklere sahip olması beklenir. Bunlar, bileşiğin suda çözünmemesi, düşük kaynama noktalı çözücülerde iyi çözünmesi, asidik pH'larda kararlı olması ve istenen metal iyonları ile hızlı kompleks oluşturabilmesidir. Literatürde silika jelin fiziksel modifikasyonu ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Örneğin, Mahmoud (1997), Eriokrom Siyahı-T indikatörünün silika jele immobilizasyonu ile elde ettiği yeni yüzeyi Zn(II), Mg(II) ve Ca(II)'nin katı faz ekstraksiyonu için kullanmıştır [41].

Deniz ve ark.(2007) tarafından, trietil oktadesilamonyumiyodürün impregnasyonu ile modifiye edilen silika jel sularda bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının deriştirilmesi ve tayininde kullanılmıştır [42].

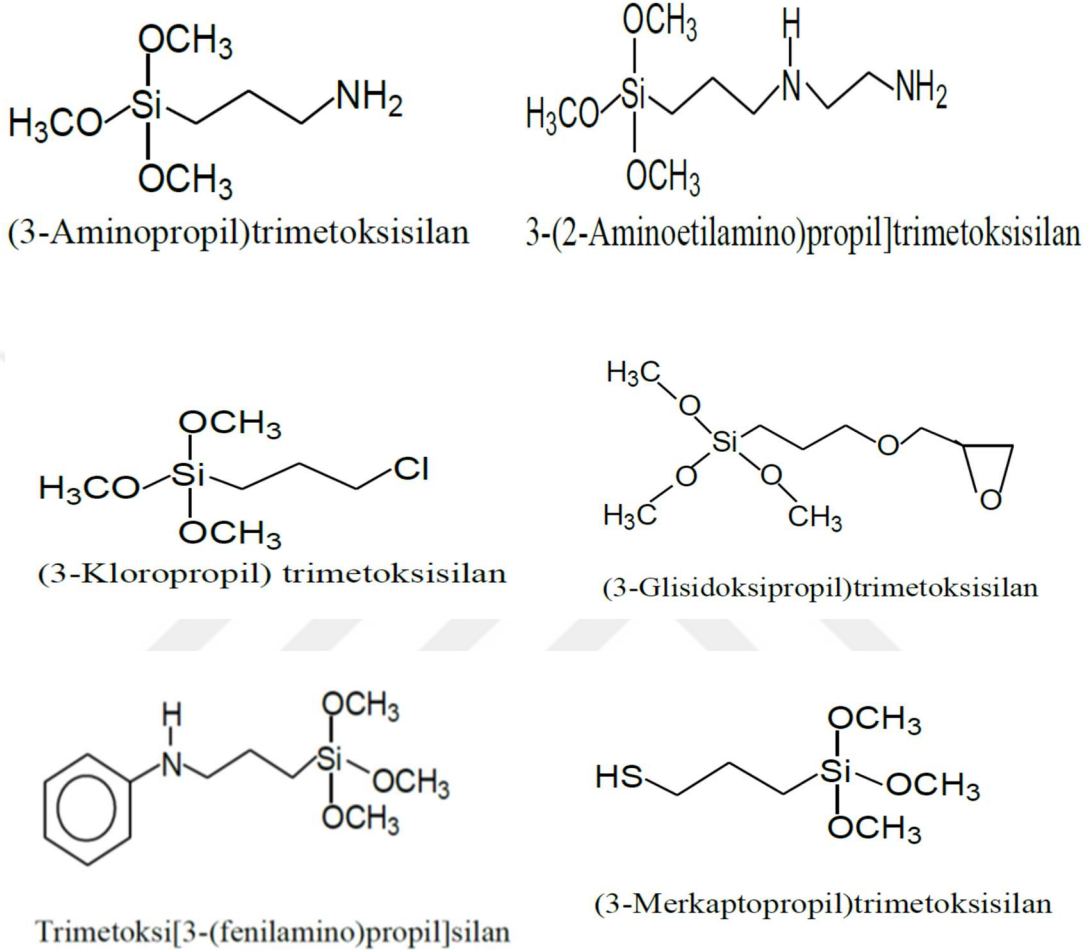
2.3.3.2. Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal modifikasyonda, silika jel yüzeyinde bulunan yüzey silanol grupları kimyasal reaksiyonlar ile fonksiyonelleştirilebilir. Yüzey silanol gruplarındaki aktif H atomlarının organosilil reaktifleri ile tek basamaklı reaksiyonu sonucu, inorganik silika matriksin kısmen organik özellik kazanması sağlanır. Bu reaksiyonlar genelde susuz ortamda ve inert atmosferde gerçekleşmektedir (Şekil 2.6). Bu şekilde oluşan Si-O-Si-C yapısı bifonksiyoneldir ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [43]. Bu uç fonksiyonel gruplar silika jel desteğine kuvvetli bağlanmıştır ve uç fonksiyonel grup üzerinden farklı organik fonksiyonel gruplar bağlanarak silika yüzeyin modifikasyonu sağlanır. Bu yöntemin diğer bir uygulama şeklinde ise önce organik fonksiyonel grup ile silanlama reaktifinin reaksiyonu gerçekleşir, ardından silika jele kovalent olarak bağlanması sağlanır [44, 45].



Şekil 2.6. Silika jelin kimyasal modifikasyonu [46]

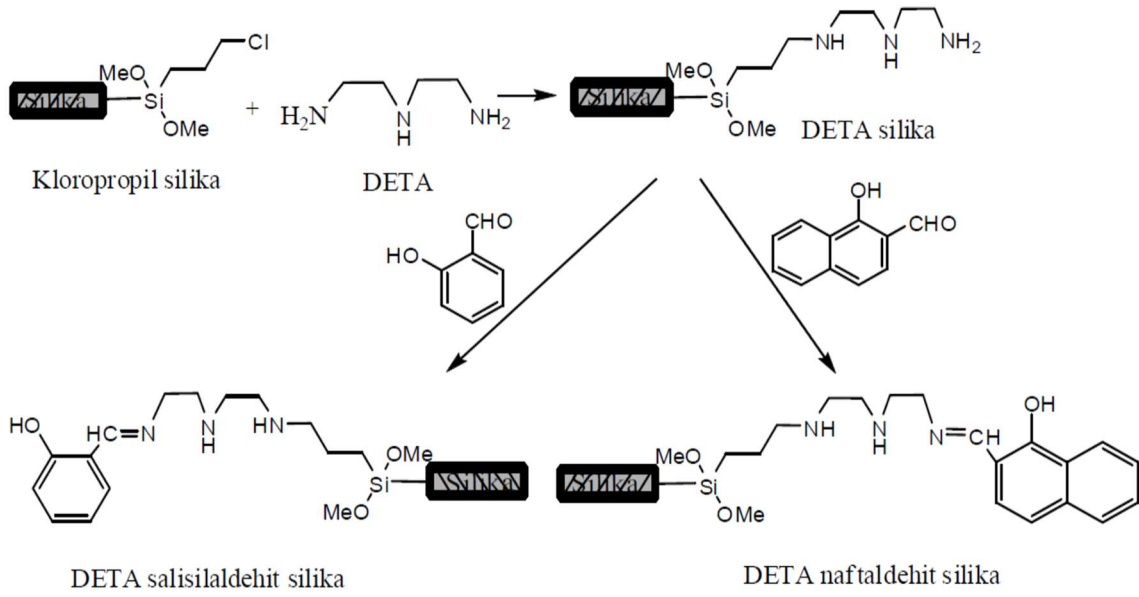
Silanlama reaktifi olarak daha çok alkoksisisilanlar kullanılır. Alkoksisisilanların genel formülü $(R_1O)_3-Si-R_2$ şeklindedir. Burada R_1 $-CH_3$ ya da $-C_2H_5$ grubu, R_2 ise fonksiyonel gruptur. Şekil 2.7’de yaygın olarak kullanılan silanlama reaktifleri verilmiştir [47].



Şekil 2.7. Silanlama reaktifleri [39]

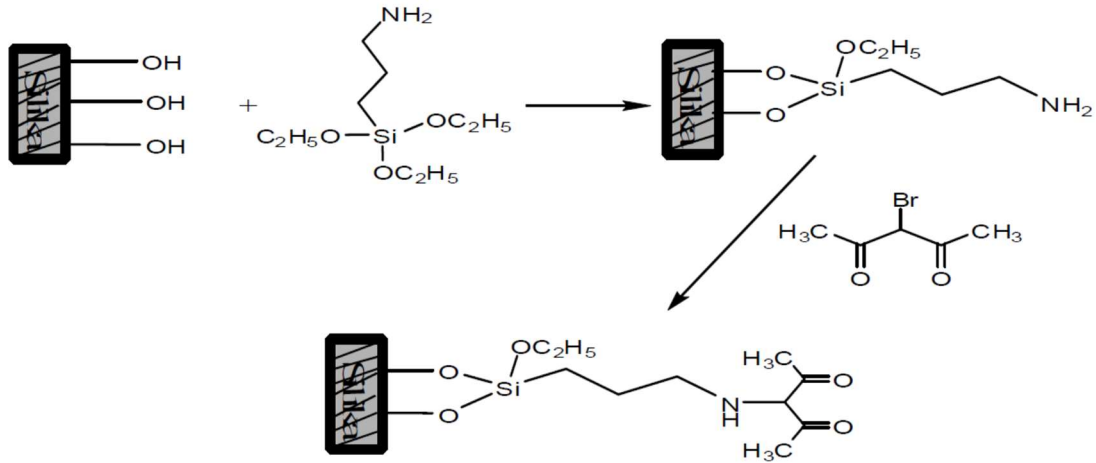
Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ile yapılan çalışmalara örnek verilecek olursa;

Soliman ve ark. (2001), 3-kloropropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirdikleri silika jele dietilentriamin (DETA) bağlamışlardır. Uçtaki $-NH_2$ grupları üzerinden reaksiyonu devam ettirerek, naftaldehit ve salisilaldehit ile silika bazlı Schiff baz ligandları sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonlarının ardından bazı metal iyonları için seçiciliklerini incelemişlerdir [48].



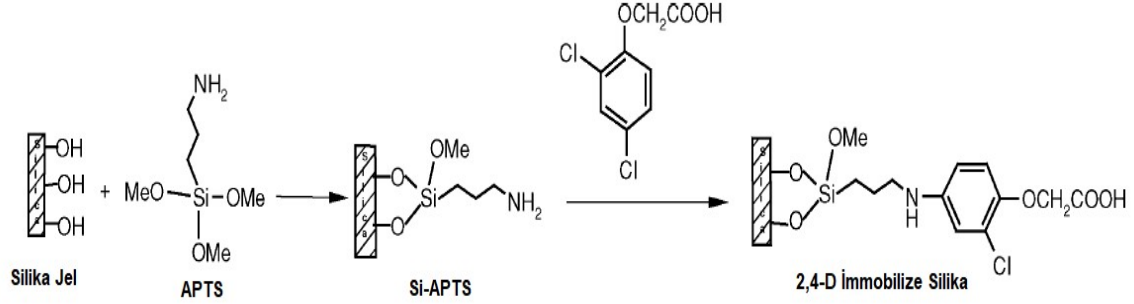
Şekil 2.8. DETA ile modifiye edilmiş silika jele naftaldehit ve salisilaldehit immobilizasyonu

Gambero ve ark. (1997) tarafından 3-aminopropiltrimetoksi silan ile modifiye edilen silika jele 3-bromopentandion immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9) [49].



Şekil 2.9. Modifiye silika jele 3-bromopentandion immobilizasyonu

Prado ve ark. (2001), 3-(trimetoksisilil)propilamin (APTS) silanlama bileşiği ile modifiye ettikleri silika jele 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4,D) bağlayarak organofonksiyonel bir yüzey elde etmişlerdir (Şekil 2.10) [2].



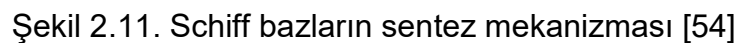
Şekil 2.10. Si-APTS ile 2,4-diklorofenoksiasetik asitin reaksiyon şeması

2.4. Ligandlar ve Metal Kompleksleri

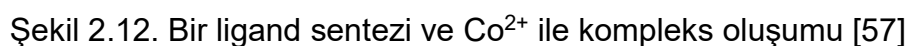
Metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen adsorbentlerin metal iyonları ile seçimli olarak etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar içermesi gerekmektedir. Böylece ortamda bulunan metal iyonları fonksiyonel grup ile kompleks oluşturarak adsorbentin performansını artırır. Fonksiyonel grubun N, S, O gibi atomları taşıması metal iyonları ile etkileşime girmesini sağlar [50]. Bu tür fonksiyonel grupların (ligandların) oluşturduğu kompleksler birçok özelliğe sahiptir [51]. Bu nedenle pek çok farklı ligandın sentezine ait çalışmalar literatürde yer almaktadır.

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ve $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilen ürünlerdir. C=N grubu içeren bu yapıların "Schiff Bazları" olarak adlandırılmasının sebebi, Schiff tarafından sentezlenmiş olmasıdır [52]. Azometin bileşikleri olarak da adlandırılan Schiff bazların oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri, literatürde yaygın araştırma konusu olma özelliğini hala korumaktadır.

Schiff bazları Şekil 2.11'de görüldüğü gibi iki basamakta sentezlenmektedir [53].



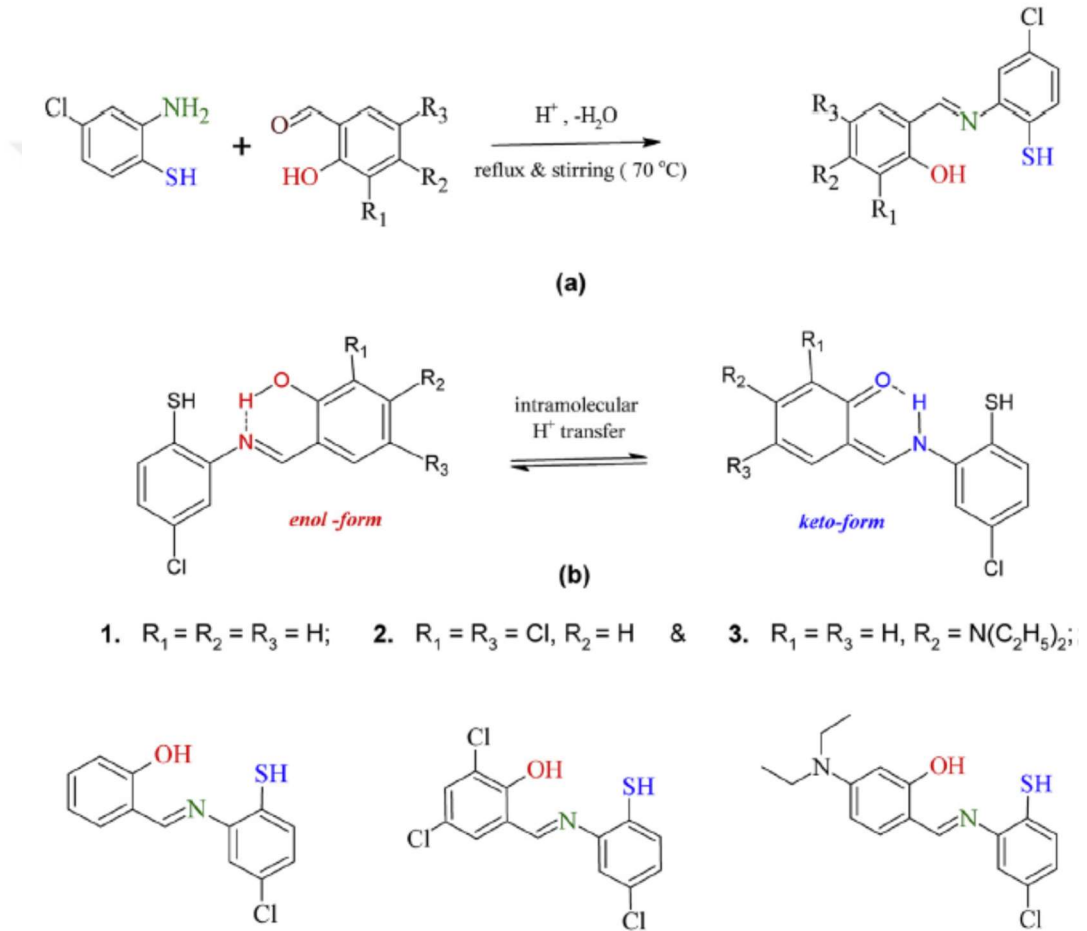
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebildiği için bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Schiff bazlarının kararlı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup hidroksil grubu olabilir (Şekil 2.12) [55, 56].



Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili literatürde teorik, elektrokimyasal ve spektrofotometrik olarak birçok çalışma bulunmaktadır.

Kusmariya ve ark. (2015), 2-amino-4-klorobenzentiylol ile üç farklı aldehit (2-hidroksibenzaldehit, 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit, 4-dietilamino-2-

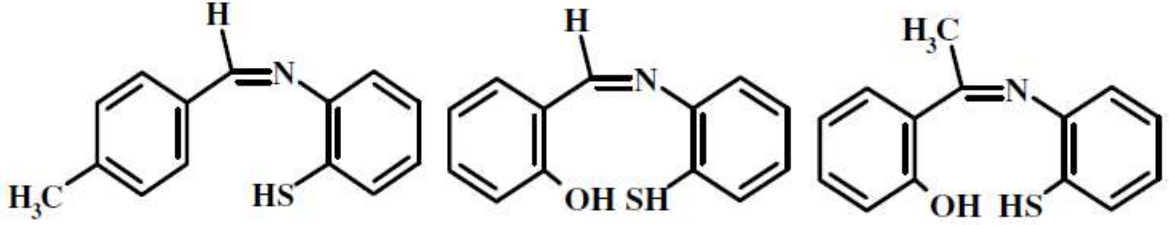
hidroksibenzaldehit) kullanarak, üç farklı Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile başarıyla sentezlemişler ve bu bileşiklerin floresans özelliklerini ve metal iyonları ile etkileşimlerini teorik olarak DFT ve moleküler docking yöntemleriyle incelemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin moleküler yapıları elementel analiz, FTIR ve H-NMR ile karakterize edilmiş, spektroskopik özellikleri absorpsiyon spektroskopisiyle ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerden ikisinin floresans özelliğinin üçüncüye kıyasla çok iyi olduğu sonucu spektrumlara yansımıştır [58]. Elde edilen molekülün türevleri ve sentez mekanizması Şekil 2.13'te gösterilmektedir.



Şekil 2.13. 2-amino-4-klorobenzentiolden türetilmiş 2-hidroksi Schiff bazı tipi bileşiklerin sentezi

Behpour ve ark. (2008), 2-Amino-tiyofenolden yola çıkarak tiyosalisilaldehit türevleriyle üç farklı Schiff bazı sentezlemiş ve bu bileşiklerin çeliğin korozyonunda inhibitör olarak etkilerini elektrokimyasal yöntemler kullanarak (polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi) araştırmışlardır. Sonuçlar sentezlenen iki

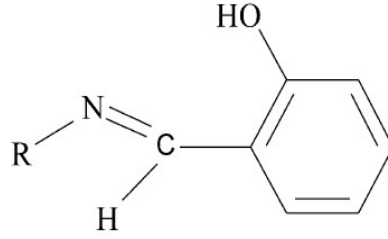
türün inhibitör özelliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca çelik üzerindeki aktif bölgelerle inhibitör molekülleri arasındaki etkileşimi açıklamak için adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve adsorpsiyonun Langmuir izoterminde uygun olduğu bulunmuştur [59]. Sentezlenen Schiff bazların yapıları Şekil 2.14'te yer almaktadır.



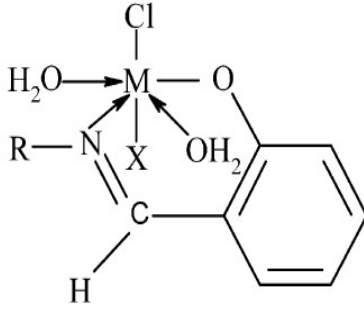
Şekil 2.14. Behpour ve ark. (2008) tarafından sentezlenen Schiff bazı yapıları

Abdel-Latif ve ark.(2007), salisilaldehitin anilin, 2-aminopiridin, 4-aminopiridin ve 2-aminopirimidin ile etanol ortamında kondenzasyonuyla dört farklı Schiff bazı sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı ve sonrasında metallerle oluşturduğu komplekslerin yapısı Şekil 2.15'te verilmiştir.

Elde edilen ligandların Cu(II), Fe(III), Cr(III), Ni(II) ve Mn(II) ile katı kompleksleri oluşturulmuş ve spektrofotometrik yöntemle kompleks oluşum sabitleri, potansiyometrik yöntemle ligandların iyonlaşma sabitleri ve komplekslerin kararlılık sabitleri tayin edilmiştir. Ayrıca serbest ligand ve katı komplekslerin FTIR spektrumlarıyla elde edilen moleküler yapılar karşılaştırılmıştır [60].

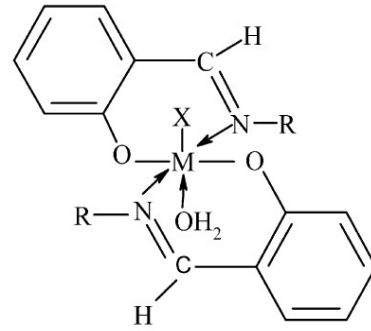


Phenyl (I), 2-pyridinyl (II), 4-pyridinyl (III) and 2-pyrimidinyl



1:1 Complexes

M = Cr³⁺, Fe³⁺, X = OH; Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, X = H₂O

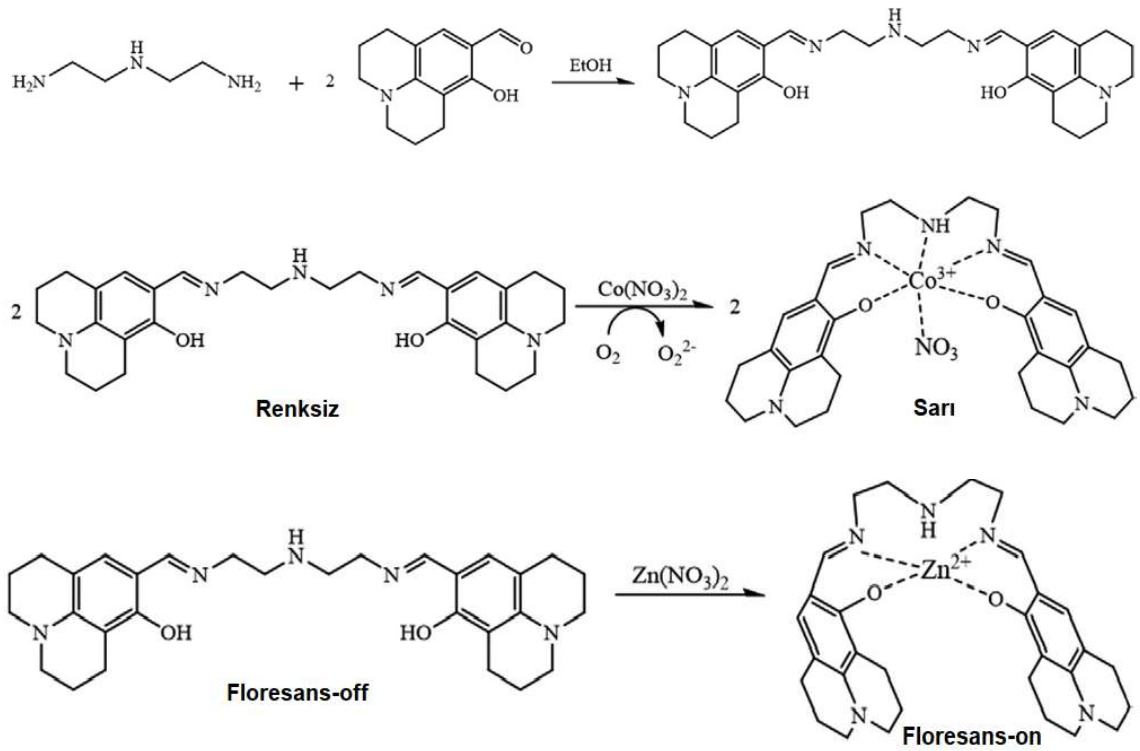


1:2 Complexes

M = Cr³⁺, Fe³⁺, X = Cl; Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, X = H₂O

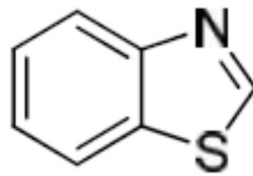
Şekil 2.15. Abdel-Latif ve ark. (2007) tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin yapısı

Lee ve ark. (2016) tarafından, Co(II)'nin kolorimetrik ve Zn(II)'nin florometrik tayinleri için dietilentriamin ve julolidin kondenzasyonuna dayanan, Schiff bazı özelliği taşıyan yeni bir kemosensör geliştirilmiştir. Bu sensörün Co(II) için seçiciliği oldukça yüksek olup çözelti ortamında renksizken, Co(II) varlığında çözelti rengi sarıya dönmektedir. Ayrıca Co(II) tayini için bugüne kadar geliştirilmiş organik kemosensörlerden daha düşük tayin sınırına sahip olduğu belirlenmiştir (0.34 µM). Kolorimetrik tayinin yanı sıra Zn(II) varlığında epey yüksek floresans verimi gösteren bu kemosensör diğer metal iyonlarıyla floresans göstermemektedir [61]. Sentezlenen kemosensörün reaksiyon mekanizması ve sonrasında Co(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu komplekslerin yapısı Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16. Lee ve ark. (2016) tarafından sentezlenen Schiff bazın sentez reaksiyonu ve Co(II) ve Zn(II) ile oluşturduğu komplekslerin yapısı

Benzotiyazol bileşikleri, benzen halkasıyla birleşmiş beş üyeli iki hetero atom içeren moleküllerdir (Şekil 2.17). Literatürde çoğunlukla eczacılık alanında antibakteriyel, antifungal, antiviral ve antitümör özellikleri popüler araştırma konusudur. Benzotiyazol ve türevlerinin, kükürt ve azot üzerindeki elektron çiftleri sayesinde metal iyonlarıyla yaptığı koordinasyon bileşikleri son yıllarda dikkat çekmektedir.

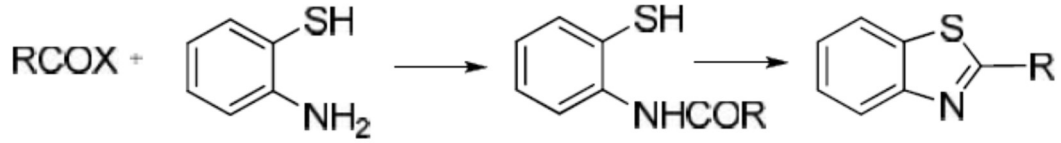


Şekil 2.17. Benzotiyazol yapısı [62]

Benzotiyazol bileşikleri çeşitli reaksiyonlarla elde edilmektedir. Benzotiyazoller yüksek halka oluşturma eğilimine sahiptir. Halka kapanması çeşitli bileşikler yardımıyla kolayca gerçekleşir. Bunun sonucunda yüksek verimle ürün elde

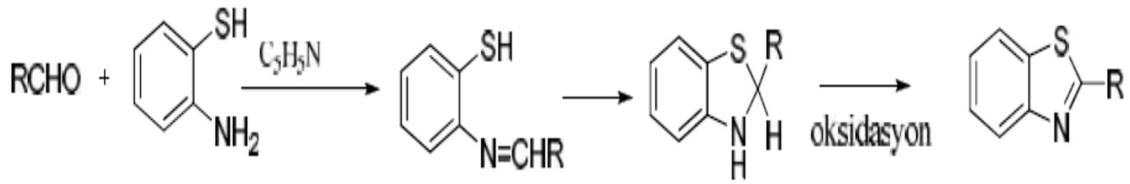
edilebilmektedir. Böylece aromatik aminlerle veya türevleri ile kükürdün yüksek sıcaklık altında reaksiyona girmesi ile benzotiyazoller elde edilir.

Benzotiyazollerin en önemli sentez yöntemlerinden biri, bir o-aminotiyofenol ile bir karboksilik asit ya da türevleri veya bir aldehit ile olan ve hızlı gerçekleşen reaksiyonudur (Şekil 2.18).



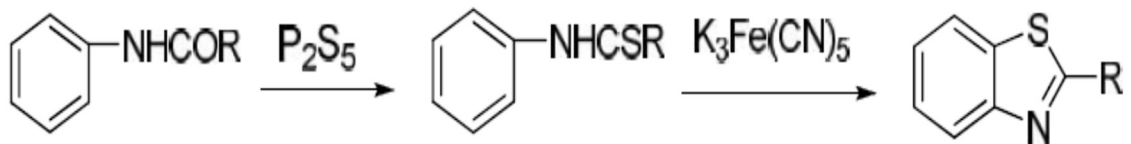
Şekil 2.18. o-aminotiyofenol ve karboksilik asitten benzotiyazol eldesi [62]

Aldehitler ile o-aminotiyofenollerin reaksiyonu Şekil 2.19'daki gibi benzotiyazolleri vermektedir.



Şekil 2.19. o-aminotiyofenol ve aldehitten benzotiyazol eldesi [62]

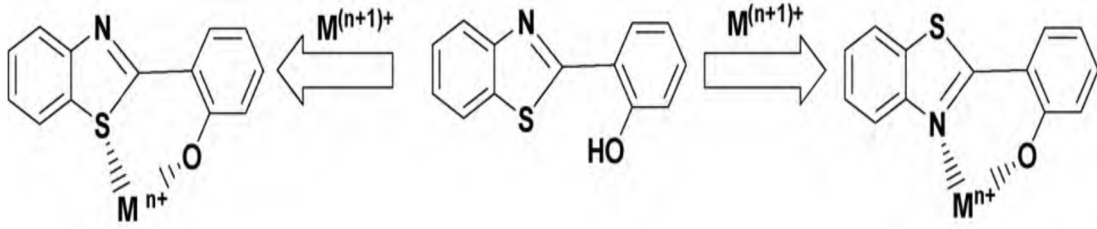
Halka oluşumu bazik ortamda ve $K_3Fe(CN)_5$ varlığında olmaktadır (Şekil 2.20). R , bir hidrokarbon zinciri, alkoksi ya da karboksil grubu veya bir karboksil türevi olabilir [63].



Şekil 2.20. Benzotiyazollerin halka oluşum reaksiyonu [62]

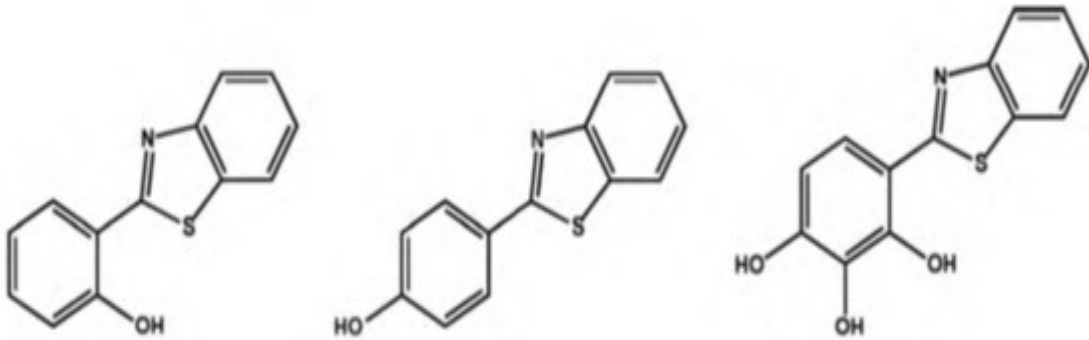
Literatürde benzotiyazol türevlerinin optik özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalar az olmakla birlikte hidroksil ($-OH$) grubu içeren hidroksibenzotiyazoller ilgi çekmektedir.

Bu yapılarda kükürt ve azot atomları, hidroksil grupları ile heterosiklik halkanın her iki tarafında koordinasyonu kontrol edebilmektedir. Ayrıca meydana gelen koordinasyon bileşiğiyle yapının floresans ve ultravioye görünür bölge özellikleri değişmektedir. Hidroksibenzotiyazoller, ya S ve O ya da N ve O atomları üzerindeki elektron çiftleri sayesinde metal iyonları ile koordine olmaktadır (Şekil 2.21). Sert ve yumuşak asit-baz ilkesine göre, yumuşak metal iyonları S koordinasyon bölgesinden, sert metal iyonları ise N koordinasyon bölgesinden bağlanmayı tercih ederler [64].



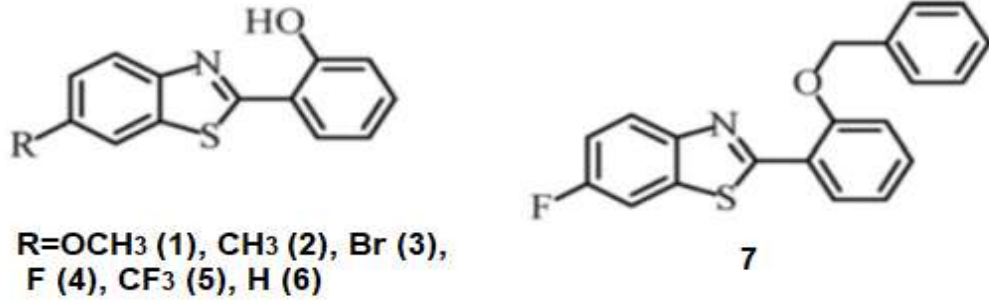
Şekil 2.21. Hidroksibenzotiyazollerin iki farklı şelat tipi [64]

Sarma ve ark. (2010) tarafından sentezlenen hidroksibenzotiyazol türevlerinin (Şekil 2.22) Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonları ile etkileştirildiğinde ultraviyole görünür bölge ve floresans özelliklerinde gözlenen değişimler incelenmiştir [64].



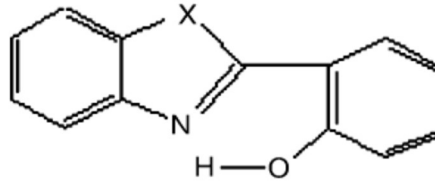
Şekil 2.22. Hidroksibenzotiyazol türevleri

Wang ve ark. (2009) tarafından sentezlenen benzotiyazol ve türevlerinde (Şekil 2.23) uyarılmış düzey molekül içi proton transferine substitüent ve çözücü etkisi incelenmiştir [65].



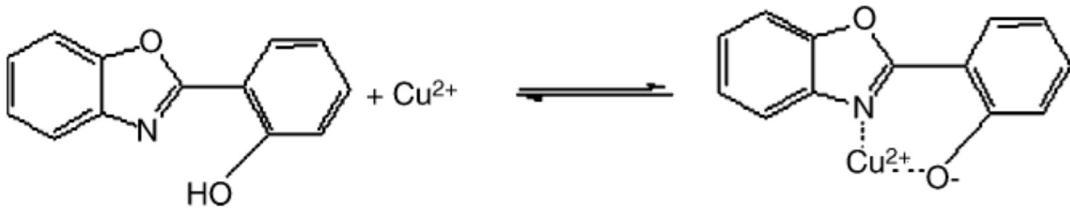
Şekil 2.23. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol türevleri

Zhang ve ark. (2006) tarafından ticari olarak temin edilen hidroksibenzoksazol ve hidroksibenzotiyazol türevleri (Şekil 2.24) polivinilklorür membrane tutturularak, Cu(II) iyonları için floresans sensor özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.25). Benzoksazol türevinin benzotiyazole göre daha şiddetli ve hızlı floresans verdiği tespit edilmiştir [66].



HPBO: X=O;
HPBT: X=S;

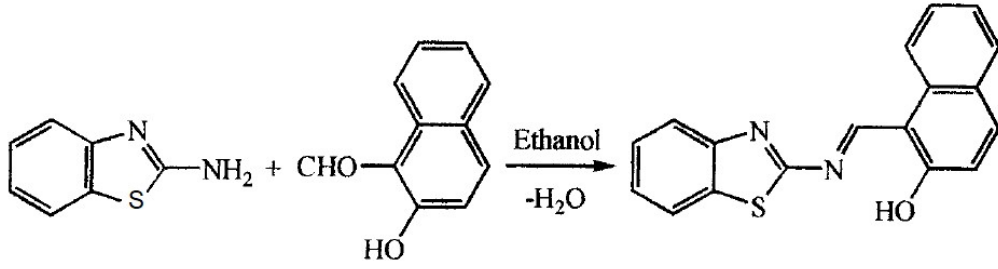
Şekil 2.24. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol/benzoksazol yapısı



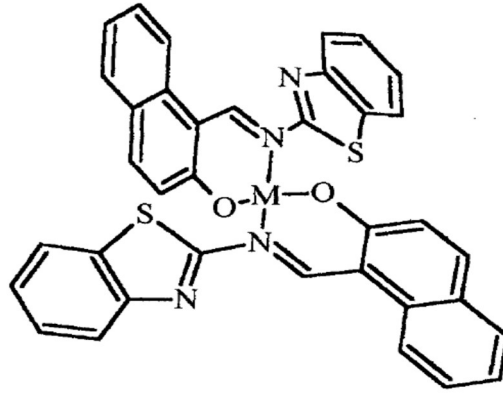
Şekil 2.25. 2-(2'-hidroksifenil)benzoksazolün Cu(II) iyonu ile reaksiyonu

Saydam (2012) tarafından 2-aminobenzotiyazol ve 2-hidroksinaftilaldehitin kondenzasyon tepkimesi sonucu bir benzotiyazol Schiff bazı sentezlenmiştir (Şekil

2.26). Ardından elde edilen Schiff baz ligandının Ni(II) Cu(II) ve Co(II) iyonları ile oluşturduğu kompleks yapılar karakterize edilmiştir (Şekil 2.27) [67].

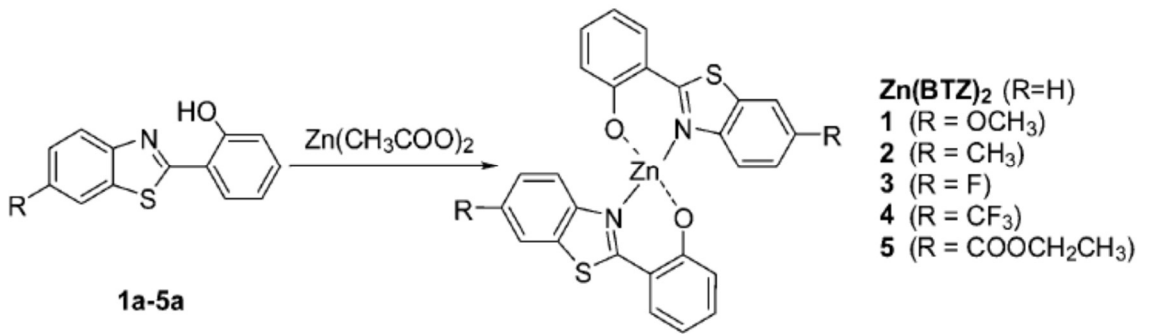


Şekil 2.26. 2-(2'-hidroksi)naftilidenamino-benzotiyazolün reaksiyon şeması



Şekil 2.27. 2-(2'-hidroksi)naftilidenamino-benzotiyazolün Co(II) ve Ni(II) kompleks yapısı

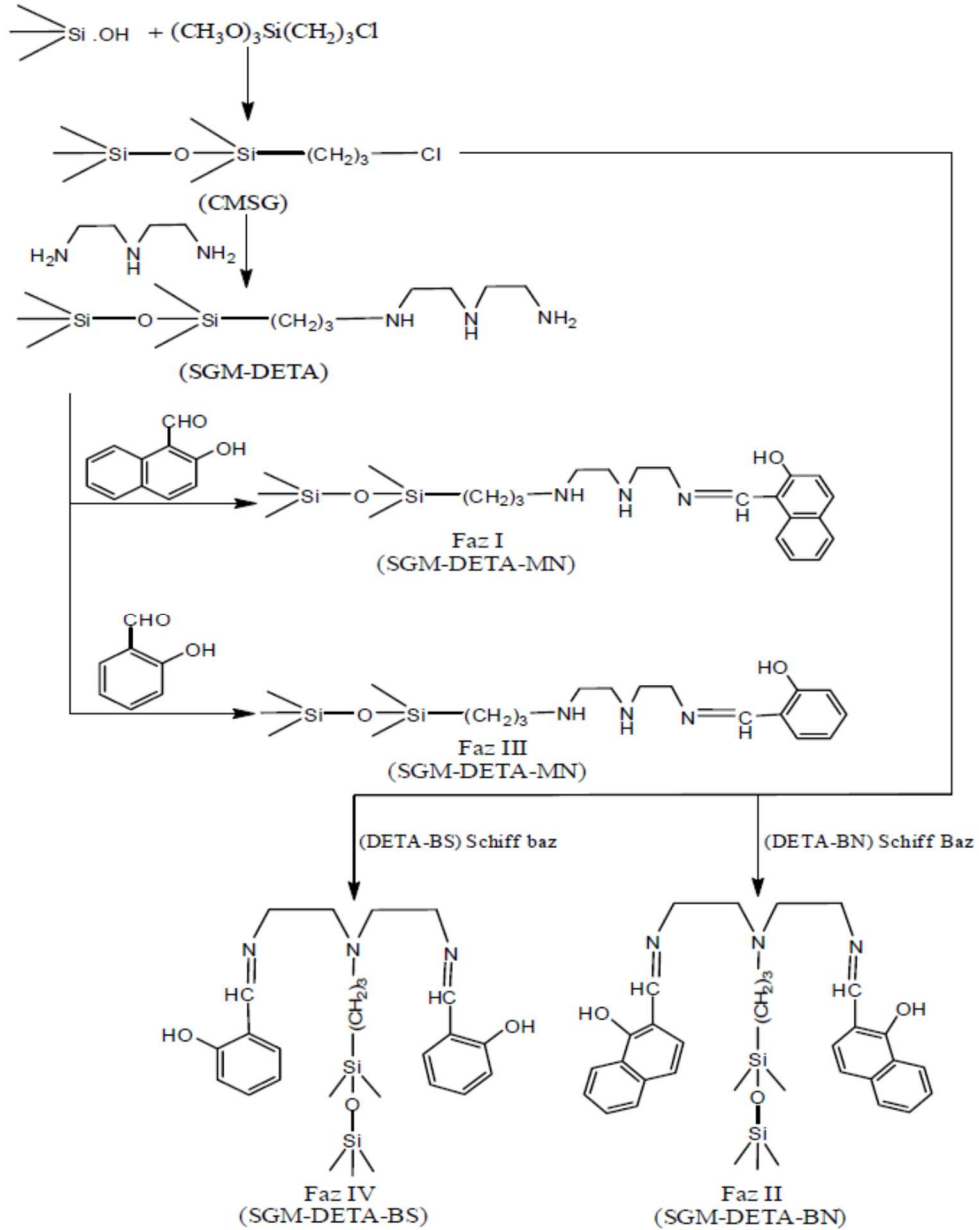
Wang ve ark. (2012) tarafından 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol türevlerinden Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.28). Sentezlenen Zn(II) kompleks türevlerinin fotolüminesans ve elektrolüminesans davranışları incelenmiştir [68].



Şekil 2.28. 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol ve Zn(II) kompleks türevlerinin yapısı

2.5. Literatürde Yer Alan Silika Adsorbent Çalışmaları

Soliman ve ark. (2001), 3-kloropropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirdikleri silika jele dietilentriamin (DETA) bağlamışlardır. Ardından uçtaki $-NH_2$ grupları üzerinden, mono- ve bis- naftaldehit ve salisilaldehit reaksiyonu ile silika bazlı adsorbent sentezlemişlerdir (Şekil 2.29).

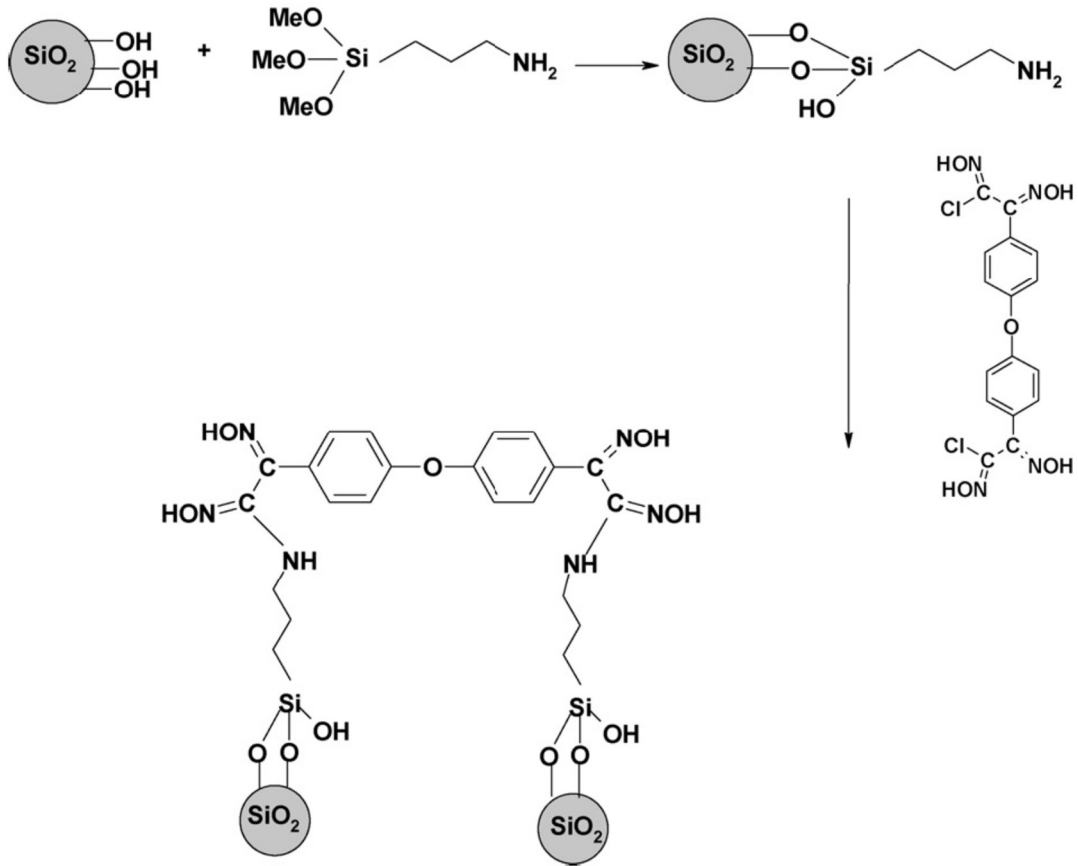


Şekil 2.29. DETA immobilize edilmiş Si partiküllere ligandın bağlanma mekanizması

Elde edilen ligandlar SGM-DETA-MS (silika jel modifiye dietilen triamin monosalisilaldehit), SGM-DETA-MN (silika jel modifiye dietilen triamin

mononaftaldehit), SGM-DETA-BS (silika jel modifiye dietilen triamin bissalisilaldehit) ve SGM-DETA-BN (silika jel modifiye dietilen triamin bisnaftaldehit) olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonlarının ardından Cd(II), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonları için seçicilikleri incelenmiştir. SGM-DETA-MS 0.957 mmol/g (pH 6.55) ve SGM-DETA-MN 0.940 mmol/g (pH 4.30) adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile en yüksek seçiciliği Cu(II) için gösterirken, SGM-DETA-BS 0.643 mmol/g (pH 4.00) ve SGM-DETA-BN 0.676 mmol/g (pH 4.00) adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile Fe(III) için en yüksek seçiciliğe sahiptir [48].

Gübbük ve ark. (2009) tarafından 3-aminopropiltrimetoksisilan modifiye edilmiş silika jele 4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) (CPGO) immobilizasyonu ile yeni bir adsorbent geliştirilmiştir (Şekil 2.30).

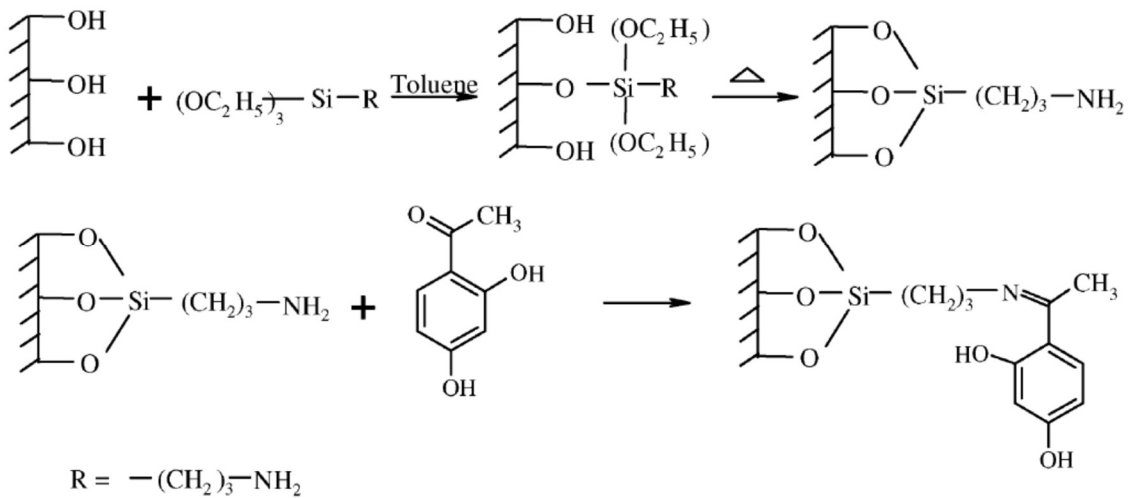


Şekil 2.30. 3-aminopropiltrimetoksisilan modifiye silika partiküle 4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) immobilizasyonu

Karakterizasyonu gerçekleştirilen ve Si-CPGO olarak adlandırılan adsorbent Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır ve sırasıyla en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerleri 0.055 mmol/g, 0.042 mmol/g ve 0.034 mmol/g'dır. İzoterm çalışmaları sonucu adsorpsiyon etkileşimlerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. 0.1 mmol/L EDTA çözeltisi ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında geri kazanım değerleri her üç metal iyonu için % 98'dir [69].

Zou ve ark. (2009) tarafından 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jelle sülfanilamid immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan adsorbent Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Optimum koşullar altında maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla 34.91 mg/g, 19.07 mg/g ve 23.62 mg/g'dır [70].

Goswami ve ark. (2002) tarafından silika jel 3-aminopropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilmiş ve resasetofenon ile reaksiyona sokularak yeni bir şelatlayıcı yapı elde edilmiştir (Şekil 2.31).

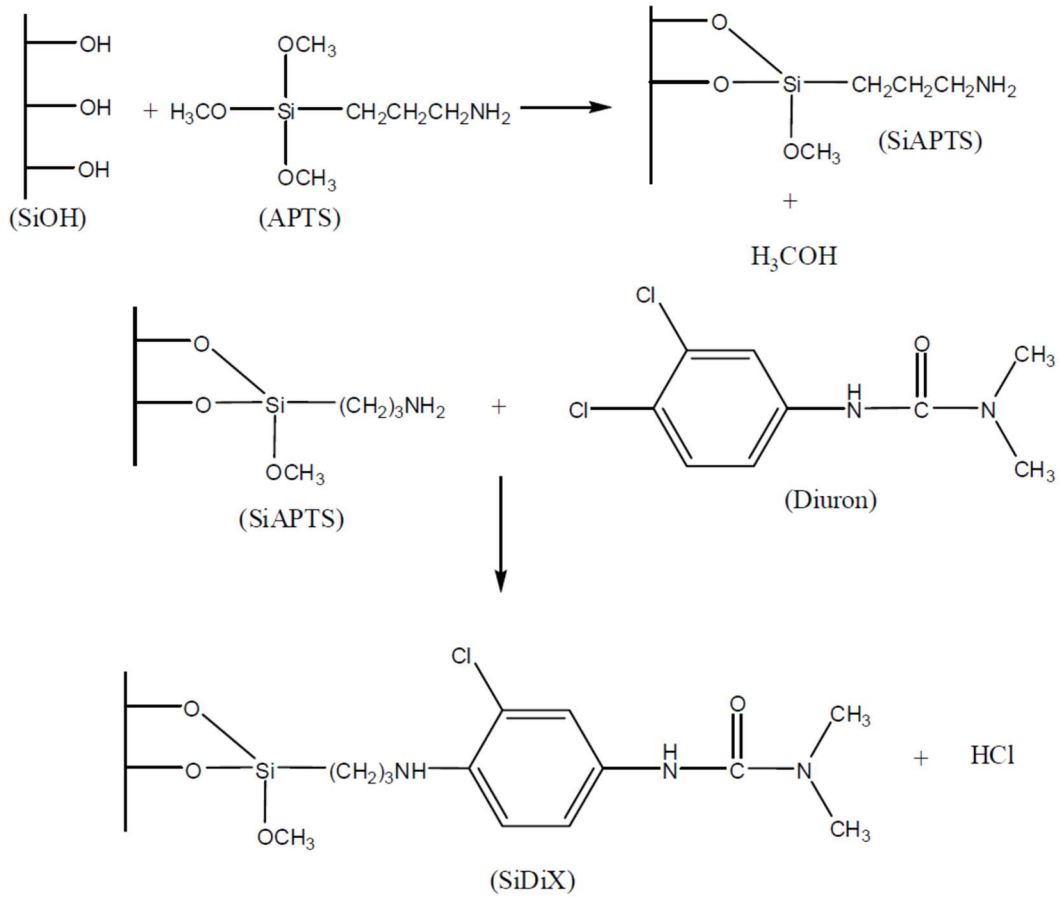


Şekil 2.31. 3-aminopropiltrimetoksisilan modifiye silika partiküle resasetofenon immobilizasyonu

Elde edilen adsorbent Co(II), Zn(II) Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), ve Fe(III) iyonlarının, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayinlerinden önce sulu çözeltilerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Optimum koşullarda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, Cu(II) için 186.4 $\mu\text{mol/g}$, Pb(II) için 66.6 $\mu\text{mol/g}$, Ni(II) için

253.8 $\mu\text{mol/g}$, Fe(III) için 272.4 $\mu\text{mol/g}$, Cd(II) için 57.8 $\mu\text{mol/g}$, Zn(II) için 191.4 $\mu\text{mol/g}$ ve Co(II) için 365 $\mu\text{mol/g}$ 'dır. 0.5-4 mol/L arasında değişen derişimlerde HCl ve HNO_3 çözeltileri ile gerçekleştirilen desorpsiyonlarda geri kazanım %97'nin üzerinde elde edilmiştir [71].

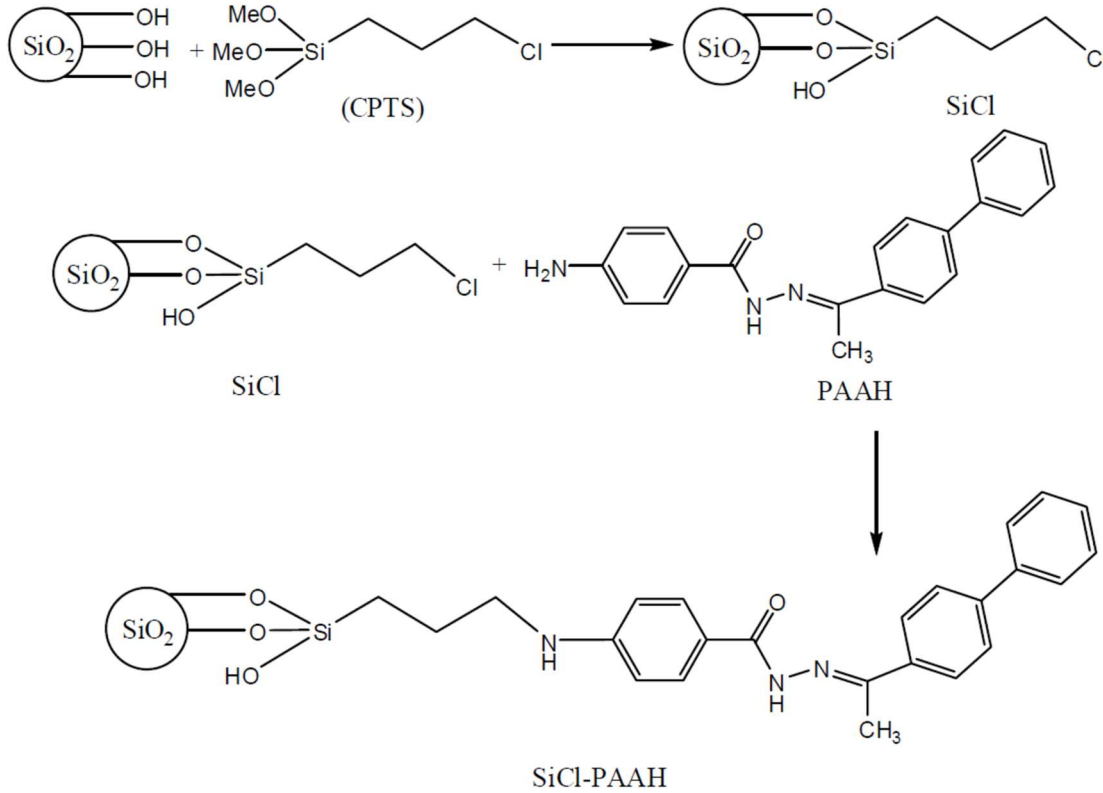
Chiron ve ark. (2003) tarafından N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendiamin ile modifiye edilen silika jel, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiğine uygunluğu incelenmiştir. Modifikasyon ile silika jelin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişme olduğu gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş silikada adsorpsiyon kapasitesi değerleri Pb(II) için 0.019 mmol/g ve Cu(II) için 0.036 mmol/g iken bu değerler silikanın modifikasyonu ile Pb(II) için 0.184 mmol/g ve Cu(II) için ise 0.261 mmol/g değerlerine yükselmiştir [72].



Şekil 2.32. Si-APTS'ye Diuron immobilizasyonu

Prado ve ark. (2001) tarafından silanlama reaktifi olarak kullanılan 3-trimetoksisililpropilaminin (APTS) silika jel ile reaksiyonu sonrasında bu modifiye yapıya 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilüre (Diuron) immobilize edilmiştir (Şekil 2.32). Diuronun, APTS'nin mevcut amin gruplarına kovalent olarak bağlandığı düşünülmektedir. Elde edilen yapı FT-IR, NMR, elementel analiz gibi karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir [73].

Hatay ve ark. (2008), silika jel yüzeyini 3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) ile modifiye edip, bu yüzeye 4-fenilasetofenon 4-fenilbenzoilhidrazon (PAAH) molekülü immobilize etmişlerdir (Şekil 2.33). Elde ettikleri adsorbenti ise sulu çözeltideki Co(II) Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Optimize edilen koşullar altında Cu(II) için 0.012 mmol/g, Ni(II) için 0.014 mmol/g ve Co(II) için 0.018 mmol/g adsorpsiyon kapasitesi değerlerini elde etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine uygunluğunu incelemişlerdir [74].



Şekil 2.33. Si-Cl ve PAAH reaksiyon şeması

2.6. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorbentin performansı adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve basınçta adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan analit miktarıyla, dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi ifade eder. Deneysel adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde çoğunlukla Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) gibi iki değişkenli izoterm modelleri uygulanır. Genelde adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklık ve pH'da lineer olmayan adsorpsiyon davranışlarını iyi bir şekilde açıklar. İzoterm modellerindeki lineer davranış tüm adsorpsiyon davranışının belirlenmesine matematiksel bir yaklaşım sağlar. Modelleme analizi sonucunda elde edilen matematiksel veriler adsorpsiyon işleminin pratikte uygulanabilmesi için önemlidir [75].

2.6.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbent üzerinde belli sayıda eş enerjili adsorpsiyon bölgeleri olduğunu varsaymaktadır. Bu model, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen olduğunu tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır.

Eşitlik 2.1 Langmuir izoterm modelini ifade etmektedir;

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

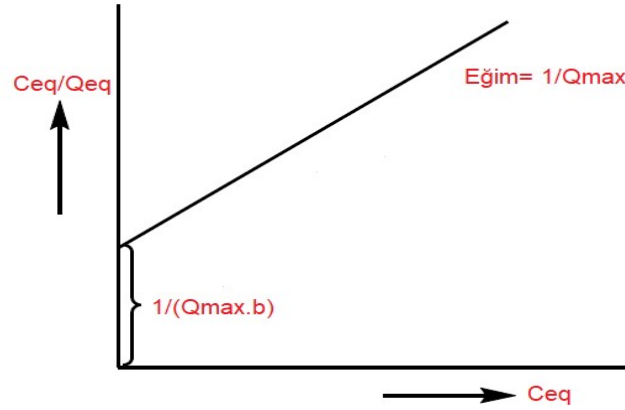
Bu eşitlikte;

Q_{eq} : Adsorbentin gramı başına adsorplanan analit miktarı (mg/g)

C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan analit derişimi (mg/L)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

Q_{max} : Adsorbentin teorik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)



Şekil 2.34. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik [40]

Şekil 2.34'te görüldüğü gibi, C_{eq} 'ya karşı (C_{eq}/Q_{eq}) grafiği çizildiğinde; doğrunun eğimi $1/Q_{max}$, y eksenini kestiği nokta $1/(Q_{max}.b)$ olarak bulunur [76]. Buradan b ve Q_{max} değerlerine ulaşılır. b katsayısı, adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir. Adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de paralel olarak artar. R_L ise Langmuir adsorpsiyon sabiti olup izotermin şekline ilişkin bilgi verir.

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

$R_L > 1$ olduğu durumda adsorpsiyon uygun değil, $0 < R_L < 1$ olduğu durumda adsorpsiyon uygun, $R_L = 1$ iken adsorpsiyon lineer, $R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir. C_0 ise çözeltideki metal iyonlarının en yüksek başlangıç derişimini ifade eder [77].

2.6.2. Freundlich İzotermi

Bu model, adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu açıklamak amacıyla kullanılmaktadır.

Freundlich izoterm modeli Eşitlik 2.3'te verilmiştir;

$$\ln Q_{eq} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

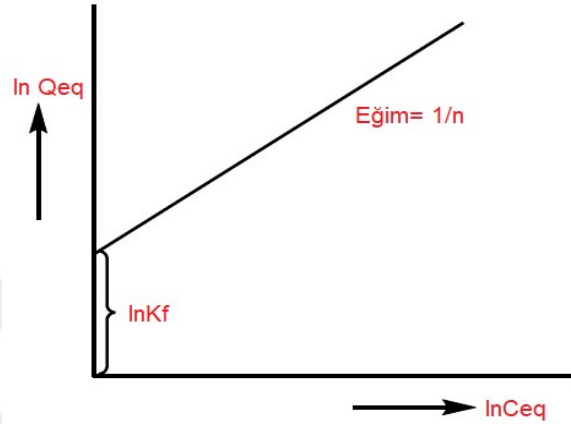
Eşitlikte;

Q_{eq} : Adsorbentin gramı başına adsorplanan analit miktarı (mg/g)

C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan analit derişimi (mg/L)

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g)

n : Karakteristik Freundlich izoterm katsayısı



Şekil 2.35. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik [40]

Şekil 2.35'te görüldüğü gibi, $\ln C_{eq}$ karşı, $\ln Q_{eq}$ grafiği çizildiğinde; doğrunun eğimi $1/n$ 'i verirken, y eksenini kestiği nokta ise $\ln K_F$ 'yi verir. K_F Freundlich adsorpsiyon sabitidir. Adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisi ve adsorpsiyon şiddetinin ifadesi olan $1/n$, 0-1 arasında değerler alır. Bu değer in sıfıra yaklaşması yüzeyin heterojenliğinin arttığını göstermektedir [78].

2.6.3. Dubinin-Raduskevich (D-R) İzotermi

D-R izoterm modeli, adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimin fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır.

D-R izotermi aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilir;

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{Eşitlik 2.4})$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (\text{Eşitlik 2.5})$$

Eşitliklerde;

Q_{eq} : Birim adsorbent tarafından adsorplanan analit miktarı (mg/g)

C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan analit derişimi (mol/L)

Q_m : Hipotetik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

β : D-R izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)

$\mathcal{E}$: Polanyi potansiyeli

R: Evrensel gaz sabiti (kJ/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

E: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

$\mathcal{E}^2$ 'nin $\ln Q_{eq}$ 'ya karşı grafiğı çizildiğinde; doğrunun eğimi β 'yı, y eksenini kestiğı nokta ise $\ln Q_m$ 'yi verir. β , adsorplanan analite bağılı bir sabittir. E ise Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (\text{Eşitlik 2.6})$$

E, ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eder ve adsorpsiyon olayındaki etkileşim türü hakkında yorum yapılmasını sağlar. E, 8-16 kJ/mol arasında yer alırsa adsorpsiyon kimyasal, 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon fiziksel etkileşim sonucunda gerçekleşmiştir [76, 77, 78].

2.7. Karakterizasyon Yöntemleri

2.7.1. Infrared Spektroskopisi

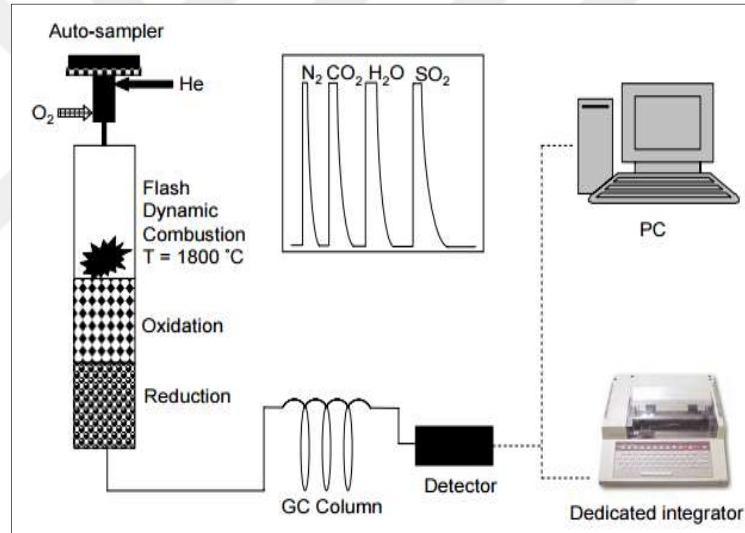
Infrared spektroskopisi ile bir moleküldeki farklı bağların titreşim frekansları ölçülerek fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilir. Uygulamalarda sıklıkla kullanılan bölge, $4000\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki orta IR bölgedir.

Günümüzde en çok Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmaktadır. FTIR'da organik bir moleküldeki fonksiyonel gruplar, bağların

durumu, bağlanma yerleri belirlenebildiği gibi yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı hakkında da bilgi edinilebilmektedir [79].

2.7.2. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazlarında temel prensip numunenin yüksek sıcaklıklarda yanması esasına dayanır. İlk aşamada 950 °C–1050 °C oksijen gazı ile yakılarak gaz haline gelen numuneler, He gibi inert bir gaz ile bir kromatografi kolonuna taşınır. Kolonda tutunan N₂, CO₂, H₂O ve SO₂ gazlarının miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu sinyal spektrumdaki eğri alanlarıyla orantılı olarak inorganik ve organik maddelerin yapısındaki karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementlerinin bileşim yüzdesini verir (Şekil 2.36) [80].



Şekil 2.36.Elementel analiz cihazı şematik görünümü [80]

2.7.3. BET analizi (N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi)

Yüzey alanı analizi, fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle, gözenekli toz veya katı numunelerdeki gözenek boyut ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Hesaplama işlemleri yapılırken Brunauer, Emmett ve Teller teorisi kullanıldığından bu teorelin ilk harfleri olan BET, analizi yapan cihazların yaygın bir diğer adı olmuştur.

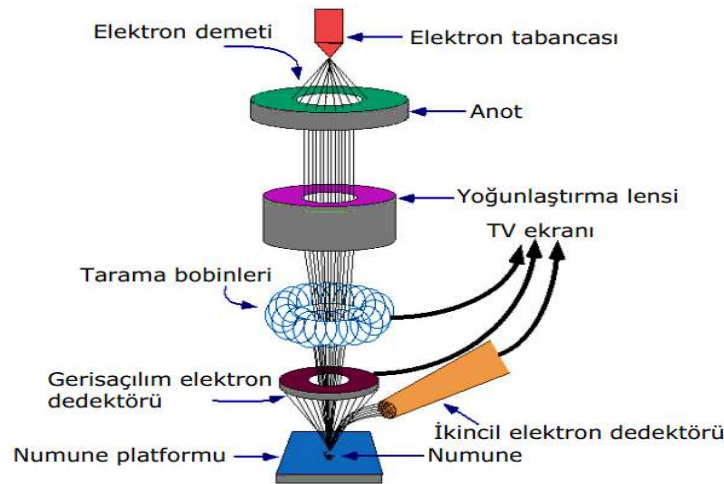
BET analizi genellikle 0-1 bar arası kısmi basınçta, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki azot gazının yardımıyla tek yada çok katmanlı adsorpsiyonlarda, adsorbentin spesifik yüzey

alanı, gözenek hacmi ve partikül boyutu ile ilgili BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ve DH (Dollimore-Heal) yöntemlerine dayanarak bilgi vermektedir.

Numune cihaza verilmeden önce neminin uçurulup kurutulması ve adsorplanmış gazların uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla örnek analiz öncesi belirli bir sıcaklıkta He gazı geçirilerek degaze edilir. Ardından numune tüpü sıvı azot içerisine daldırılır ve yüzeye azot adsorpsiyonu gerçekleşir. Tüpteki azot basıncı farkından numunelerin yüzey alanları hesaplanır [81].

2.7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X Işınları Spektrometresi (SEM-EDX)

SEM numunelerin morfolojik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu teknikte yüksek voltajda hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır ve bu elektron demeti ile yüzey taratılır. Elektron demetinin numune ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve karakteristik x-ışınları sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra sinyale sonra da görüntüye dönüştürülür (Şekil 2.37). Eğer numunenin iletkenliğinden kaynaklı olarak yeterli görüntü alınamıyor ise numune, altın ya da altın-palladyum karışımı ile kaplanarak iletken hale getirilir [82].



Şekil 2.37. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü [83]

SEM cihazlarına entegre edilen enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) ile bir numunenin kimyasal karakterizasyonu ve elementel analizi

gerçekleştirilmektedir. EDX analizi sonucu elde edilen spektrumlardaki piklerin altındaki alanlar, örnek içindeki elementlerin kütlece yüzdeleri ile orantılıdır.

2.7.5. NMR Spektroskopisi

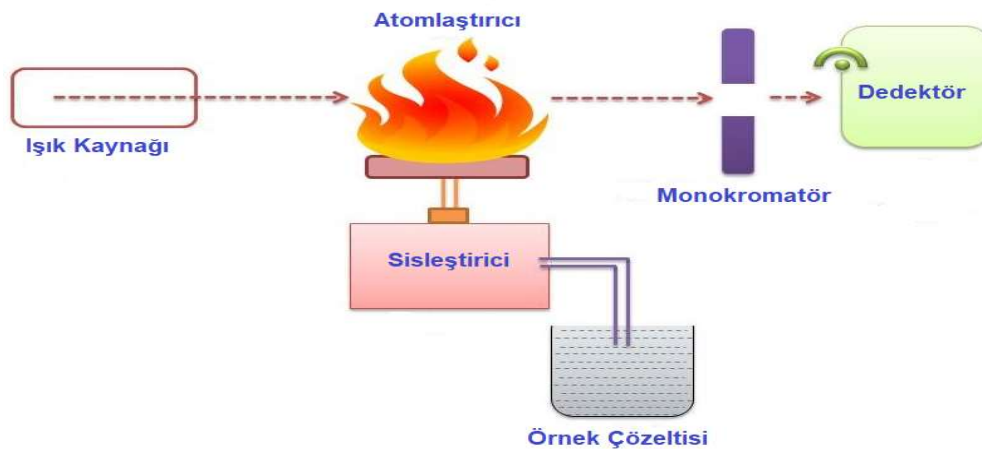
NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisinde yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin, radyo frekans alanındaki elektromanyetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. Bu yöntemle, bir molekülde hidrojen içeren grupların sayılarına ilave olarak, gruba komşu olan diğer gruplar da belirlenebilmektedir. NMR spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Özellikle saf haldeki moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır. Molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri tekrar kullanılabilir [84].

2.8. Metal İyonlarının Tayininde Kullanılan Teknikler

2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgesindeki ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması ve ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi temeline dayanır. Absorplanan ışığın şiddeti absorpsiyon yapan atomun derişimiyle orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri, ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektördür (Şekil 2.38) [85].



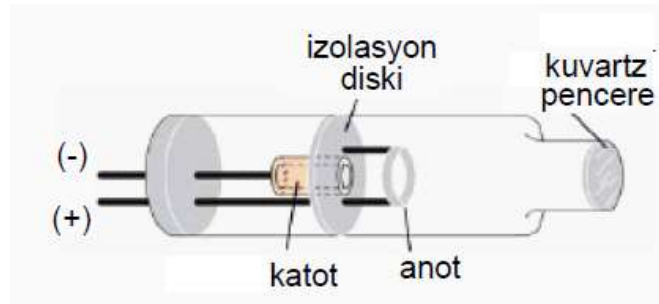
Şekil 2.38. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri [86]

2.8.1.1. Işık Kaynakları

Işık kaynakları örnekteki atomların absorplayebileceği dalgaboyunda ışın yayar. Absorpsiyon hat çizgilerinin dar olması spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltması bakımından önemlidir. Dolayısıyla atomik absorpsiyonda, sürekli ışık kaynağı kullanmak verimi son derece düşürür. Bunun yerine analit atomlarının absorplayacağı karakteristik dalgaboyunda ışık yayan oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır.

2.8.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambası, düşük basınçta bir asal gazın doldurulduğu silindir biçimindeki camdan yapılmış lambalardır (Şekil 2.39). Katot, emisyon hattını istediğimiz elemetten yapılır. Katot ve tungsten anot arasına 500 V civarında gerilim uygulandığı zaman, gaz iyonlaştırılır ve pozitif iyonlar katoda doğru hızlandırılır. İyonlaşma oluştuktan sonra, lamba düşük bir voltajda 2-30 mA'lık sabit akımda tutulur. Gaz fazında katottan metal atomlarını koparmak için, katyonlar yeterli bir enerji ile katoda çarparlar. Yüksek enerjili elektronlarla çarpışarak uyarılmış hale geçen gaz atomları foton yayar. Yayıdıkları bu ışımaya, analit atomlarının karakteristik dalga boyu değerindedir.

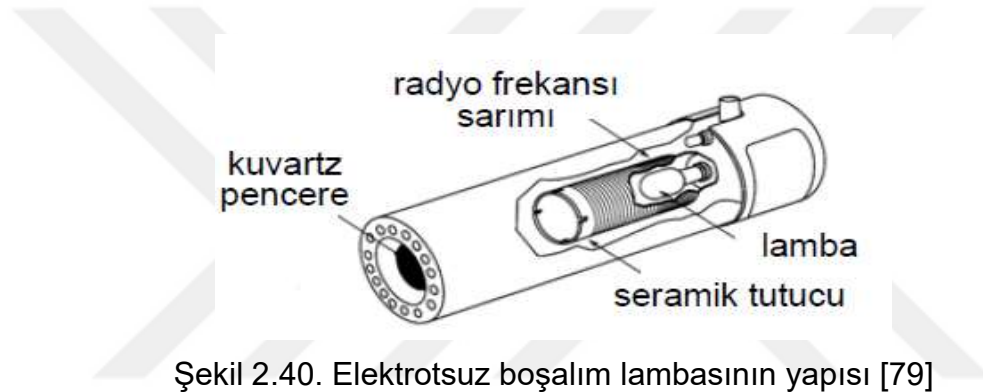


Şekil 2.39. Oyuk katot lambasının yapısı [87]

Oyuk katot lambaları hat spektrumu verir. Her elemente özgü oyuk katot lambalarının oluşu AAS için bir dezavantajdır. Bu sebeple birden fazla elementi ard arda tayin edebilmek için çok elementli oyuk katot lambaları tasarlanmıştır. Ancak bu tür lambalarda emisyon şiddetinin azalması analizlerde duyarlılığı olumsuz etkilemektedir.

2.8.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Bu lambalar As, Se, Sb gibi uçuculuğu yüksek, absorpsiyon ve emisyon yapabildiği dalga boyları düşük olan elementler için tasarlanmış olup atomik çizgi spektrumları yayarlar. Oyuk katot lambalarına göre bu lambalardan elde edilen ışık şiddeti yüzlerce kat daha fazladır. Kuvartz bir tüp içerisinde analizi yapılacak metal veya metalin tuzunu içerirler (Şekil 2.40). Bu lambalar elektrot içermediğinden lambanın içindeki argon gazının iyonlaşması için kuvvetli bir radyo frekans alanı gereklidir. Uygulanan alanın etkisiyle iyonlaşan argon gazı hızlanarak metal atomları ile çarpışır ve metal atomlarının uyarılmasına neden olur. Temel hale dönen metal atomları karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar [88].



Şekil 2.40. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı [79]

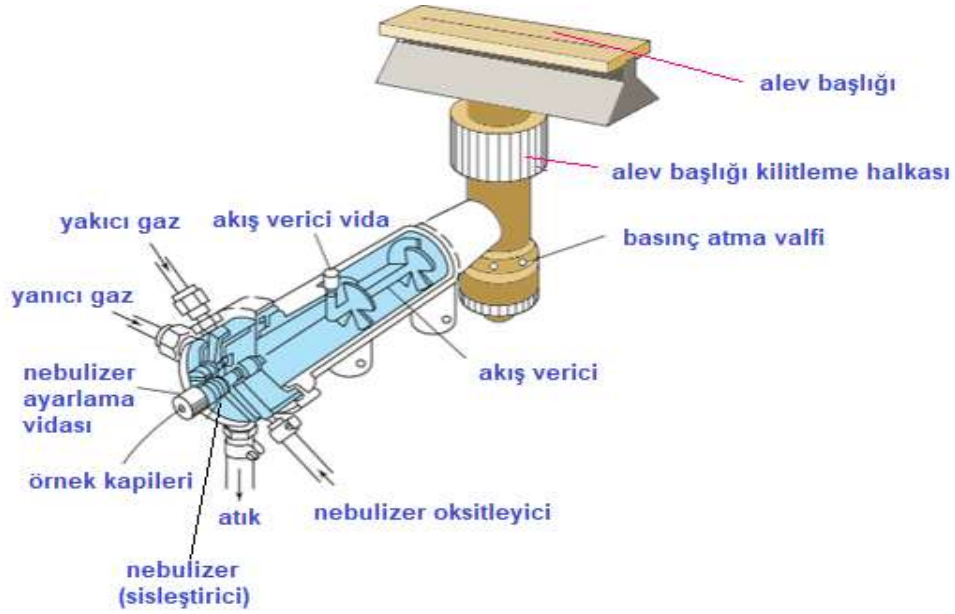
2.8.1.2. Atomlaştırmacılar

Analizi yapılacak olan elementin temel düzeyde gaz halinde atomlarını elde etmek amacıyla atomlaştırmacı ünitesi kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analit bir alev (alev atomlaştırmacı) ya da elektrik ile ısıtılmış bir fırın (elektrotermal atomlaştırmacı) içerisinde atomlaştırılır. Atomlaştırma basamağının etkinliği yöntemin duyarlılığı, kesinliği ve doğruluğunu belirlemede oldukça önemlidir.

2.8.1.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar

Birçok alevli spektrometrede Şekil 2.41'deki gibi, aleve gönderilmeden önce yanıcı gazın, yakıcı gazın (yüksetgenin) ve örneğin karıştırıldığı bir ön karıştırıcı alev başlığı kullanılır. Örnek çözeltisi örnek kapillerinin ucundan geçen yüksetgenin (genellikle hava) hızlı akışı ile pnömatik sisleştirmacı (nebulizer) içine çekilir. Kapilerden çıkan sıvı ince sis oluşturmak üzere parçalanır. Sprey halindeki

damlaların daha küçük taneciklere parçalandığı bir cam boncuğa doğru yönlendirilir. Küçük parçacıkların oluşumuna sisleşme (nebülizasyon) denir. Bir gaz içindeki sıvı (veya katının) taneciklerinin ince süspansiyonlarına aerosol denir. Sisleştirici, sıvı örnekten bir aerosol oluşturur. Bu aerosol yanıcı gazla karışır ve sonra ince damlacıklar ilerlerken büyük damlacıklar atık kısmından atılır. Aleve ulaşan aerosol başlangıçtaki örneğin yaklaşık sadece %5'idir. Aerosol bekte yakılarak atomlaşma gerçekleştirilir.



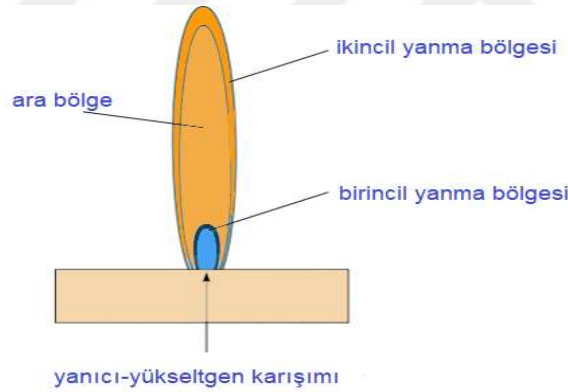
Şekil 2.41. Ön karıştırmalı alev başlığı [79]

En çok kullanılan yanıcı-yakıcı gaz karışımı 2100-2400 °C alev sıcaklığı sağlayan asetilen-havadır (Çizelge 2.1). Yüksek kaynama noktalı elementleri (refrakter elementler) atomlaştırmak için daha sıcak alev gerekli olduğundan, genellikle 2400-2600 °C'deki asetilen-diazot monoksit (nitröz oksit) karışımı kullanılır.

Çizelge 2.1. Alev türleri ve özellikleri

Yanıcı gazlar	Yakıcı gazlar	Sıcaklık (°C)	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Bir alev, birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesi olmak üzere üç bölgeden oluşmaktadır (Şekil 2.42). Yanıcı/yakıcı gaz oranı ve türüne göre bu bölgelerin bağıl büyüklükleri değişmektedir.

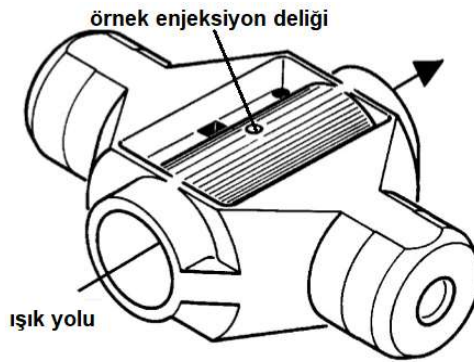


Şekil 2.42. Bir alevin bölgeleri [79]

Aleve giren damlalar buharlaşır; sonra kalan katı buharlaşır ve atomlarına bozunur. Alev içinde, analit atomları haricinde karbondioksit, karbonmonoksit, oksijen, hidrojen, karbon, azot ve azotmoksit gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Alev bağıl olarak yanıcı gaz bakımından zenginse, aşırı karbon, metal oksitleri ve hidroksitleri indirgeme eğilimindedir ve böylece duyarlık artar. En yüksek absorpsiyonun gözlemlendiği alevdeki yükseklik, ölçülecek elemente, yanıcı ve yakıcı gazın akış hızına bağlıdır [89].

2.8.1.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda, örneğın çoğunun aleve ulaşamaması veya tümünün atomlaştırılamaması gibi performansı düşüren bazı etkenler vardır. Elektrik ile ısıtılmış bir grafit fırın, bir alevden daha duyarlıdır ve daha az örnek gerektirir. 1-100 µL örnek, Şekil 2.43'teki fırının ortasındaki delikten fırın içine enjekte edilir. Oyuk katot lambasından gelen ışık grafit tüpün her bir ucundaki pencereler arasından geçer. Grafitin yanmasını önlemek için fırından argon gazı geçirilir ve önerilen en yüksek sıcaklık 7 s'den az bir süre içinde 2550 °C'dir.



Şekil 2.43. Grafit fırın [90]

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde, analit alev içinde yükselirken, optik yolda analitin kalma süresi 1 s'den azdır. Bir grafit fırın, optik yolda atomlaştırılmış örneğı birkaç saniye hapseder. Böylece daha büyük duyarlığa ulaşır. Bir fırın için 1 µL kadar küçük örnek hacimleri uygun iken, alevli analizler için gerekli en düşük çözelti hacmi 1-2 mL'dir.

Örneğı uygun şekilde atomlaştırmak için fırın üç veya daha fazla basamakta ısıtılır. Kurutma basamağı olarak bilinen ilk basamakta, çözücüyü uzaklaştırmak için fırın 20 s süre ile 125 °C'de tutulur. Organik yapının parçalanması için kurutmayı külleme basamağı izler. Üçüncü basamakta ise sıcaklık, analizi yapılacak elementin maksimum düzeyde atomlaştırılabileceğı sıcaklığa kadar artırılır (2000-2400 °C). Atomlaşmadan sonra kalan kalıntıları temizlemek için fırın 3 s süreyle 2500 °C'de ısıtılır [89].

2.8.1.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri

As, Sb, Sn, Se, Bi, Pb gibi kolay buharlaşabilen elementlerin analizi için geliştirilen Hidrür yönteminde gözlenebilme sınırı oldukça düşüktür. Asidik örnek çözeltisine sodyum bor hidrür (NaBH_4) ilave edilerek hidrürler oluşturulur. Ardından bir inert gaz yardımıyla absorpsiyon hücresine taşınan hidrür ısı etkisiyle ayrıştırılarak analizi yapılan elementin atomlarına dönüştürülür.

Cıvanın, düşük sıcaklıkta yeterli buhar basıncına sahip tek metalik element olması nedeniyle, soğuk buhar tekniği sadece cıva tayininde kullanılmaktadır. Gözlenebilme sınırı ppb düzeyindedir. Bu yöntemde cıva önce bir karışımla etkileştirilerek Hg^{2+} 'ye yükseltgenir. Sonra SnCl_2 ile metalik cıvaya indirgenir. Elementel cıva, bir inert gaz yardımıyla özel bir kuvarz hücreye taşınır.

2.8.1.3. Dedektörler

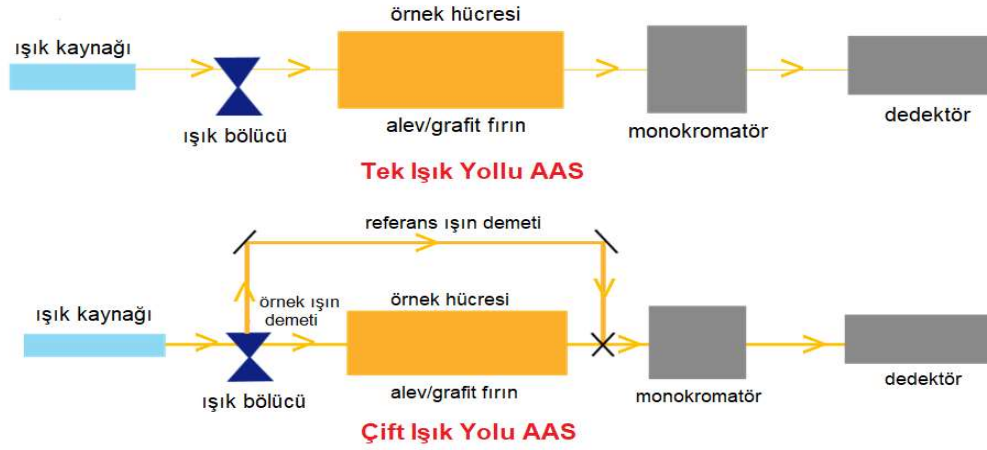
Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için en çok kullanılan dedektörler fotoçoğaltıcı tüp dedektörlerdir.

Bu dedektörlerde, foto duyarlı yüzeyden yayılan elektronlar, dinot adı verilen, foto duyarlı yayıcıya göre daha pozitif olan ikinci bir yüzeye çarparlar. Elektronlar hızlandırılır ve başlangıçtaki kinetik enerjilerinden daha fazla enerjiyle dinota çarparlar. Enerjili her bir elektron dinottan birden fazla elektron koparır. Bu yeni elektronlar, birinci dinottan daha pozitif olan ikinci bir dinota doğru hızlanır. İkinci dinota çarparken, daha fazla sayıda elektron koparır ve üçüncü bir dinota doğru hızlanır. Bu süreç birkaç kez tekrarlanır ve sonunda, ilk yüzeye çarpan her bir foton için 10^6 'dan daha fazla elektron toplanır. Bu şekilde aşırı derecede düşük ışık şiddetleri ölçülebilir ve elektrik sinyallerine dönüştürülür [89].

2.8.1.4. Monokromatörler

Monokromatörler ışığı dalga boyu bileşenlerine ayırır ve örnek veya dedektörden geçecek dar bir dalga boyu bandını seçer. Seçtiği dalgaboyundaki ışık örneğe gönderilir.

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan spektrofotometrelerin şematik görünümü Şekil 2.44'te verilmiştir.



Şekil 2.44. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri [91]

2.8.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

2.8.1.5.1. Spektral Engellemeler

Spektral engellemeler analit sinyallerinin, alev veya grafit fırından ileri gelen sinyaller (katı partiküllerin ışığı saçması) veya örnekteki moleküller veya diğer elementlerden kaynaklanan sinyaller (aynı dalga boyunda absorpsiyon ya da emisyon) ile örtüşmesi sonucu ortaya çıkar. Böyle bir durumda dedektöre gelen ışının şiddeti azalırsa absorbans değeri artarak derişimde pozitif hata meydana gelir. Aksine dedektör tarafından algılanan ışının şiddeti artıyorsa derişimde negatif hata oluşur. Bu tür engellemeleri giderebilmek için yanıcı - yakıcı gaz karışımları değiştirilebilir veya bir tanık çözelti kullanılabilir. Girişimin kaynağının bilinmesi durumunda, girişim yapan maddenin fazlası örnek ve standartlara eklenebilir (radyasyon tamponu). Örnekteki farklı elementlerin hatları arasındaki örtüşmeyle ilgili en iyi çözüm ise analizle ilgili başka dalga boyunun seçilmesidir. Yüksek ayırma güçlü spektrometreler birbirine çok yakın hattın ayrılmasıyla diğer elementlerden gelen girişimi giderir.

2.8.1.5.2. Kimyasal Engellemeler

Kimyasal engellemeler atomlaştırıcıda oluşan kimyasal reaksiyonların sonucunda meydana gelir. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin kararlı oksitleri oluşabilir. Bunun sonucunda atom derişimi azalarak absorbans değeri beklenenden daha düşük elde edilir. Oksit oluşumu, alevdeki yakıcı gaz türü değiştirilerek önlenir. Alevdeki oksijen derişimini azaltmak amacıyla hava-

asetilen alevi yerine nitroz oksit-asetilen alevi kullanılabilir. Serbestleştirici reaktifler ise örneğe eklenen kimyasal maddelerdir ve kimyasal girişimi azaltmanın bir başka yoludur. Serbestleştirici reaktifler, kimyasal engellemeye sebep olan türlerden birisi ile tercihli olarak tepkimeye girer ve analit atomlarının serbest kalmasına yardımcı olur.

2.8.1.5.3. İyonlaşma Engellemeleri

İyonlaşma girişimi bağıl olarak düşük sıcaklıkta alkali metallerin analizinde ve yüksek sıcaklıklarda diğer elementlerin analizinde problem olabilir. Bu gibi bir durumda elementler iyonlaşarak temel düzeydeki toplam atom sayısı azalır. İyonlar nötral atomlardan farklı enerji düzeylerine sahip olduklarından beklenen atom sinyali azalarak negatif hata ortaya çıkar.

Bu girişim iki şekilde önlenabilir. Atomlaşma için daha düşük sıcaklıktaki alev tercih edilebilir. Örneğin, alkali metallerin analizinde hava/asetilen alevi yerine hava/propan alevi kullanılırsa iyonlaşma olmadan atomlaştırma mümkün olabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi birçok elementin atomlaşma verimini azaltacağı için kesin çözüm değildir.

İyonlaşma girişiminin giderilebileceği bir başka yol ise, analitin iyonlaşma derecesini azaltan bir iyonlaşma baskılayıcısı kullanmaktır. Bu yöntemde standart ve örnek çözeltilere iyonlaşma enerjisi düşük bir başka element eklenerek analit atomlarının iyonlaşma dengesinin sola kayması sağlanır.

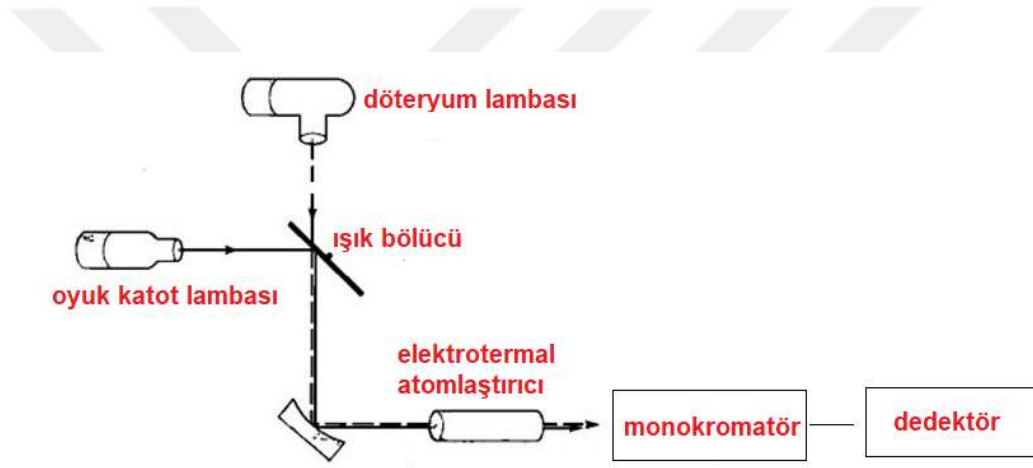
2.8.1.5.4. Zemin Engellemeleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması ve atomik buhardaki küçük partiküllerin ışığı saçması ile analizde ciddi sorunlarla karşılaşılabilir. Bu etki ile absorbans değerlerinde görülen gerçek olmayan sapmalar yanlış analizlere yol açarlar.

Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde, toplam absorbans değeri ölçülüp (analit absorbansı+zemin absorbansı) girişimden doğan absorbans bundan çıkarılarak analit absorbansı bulunur. Zemin etkilerinin giderilmesi için çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanılması ile zemin düzeltmesi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemi olmak üzere dört farklı yöntem kullanılır.

Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. İlk ölçüm analitin karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analitin absorbansı ile zemin engellemesine neden olan türlerin absorbansının toplamıdır. İkinci ölçüm, analitin absorplama yapmadığı ve ilk dalga boyuna yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu ölçümden elde edilen absorbans ise yalnız zemin absorbansına aittir ve ilki ile aralarındaki fark gerçek absorbans değerini verir.

Sürekli ışık kaynağı ile zemin düzeltmede, spektrofotometrede oyuk katot lambasından başka geniş dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı kullanılır (döteryum/halojen) (Şekil 2.45).



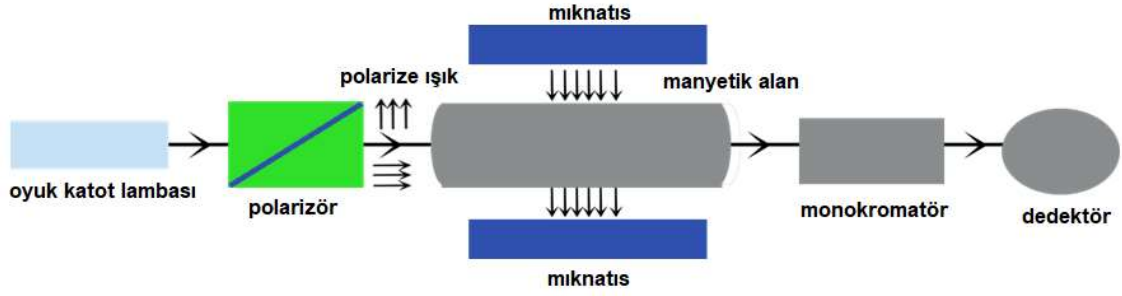
Şekil 2.45. Sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi [79]

D₂ lambanın geniş emisyonu ve oyuk katot lambasının emisyonu sırayla atomlaştırıcı içinden geçirilir. Oyuk katot lambasının ışını analit ve zemin tarafından absorplanırken, D₂ lambasından gelen ışınlar sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. İki absorbans değeri arasındaki fark analitin absorbansıdır.

Zeeman etkisi, manyetik alan varlığında atomun elektronik enerji düzeylerinin yarılması ilkesine dayanır. Zemin girişimlerinin önlenmesi amacıyla, Zeeman etkisinin kullanılmasında manyetik alan atomlaştırıcıya uygulanır (Şekil 2.46).

Bu teknikte, analit atomlarının π ve σ bileşenleri polarize ışıkla etkileştiği zaman farklı davranmaktadır. Analitin ve zemin engellemesine neden olan moleküllerin

absorpsiyonu, manyetik ve polarlanma özellikleri farklı olduğu için birbirinden ayrılabilir.



Şekil 2.46. Zeeman etkisi [92]

Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi, oyuk katot lambasını sırasıyla düşük ve yüksek akımda çalıştırılması temeline dayanır. Düşük akımda elde edilen kaynak ışını ile toplam absorbans ölçülür. Yüksek akım pulsunda lambanın emisyon çizgisi genişler ve bu çizginin merkezi, oyuk katot lambası içindeki atom buharı tarafından absorplanarak lambanın emisyon şiddetinin azalmasına sebep olur (öz absorpsiyon). Bu durumda ölçülen absorbans değeri ise zemin absorpsiyonuna aittir. Absorbanslar arasındaki farktan analit absorbansı hesaplanır [84].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

Çalışmada silika destek olarak partikül boyutu 0.063-0.200 mm, gözenek çapı 60 Å olan silika jel 60 G (Merck) kullanılmıştır. Silika jelin aktivasyonu için derişik HCl (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Silika partiküllere ligandın bağlanabilmesi için ilk basamak olarak amin grubu taşıması amacıyla 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ligandın sentezinde 2-amino-4-klorobenzentiyol (ABT) (Aldrich) ve salisilaldehit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Silika partiküllere fonksiyonel grupların bağlanmasında çözücü olarak etanol (Merck), toluen (Sigma-Aldrich), dimetil formamid (DMF) (Sigma-Aldrich) ve ksilen (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Fonksiyonel grup bağlanmış partikülleri yıkama işleminde etanol (Merck) ve deiyonize su kullanılmıştır. Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) stok çözeltileri (1000 mg/L) sırasıyla Pb(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich), Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck), Cd(NO₃)₂.4H₂O (Merck), Co(NO₃)₂.6H₂O (Riedel-de Haën) ve Ni(NO₃)₂.6H₂O (BDH) tuzlarının hesaplanan miktarlarının deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Standart çözeltiler stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle günlük hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ının ayarlanmasında seyreltik HCl (Merck) ve NaOH (Merck) çözeltileri, desorpsiyon işlemlerinde HCl ve EDTA disodyum tuzu (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O) (Merck) kullanılmıştır. Sentetik atık su örneği NaCl (Fluka), KCl (Sigma-Aldrich), CaCl₂ (Merck), NaHCO₃ (Merck) ve MgSO₄.7H₂O (Merck) tuzlarının deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Ligandın ve adsorbentin FTIR spektrumları (Thermo Scientific Nicolet İS5 model) ATR modunda alınmıştır. NMR spektrumları Bruker 400 AV (400 MHz) marka cihazda CHCl₃-d₁ çözücüleri kullanılarak alınmıştır. Adsorbentin yüzey morfolojisi için Carl Zeiss EVO 50 EP model SEM, EDX ölçümlerinde Bruker marka Axs X Flash 3001 SDD model (Silicon Drift Detector) cihaz kullanılmıştır. Yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımını belirlemek için Micromeritics marka (Tristar II) BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ligandın ve silika partiküllerin elementel içeriği Leco Truspec Micro Elemental analiz cihazı ile belirlenmiştir. Ligandın kütlesi Shimadzu GC-MS QP2010 cihazı ile tayin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan deiyonize su, Thermo Scientific Barnstead Smart 2 Pure

model deiyonize su cihazından temin edilmiştir. Ligandın sentezlenmesi, silika partiküllere ligandın bağlanması ve çözeltilerin karıştırılmasında, WiseStir ve İKA KS 260 model manyetik karıştırıcı, Fisons marka vorteks, GFL 1083 model çalkalayıcı ve Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında ise Thermo Scientific Orion Star A211 model pH metre kullanılmıştır.

Çözeltilerde adsorpsiyon işlemi sonrası geriye kalan metal iyonlarının derişimlerinin belirlenmesinde Perkin-Elmer AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) (ABD) kullanılmıştır. Ölçümler hava-asetilen alevinde ve döteryum zemin düzeltme yöntemi kullanılarak alınmıştır. Çizelge 3.1'de Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının analizinde uygulanan AAS ölçüm parametreleri verilmiştir. Alevli AAS'de yapılan deneylerde hazırlanan standart çözeltilere ait kalibrasyon grafikleri Ek-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AAS analiz parametreleri

Element	Işık Kaynağı	Dalga Boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hava/Asetilen Akış Hızı (L/dk)
Pb	OKL*	283.3	10	0.7	17/2
Cu	OKL*	324.8	35	0.7	17/2
Cd	OKL*	228.8	4	0.7	17/2
Co	OKL*	240.7	30	0.2	17/2
Ni	OKL*	232.0	30	0.2	17/2

*OKL: Oyuk Katot Lambası

3.3. Deneyin Yapılışı

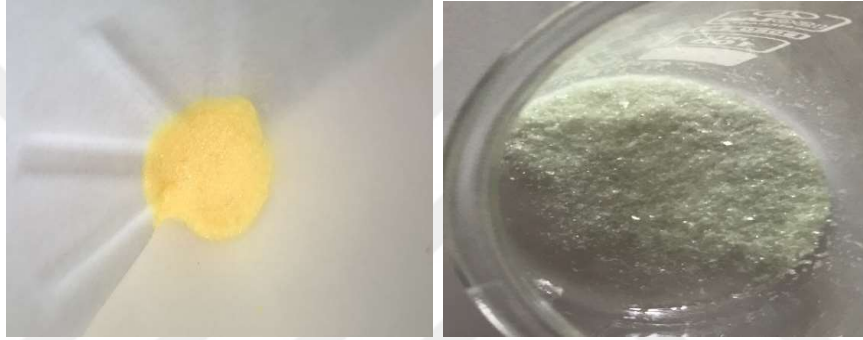
3.3.1. Silika Partiküllerin Aktive Edilmesi

Silika partiküllerin (silika jel 60 G) yüzeyine adsorplanmış metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla ve ligandın bağlanabilmesi için aktive edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 2.5 g silika üzerine 6.0 M HCl ilave edilerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından partiküller süzülerek asit uzaklaşmaya kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine süzütünün pH'ı 5.5 oluncaya kadar devam edilmiştir. Yıkanan partiküller 160 °C'de 8 saat kurutulmuştur.

3.3.2. Ligandın (HPBT) Sentezi

Literatürde ligand senteziyle ilgili yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve ABT'nin salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna dayanan benzotiyazol türevi sentezlenmiştir.

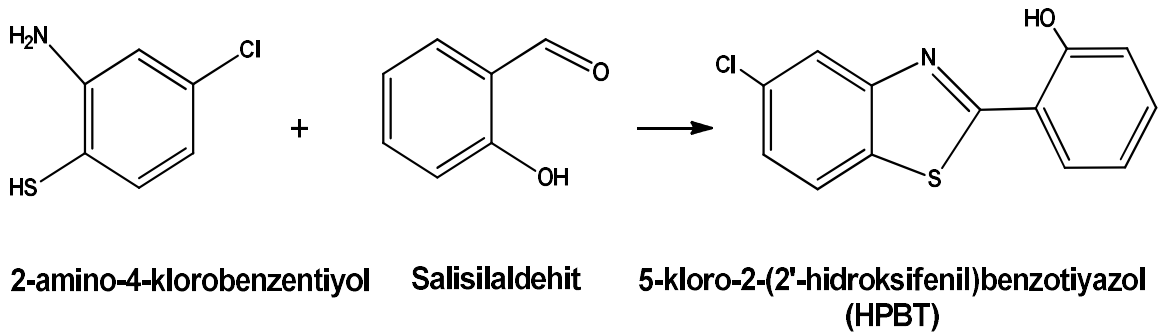
Ligandın sentezi için 0.01 mol ABT 50 mL etanolde çözülerek üzerine 25 mL etanolde çözünmüş 0.01 mol salisilaldehit damla damla ilave edilmiştir [59]. Eklemenin sonunda elde edilen berrak sarı çözelti 4 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 4 saatin sonunda elde edilen sarı çökelek mavi bant süzgeç kâğıdıyla süzülerek etanolle yıkanmıştır.



Şekil 3.1. Saflaştırma öncesi ve sonrası ligand

Yıkanan çökelek süzildükten sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve etanolde yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Bu işlem sonunda elde edilen parlak sarı kristaller tekrar süzülerek kurutulmuştur ve Si-APTMES partiküllere immobilize edilmek için kullanılmıştır (Şekil 3.1).

Sentezlenen molekülün yapısı ve reaksiyon mekanizması Şekil 3.2'de verilmiştir.

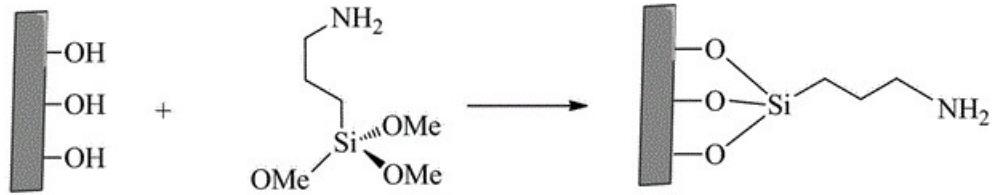


Şekil 3.2. Ligandın sentezi

Bu yapıda bulunan oksijen, kükürt ve azot atomları üzerindeki serbest elektron çiftleri, metal iyonları için koordinasyon merkezidir ve metal iyonlarının molekül yapısındaki bu atomlar üzerinden etkileşmesi hedeflenmiştir.

3.3.3. Silika Partiküllere 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) Bağlanması

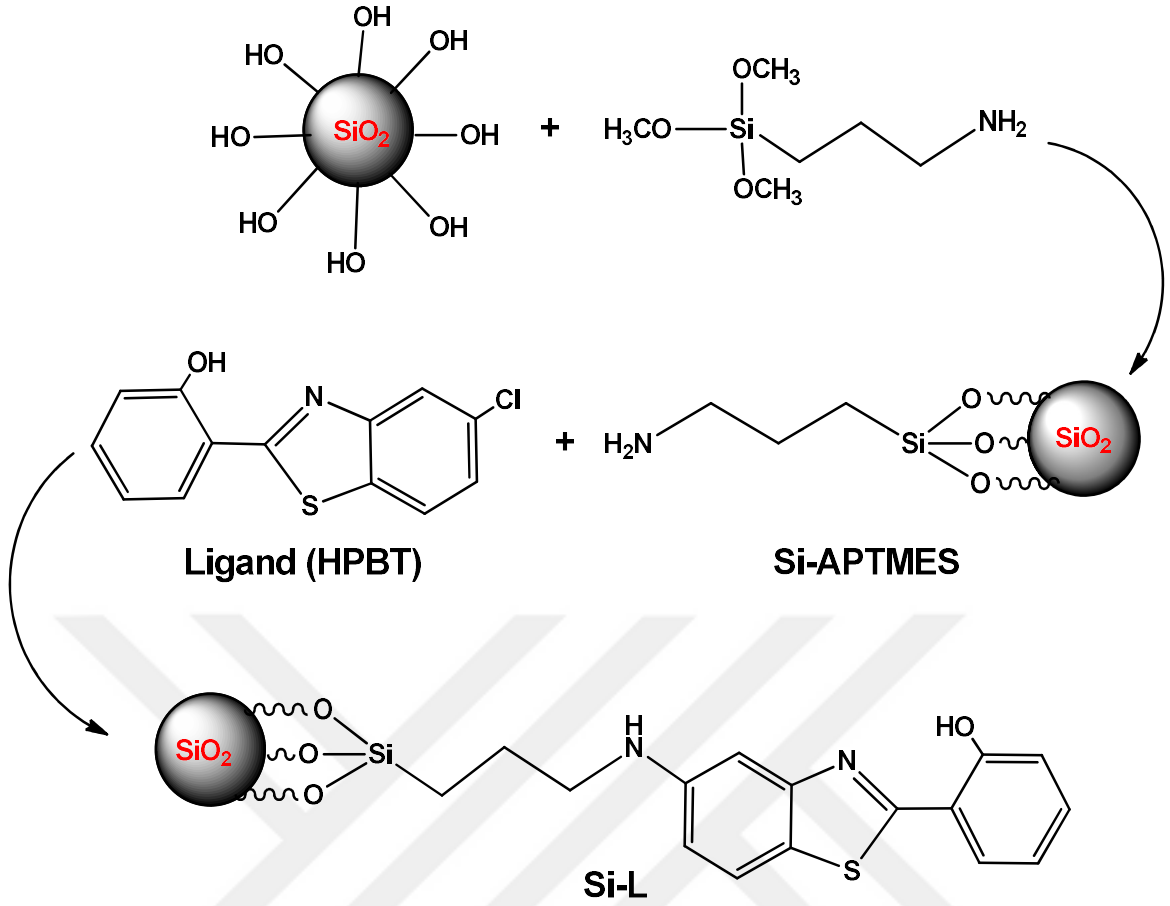
Aktive edilen silika partiküllere, sentezlenen ligandın bağlanabilmesi için ilk basamak olarak aktif silika partiküllere 3-aminopropil-trimetoksisilanın (APTMS) bağlanması hedeflenmiştir. Bu reaksiyon için 1.0 g aktive edilmiş silika partikül üzerine 15 mL toluen ilave edilmiş ve bu süspansiyon ultrasonik banyoda 15 dakika etkileştirildikten sonra üzerine 5.0 mL toluende çözülmüş APTMS (4.0 mL) ilave edilmiştir ve 90 °C'de 12 saat karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda partiküller santrifüjlenip sırasıyla etanol ve deiyonize su ile üçer kez yıkanmıştır [49]. Yıkanan partiküller 50 °C'de 12 saat kurutulmuş ve Si-APTMS olarak adlandırılmıştır. Aktive edilen silika partiküller ile APTMS reaksiyonuna ait şematik gösterim Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Silika partiküllere APTMS bağlanması

3.3.4. Si-APTMS Partiküllere Ligand İmmobilizasyonu (Si-L)

Si-APTMS partiküllere ligand immobilizasyonu için, 0.15 g ligand 30 mL dimetil formamid (DMF) ve ksilen karışımında çözülmüş ve 0.5 g Si-APTMS üzerine ilave edilmiştir. Süspansiyon 72 saat Argon atmosferinde ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda süspansiyon santrifüjlenerek partiküller çözücüden ayrılmış ve elde edilen çökelek sırasıyla DMF, etanol, deiyonize su ile üçer kez yıkanmıştır. Si-APTMS ve ligand arasındaki reaksiyon Şekil 3.4'te şematize edilmiştir. Elde edilen partiküller Si-L olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.4. Si-L partiküllerin eldesine ait reaksiyon basamaklarının şematik gösterimi

3.3.5. Si-L Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında, sanayide birçok alanda kullanılan ve sulara karışarak kirliliğe neden olan Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorplanması sonucu sulardan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla yaklaşık 0.020 g Si-L partiküllerin üzerine 2-250 mg/L ve 20 mL metal iyon çözeltileri eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemin sonunda çözelti kısmı partiküllerden ayrılmış ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan metal iyon derişimleri AAS'de ölçülmüştür. Tanık çözeltilerinin hazırlanması için Si-L partiküllere 20 mL deiyonize su eklenmiş ve benzer deney koşulları uygulanmıştır.

Partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 3.1'deki gibi hesaplanır.

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}$$

(Eşitlik 3.1)

Eşitlikte;

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg metal iyon/g partikül)

C₀: Metal iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi (L)

m: Si-L partikül miktarını (g) ifade eder.

Partiküllere adsorplanan metal iyonlarının yüzdesi adsorpsiyon yüzdesi veya uzaklaştırma yüzdesi olarak aşağıda verilen eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

Burada;

C₀: Metal iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının derişimidir (mg/L).

Desorpsiyon işlemi sonucunda geri kazanımı belirlemek amacıyla Eşitlik 3.3 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{C_d}{C_0 - C} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Burada;

C₀: Metal iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)

C: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının derişimi (mg/L)

C_d: Desorpsiyon sonrasında ölçülen metal iyonlarının derişimini (mg/L) ifade eder.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

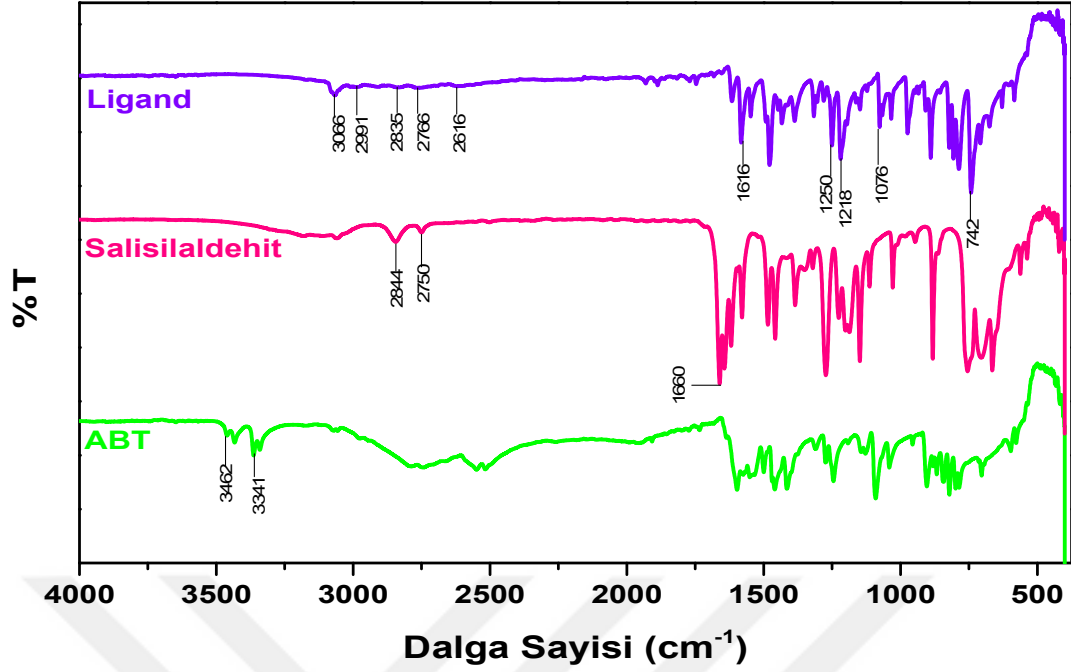
4.1. Ligandın Karakterizasyonu

Sentezlenen ligandın teorik olarak molekül formülü $C_{13}H_8ClNOS$, molekül ağırlığı 261.72 g/mol'dür. Yapılan deneysel çalışmalardan molekül ağırlığının 261 g/mol, erime noktasının 199.8 °C olduğu, DMF ve DMSO'da tamamen, EtOH, MeOH ve $CHCl_3$ 'da ise kısmen çözündüğü bulunmuştur. Ürün %68 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen ligandın karakterizasyonu için FT-IR, H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

4.1.1. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen ligandın, salisilaldehitin ve 2-amino-4-klorobenzenitiyolün (ABT) sırasıyla ATR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Liganda ait spektrum incelendiğinde, 1616 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=N gerilme titreşimini, 1250 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilme titreşimini vermektedir. Aynı spektrumda C-S gerilme titreşimi 1076 cm^{-1} 'de ve C-N gerilme titreşimi 1218 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2991 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} ve 742 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırasıyla aromatik C-H gerilme, düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimlerini ifade etmektedir. Ligandın spektrumunda O-H gerilme titreşimi 2800-3100 cm^{-1} arasında gözlenmektedir. Genelde O-H gerilme titreşimi 3400-3250 cm^{-1} civarında çıkması beklenir, ancak O-H gerilme titreşiminin daha düşük dalga sayısında çıkmış olması yapıda intramoleküler hidrojen bağının (O-H---N-) bulunmasıyla açıklanabilir [58]. Ayrıca ABT spektrumunda 3341 ve 3462 cm^{-1} 'deki N-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, salisilaldehit spektrumunda 1660 cm^{-1} 'de gözlenen C=O piki ve 2750-2844 cm^{-1} 'de gözlenen (O=C-H) gerilme titreşimleri ligandın spektrumunda görülmemektedir. Bileşiklerin fonksiyonel gruplarına ait genişletilmiş spektrumları Ek-2'de verilmiştir.



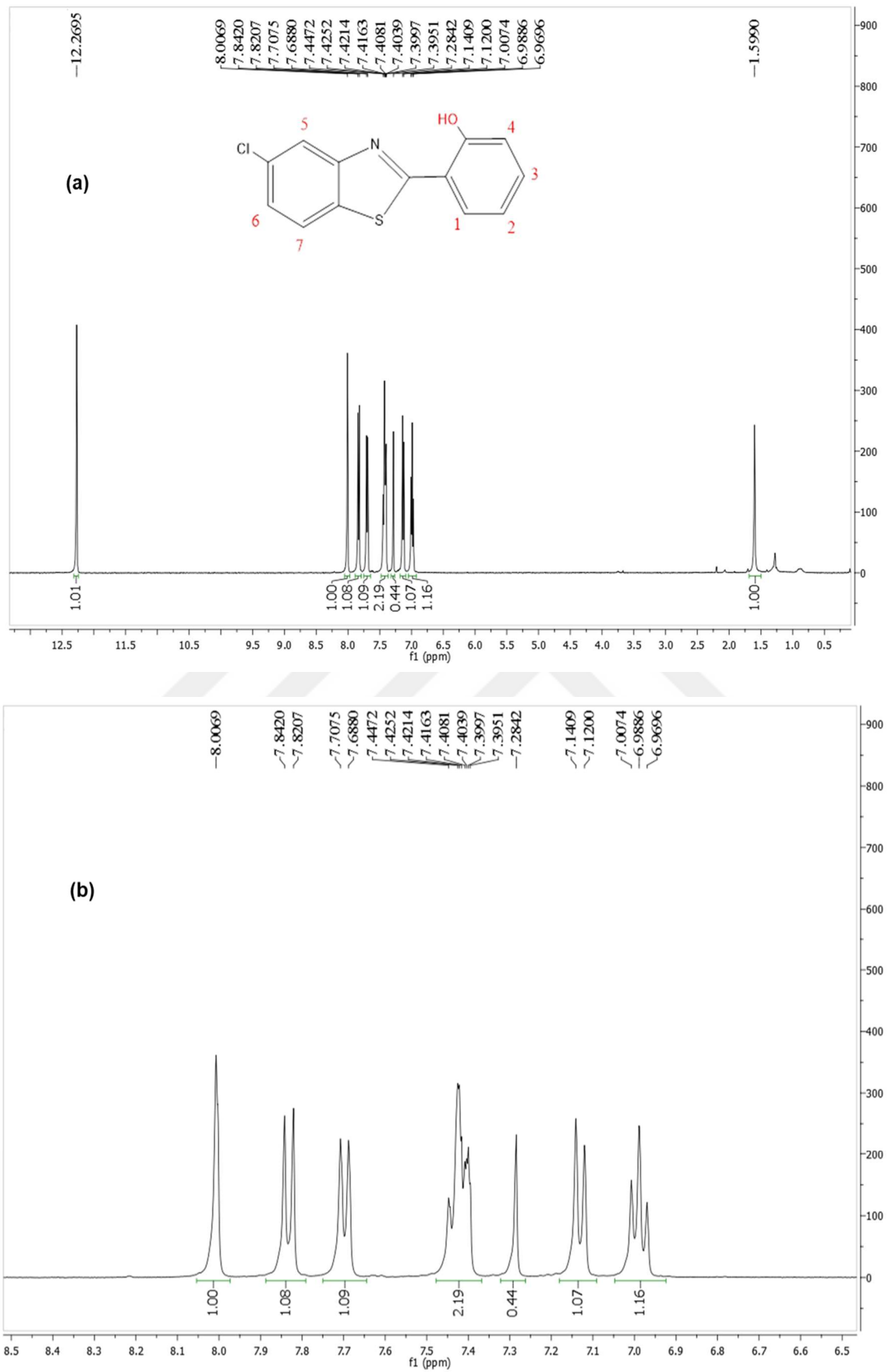
Şekil 4.1. Ligand, salisilaldehit ve ABT'nin FT-IR spektrumları

4.1.2. ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR analizi için ligand CHCl₃-d₁'de çözülmüştür. Şekil 4.2 (a)'da verilen spektrum incelendiğinde δ : 12.27 ppm'de görülen singlet pik (-OH) protonuna aittir. δ : 8.01-6.96 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya bağlı (Ar-H) 7 protona ait olup, singlet, dublet, dubletin dubleti ve triplet pikler olarak görülmektedir. δ : 7.28 ppm'de görülen singlet pik ise çözücü protonunu ifade etmektedir. Bu bölgede çıkan piklerin detaylı görünümü Şekil 4.2 (b)'de verilmiştir.

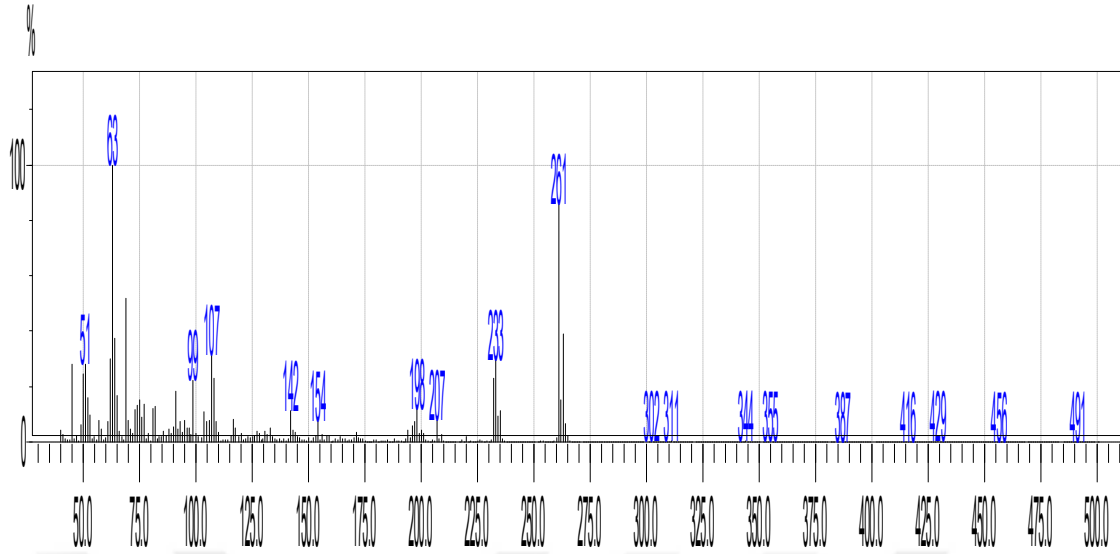
(Şekil 4.2 (b), δ : 6.98 (t-1H) (2 nolu proton); δ : 7.13 (d, 1H) (1 nolu proton); δ : 7.41 (dd, 2H) (3 ve 4 nolu protonlar); δ : 7.69 (d, 1H) (7 nolu proton); δ : 7.83 (d, 1H) (6 nolu proton) δ : 8.01 (s, 1H) (5 nolu proton)).

¹³C-NMR ve birbiriyle eşleşen protonları gösteren Cosy-NMR spektrumları ise Ek-3'te görülmektedir.



Şekil 4.2. Ligandın ^1H -NMR spektrumu

4.1.3. Kütle Spektrumu



Şekil 4.3. Liganda ait kütle spektrumu

Ligandın GS-MS spektrumundan kütlelerinin 261 g/mol olduğu bulunmuştur. Şekil 4.3 'te verilen spektrumun yorumu ile analize ait kromatogram ve koşulları Ek-4'te verilmiştir.

4.1.4. Elementel Analiz

Ligandın molekül formülü $C_{13}H_8ClNOS$ olup, teorik olarak hesaplanan ve elementel analiz sonucu bulunan %N, %C, %H ve %S değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elementel analiz sonucunda bulunan değerlerin teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Liganda ait elementel analiz sonuçları

% Element	Hesaplanan (%)	Bulunan (%)
N	5.352	5.192
C	59.66	59.63
H	3.081	5.438
S	12.25	14.59
Cl	13.55	-
O	6.113	-

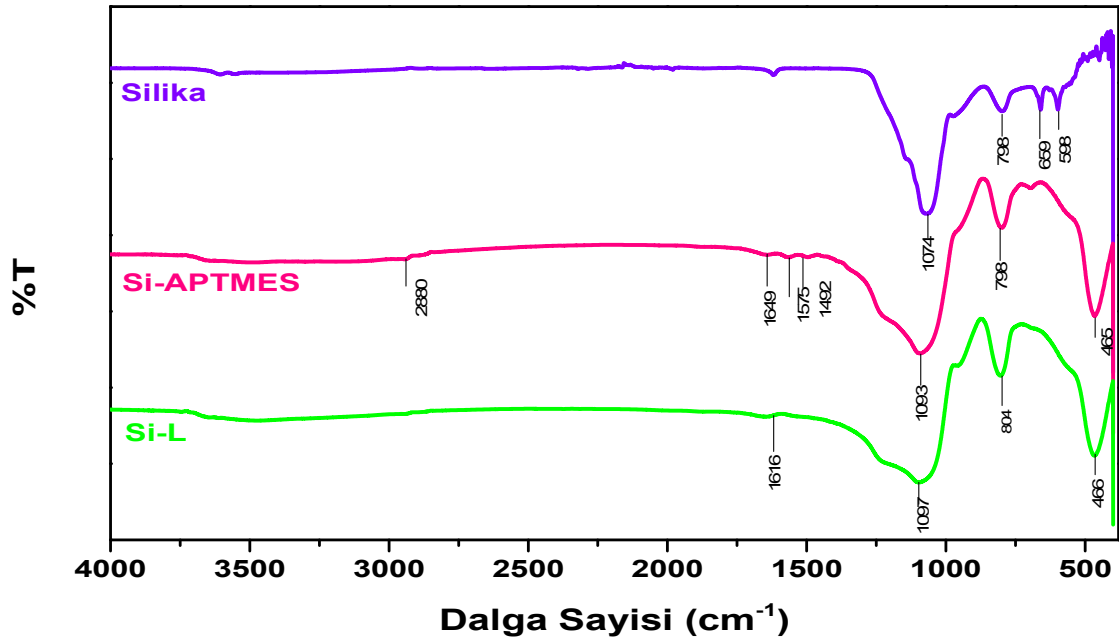
4.2. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu (Si-APTMES ve Si-L)

4.2.1. FT-IR Spektrumları (Si-APTMES ve Si-L)

Silika partiküllere APTMES ve ligandın bağlanmasından sonra elde edilen partiküllere ait spektrumlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Silika, Si-APTMES ve Si-L spektrumlarının her üçünde de 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki şiddetli bantlar silika ağ yapısındaki Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimini, 800 cm^{-1} civarında gözlenen bant Si-O-Si simetrik gerilme titreşimini, 465 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise Si-O-Si eğilme titreşimini vermektedir.

Primer aminler için N-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 3400-3500 cm^{-1} 'de (zayıf) gözlenir, ancak Si-APTMES spektrumunda bu pikler silika ağ yapısı içinde kaldığından gözlenememektedir. Aynı spektrumda 1575 cm^{-1} ve 1649 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pikler N-H eğilme titreşimlerine aittir. 2880 cm^{-1} ve 1492 cm^{-1} 'de ise sırasıyla alifatik C-H gerilme ve eğilme titreşimleri yer almaktadır.

Si-L spektrumunda ise liganda ait C=N gerilme titreşimi 1616 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 2991 cm^{-1} 'de görülmekte olup (Ek-2, Şekil 13), zayıf pik veren C-S ve C-O gerilme titreşimleri silika ağ yapısındaki şiddetli Si-O-Si gerilme titreşimi nedeniyle gözlenememektedir [93].



Şekil 4.4. Silika, Si-APTMES ve Si-L'nin FT-IR spektrumları

4.2.2. Elementel Analiz (Si-APTMS ve Si-L)

Aktif silika, Si-APTMS ve Si-L'deki azot, karbon, hidrojen ve kükürt yüzdeleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Si-APTMS'e ait elementel analiz sonuçlarında, azot ve karbon atomlarının varlığı silikanın APTMS ile fonksiyonlandığını göstermektedir. Analiz sonuçlarından yapıda 1.1 mmol azot atomu bulunduğu hesaplanmıştır. Si-APTMS yapısında tek azot atomu bulunduğundan, partiküllerin gramı başına 1.1 mmol APTMS bağlandığı yorumu yapılabilir.

Si-APTMS'te bulunan azot ve karbon yüzdelerinin Si-L'de artış göstermesi ve sonuçlara kükürt yüzdesinin dâhil olması, Si-APTMS yapısına ligandın bağlandığını göstermektedir. Bu değerlere göre, partiküllerin gramı başına 0.06 mmol kükürt atomu bulunmaktadır. Yapıda tek kükürt atomu bulunduğu için bu değer Si-APTMS yapısına bağlanan ligand miktarını vermektedir.

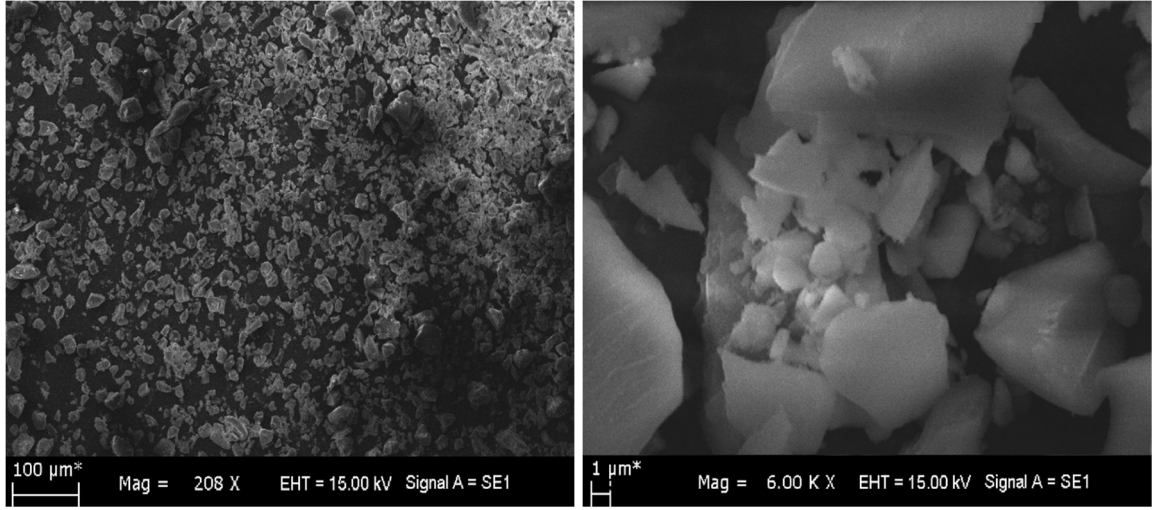
Çizelge 4.2. Aktif Silika, Si-APTMS ve Si-L'ye ait elementel analiz sonuçları

Örnek	%N	%C	%H	%S
Aktif Silika	0.0821	0.247	1.75	-
Si-APTMS	1.55	3.41	2.79	-
Si-L	1.82	3.93	2.44	0.185

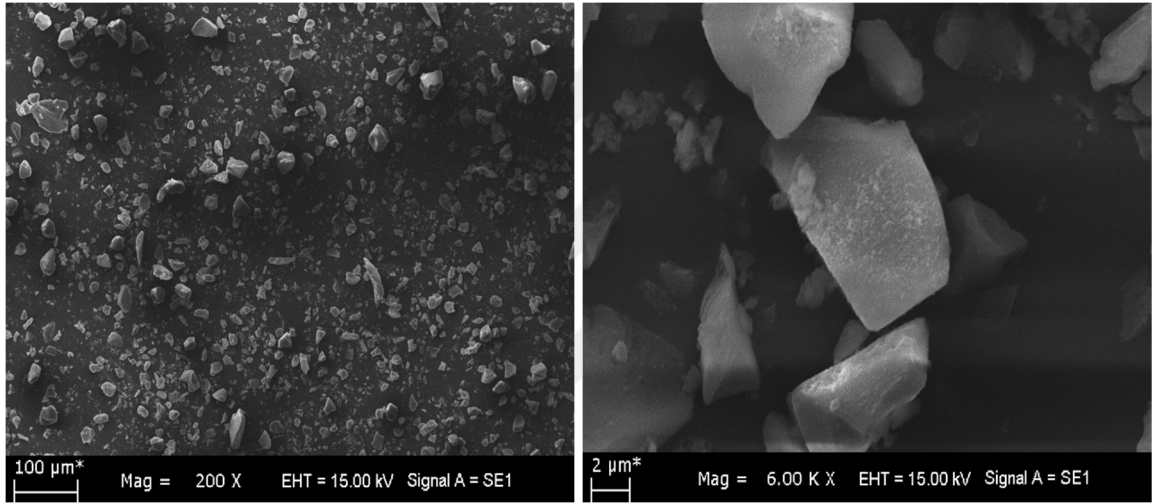
4.2.3. SEM Görüntüleri ve EDX Analizi (Si-APTMS ve Si-L)

Silika, Si-APTMS ve Si-L partiküllerin morfolojisi ve boyutlarının görüntüleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve içerikleri de Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX) ile desteklenmiştir.

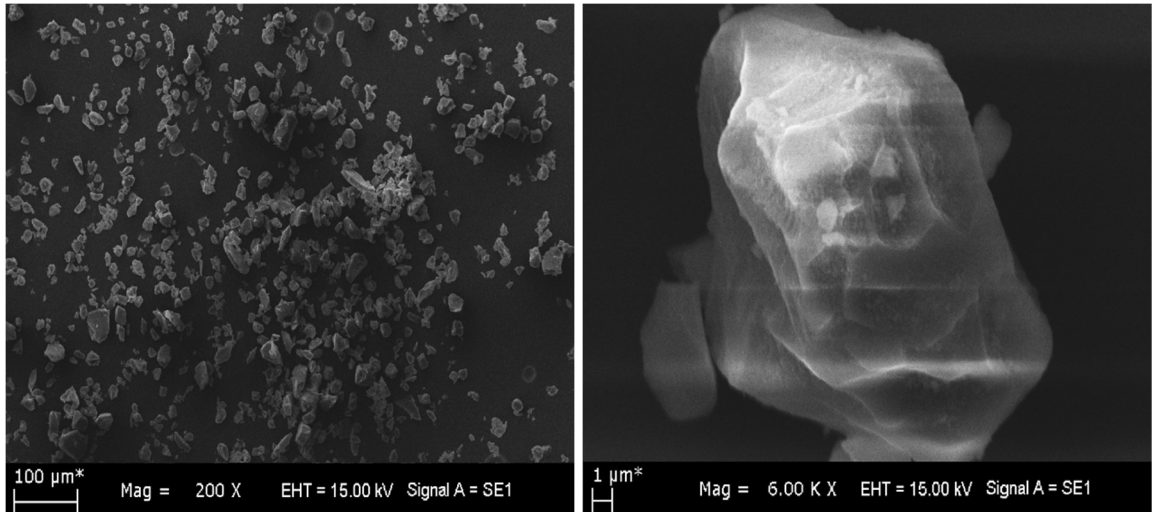
Şekil 4.5'te silika partiküller, Si-APTMS partiküller ve Si-L partiküllere ait uzak ve yakın SEM görüntüleri birarada verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde silika partiküllerin amorf ve plaka benzeri bir yapıya sahip olduğu görülmekte ve düzensiz boyut dağılımı dikkat çekmektedir. Silika partiküllerin APTMS ile fonksiyonlanması ve ardından yapılan ligand immobilizasyonu ile partiküllerin daha düzenli bir yapıya dönüştüğü, ayrıca partikül boyutlarının ortalama 15 µm'den 30 µm'ye ulaştığı görülmektedir.



(a)



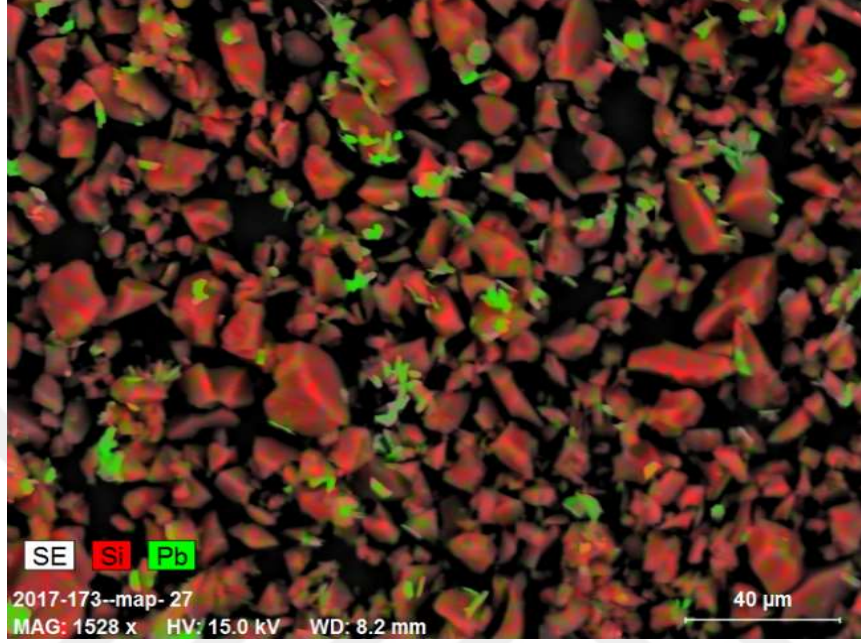
(b)



(c)

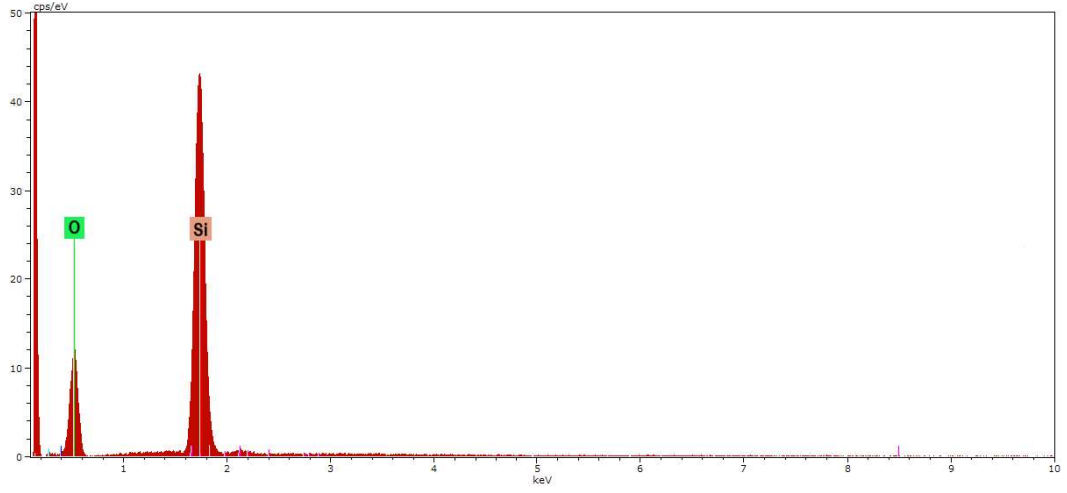
Şekil 4.5. Partiküllere ait uzak ve yakın SEM görüntüleri; (a) Silika partiküller, (b) Si-APTMS partiküller, (c) Si-L partiküller

Şekil 4.6'da ise Pb(II) iyonlarının adsorplandığı koşullarda Si-L partiküllerin EDX haritalama görüntüsü verilmiştir. Görüntüde gözlenen yeşil alanlar partikül yüzeyinde Pb(II) iyonlarının varlığını göstermektedir.

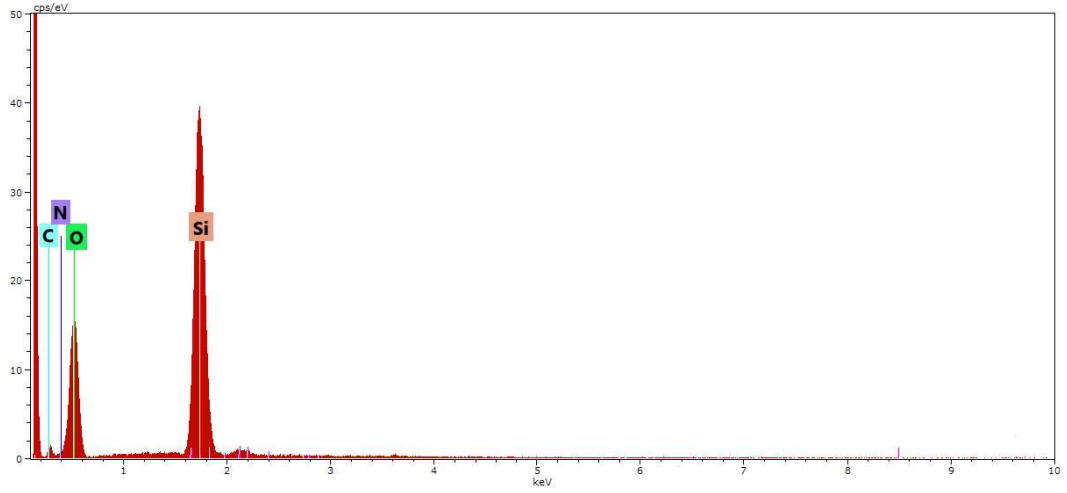


Şekil 4.6. Pb(II) adsorplanmış Si-L partiküllerin EDX haritalama görüntüsü

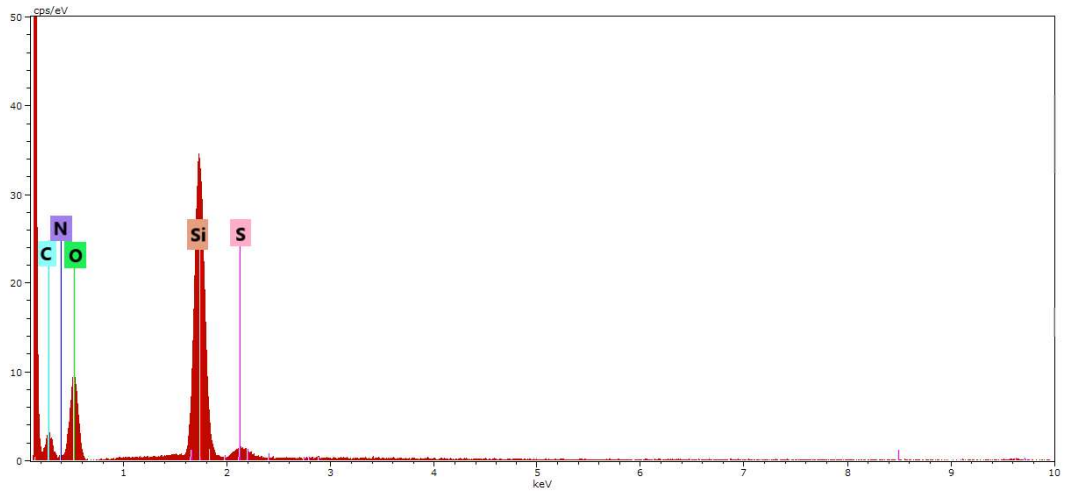
EDX analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde silika partiküllerde Si ve O atomlarının, Si-APTMEs'te Si ve O atomlarının yanında C ve N atomlarının, Si-L'de ise Si, O, C ve N atomları ile birlikte S atomlarının bulunduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.7. (a) Silika partiküller, (b) Si-APTMES partiküller ve (c) Si-L partiküllerin EDX spektrumları

4.2.4. BET Analizi (Si-APTMEs ve Si-L)

Bu çalışmada kullanılan silika partiküllerin ve bu partiküllerin modifikasyonu ile elde edilen Si-L partiküllerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi ile hesaplanmıştır.

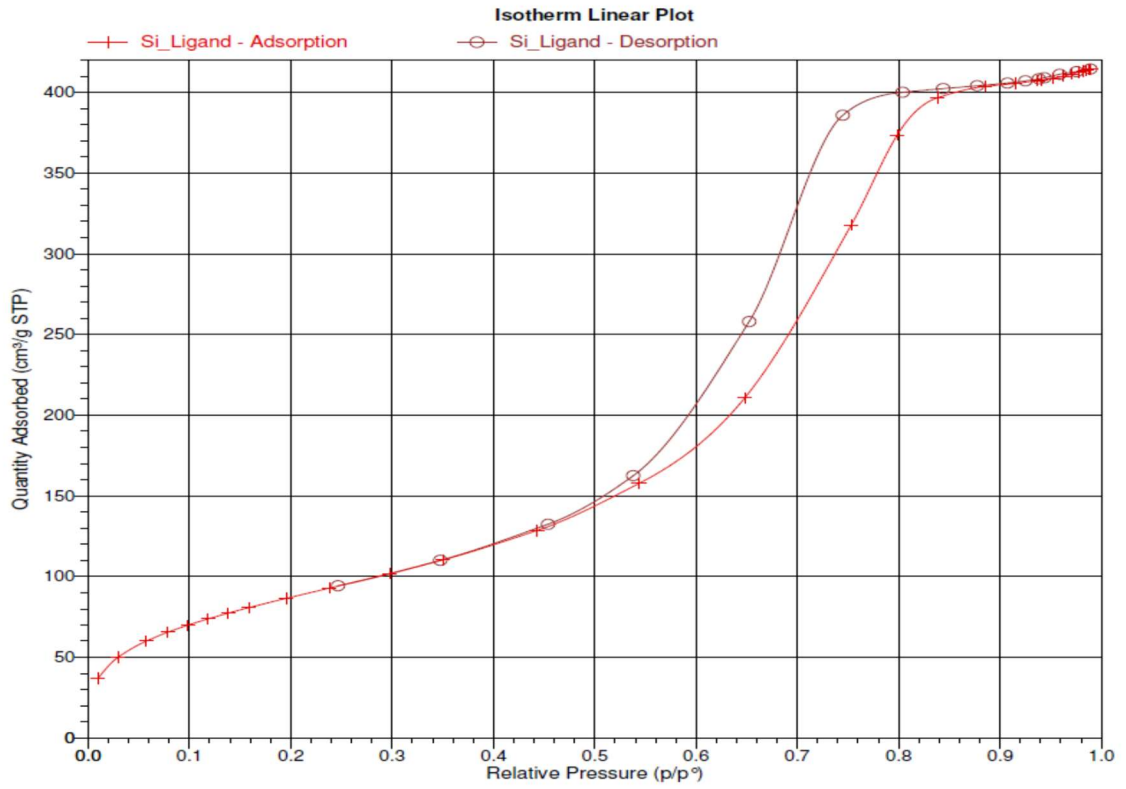
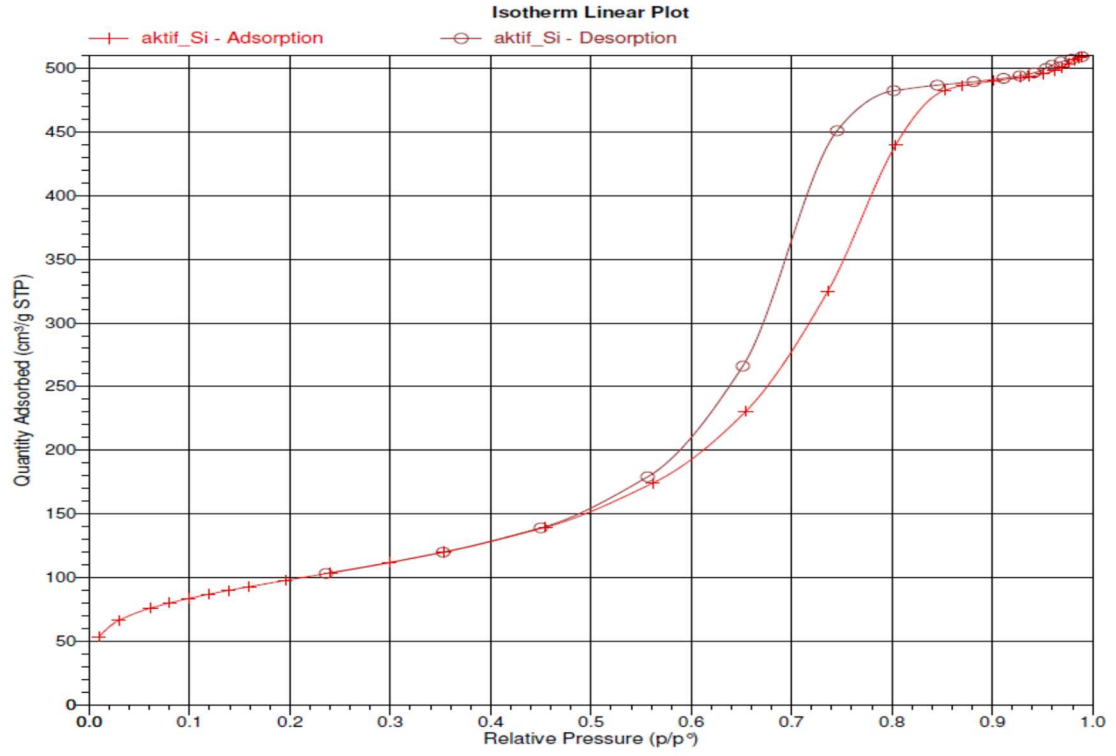
Silika partiküller ve Si-L partiküller için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.8’de verilmiştir. Silika partiküller IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV izotermi göstermektedir. Bu tip izotermde orta bağıl basınçlarda histeresis gözlenir ve yapının mezogözenekli olduğunu ifade etmektedir.

Silika partiküllerin ve Si-L partiküllerin yapısal özellikleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi silika partiküllerin yüzey alanı 349 m²/g, ortalama gözenek çapı 7.25 nm ve toplam gözenek hacmi ise 0.795 cm³/g’dır. Si-L partiküllerde bu değerlere ait düşüş, silika partiküllere fonksiyonel grubun bağlandığını göstermektedir. Silika partiküllere ligandın bağlanmasından sonra, elde edilen izoterm eğrisinde önemli bir değişiklik gözlenmemesi, yüzey alanı ve gözenek boyutunda ise küçük oranda değişimlerin gözlenmesi, ligandın gözeneklerden ziyade yüzeye daha fazla bağlandığını ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. Silika partiküllerin ve Si-L partiküllerin yapısal özellikleri

	Yüzey Alanı (S_{BET}) (m²/g)	Gözenek Çapı* (nm)	Gözenek Hacmi (cm³/g)
Silika	349	7.25	0.795
Si-L	327	6.36	0.646

*N₂ Adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. (a) Silika partiküllere, (b) Si-L partiküllere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.3. Si-L Partiküllere Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

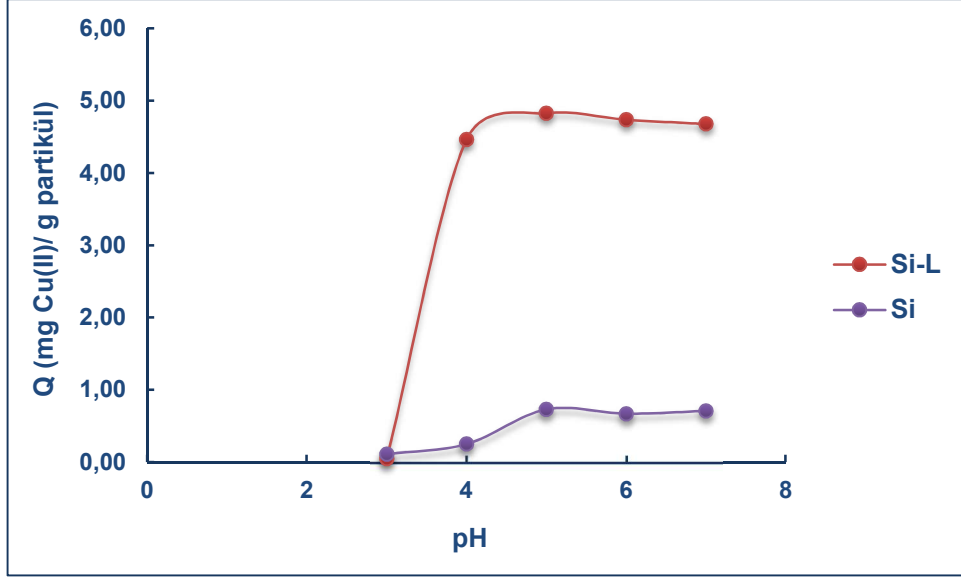
4.3.1. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

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

Cu(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonu için optimum koşulların sağlanması amacıyla ilk olarak uygun çalışma pH'ını belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla pH'ı 3-7 arasında değişiklik gösteren 5 mg/L Cu(II) iyonu çözeltileri kullanılarak yapılan pH taraması, fonksiyonel grup bağlanmamış boş silika partiküller (Si) ile de gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen pH-adsorpsiyon kapasitesine ait grafik Şekil 4.9'da verilmiştir. pH değerinin 3 olduğu durumda Si-L partiküllerinin Cu(II) iyonlarını adsorplamadığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde partiküllerin hidronyum iyonları ile etkileşimi fazla olduğu için yüzey pozitif yükle yüklenmekte ve bu durum Cu(II)'ın fonksiyonel grup ile etkileşimini engellemektedir. Bu nedenle yüksek asidik pH'larda Cu(II) iyonlarının adsorplanmaması beklenen bir durumdur. Si-L partiküller ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 5 ve 6'da ulaşılmıştır. Deneysel ve teorik çalışmalar pH 6'da, yüksek derişimlerde Cu(II) iyonlarının Cu(OH)_2 şeklinde çöktüğünü göstermiştir. Bu sebeple çökmenin olmadığı geniş bir derişim aralığında çalışma imkânı bulunan pH 5 çalışma pH'ı olarak seçilmiştir. Boş silika partiküllere ait grafikte ise pH 5 ve 6'da partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir.

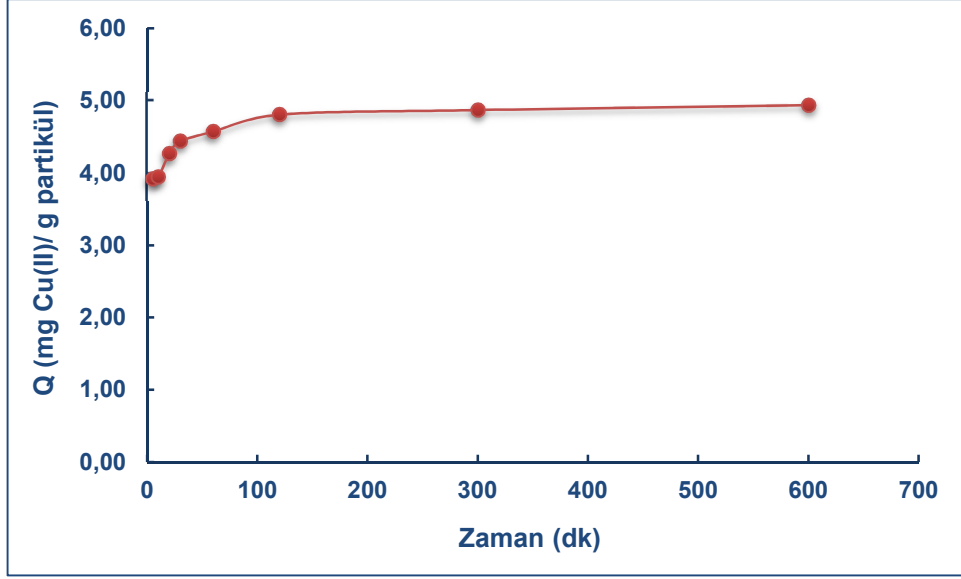
Şekil 4.9 incelendiğinde Cu(II) iyonlarının Si partiküller tarafından çok düşük miktarda adsorplandığı ancak partikül yüzeyine ligand bağlanması sonucu adsorplanan Cu(II) miktarında yaklaşık 6.6 katlık bir artış olduğu gözlenmiştir (pH 5'de Si-L partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi 4.83 mg/g, Si partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi değeri ise 0.73 mg/g'dır).



Şekil 4.9. Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)

4.3.1.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

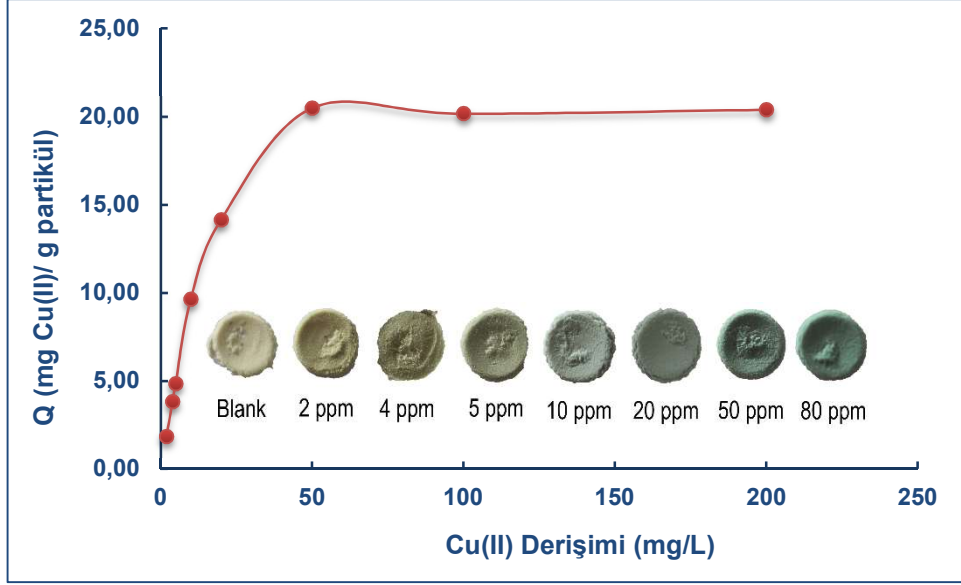
Si-L partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkileşim süresinin etkisini belirlemek için pH'ı 5'e ayarlanmış 5 mg/L Cu(II) çözeltileriyle partiküller 5 dk ile 600 dk arasında değişen zaman aralıklarında etkileştirilmiştir. Etkileşim sonucunda çözeltide adsorplanmadan geriye kalan Cu(II) derişimleri ölçülmüş ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerine karşılık etkileşim zamanını veren grafik Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi Si-L partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu 10 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmekte ve 120 dakikada maksimum değere ulaşmaktadır. Bu sebeple deneysel çalışmalarda etkileşim süresi 120 dakika olarak seçilmiştir.



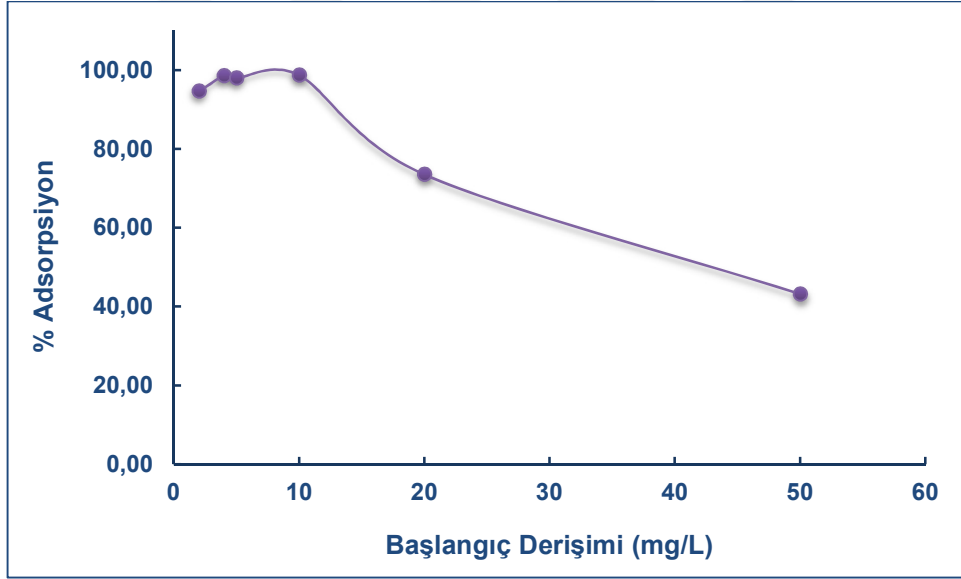
Şekil 4.10. Cu(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:5, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

4.3.1.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 2-200 mg/L arasında değişen derişimlerdeki 20 mL Cu(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Cu(II) çözeltilerinin pH'ı 5'e ayarlandıktan sonra 0.020 g partikül eklenerek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorplanmadan geriye kalan Cu(II) iyon derişimleri AAS'de ölçüldükten sonra partiküllerin gramı başına adsorplanan Cu(II) miktarı Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Şekil 4.11'de verilen Cu(II) derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiğinde görüldüğü üzere 50 mg/L başlangıç derişimi değerinde Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmıştır ve bu değer 20.48 mg Cu(II)/ g partikül'dür. Ayrıca Cu(II) derişimi arttıkça partiküllerin renginin değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.11). Aynı değerlere ait % adsorpsiyon grafiği ise Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 10 mg/L'ye kadar Cu(II) iyonları yaklaşık %100 oranında adsorplanmaktadır.



Şekil 4.11. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:5, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)



Şekil 4.12. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi

4.3.1.4. Si-L Partiküllerin Cu(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Adsorbentin tekrar kullanılabilmesi için, adsorpsiyon sonrası metal iyonlarının desorbe edilmesi ve tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda adsorbentin, önemli bir değişim olmaksızın adsorpsiyon kapasitesini koruması

gerekmektedir. Bu nedenle adsorplanan Cu(II) iyonlarının Si-L partiküllerden desorpsiyonu için uygun koşulların sağlanması önemlidir. Bu amaçla adsorpsiyon işleminden sonra, partiküller deiyonize su ile üç kez yıkanmış ve kurutulmuştur. Ardından tartılan partiküllere desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 0.05 M, 0.10 M, 0.50 M HCl, 0.01 M, 0.05 M, 0.10 M EDTA ve 0.01 M HCl+0.1 M EDTA karışımı kullanılmıştır.

Desorpsiyon deneylerinde, önce 20 mg/L Cu(II) çözeltisi Si-L partiküller üzerine eklenerek optimum adsorpsiyon koşullarında, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından partiküller çözeltiden ayrılmış ve deiyonize suyla yıkanıp kurumaya bırakılmıştır. Adsorplanan Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu için kurutulan partiküller üzerine 20 mL desorpsiyon reaktifi eklenerek 2 saat karıştırılmıştır. Desorbe edilen Cu(II) derişimi AAS'de ölçülmüştür. Aynı partiküller ile adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi ardı ardına iki kez tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde birinci desorpsiyon basamağında tüm reaktiflerin birbirine yakın ve yüksek performanslı sonuçlar verdiği görülmektedir. Ancak ikinci adsorpsiyon döngüsünde elde edilen sonuçlara bakıldığında, HCl kullanıldığı durumda partiküllere Cu(II) iyonlarının düşük oranda adsorplandığı gözlenmiştir. Bu durum desorpsiyon işlemi sonucunda fonksiyonel grubun silika partiküllerden söküldüğünü göstermektedir. Bu sebeple desorpsiyon çözeltisi olarak EDTA ve EDTA+HCl çözeltileri seçilmiş ve iki kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişme olmadığı belirlenmiştir.

4.3.1.5. Si-L Partiküller ile Sentetik Atık Sudan Cu(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Başka metal iyonları varlığında Si-L partiküllerin Cu(II) iyonlarını uzaklaştırma performansını belirlemek amacıyla, farklı iyonları içeren sentetik atık su örneği hazırlanmıştır [94]. Sentetik atık suyun içeriği Çizelge 4.5'te verilmiştir. Hazırlanan sentetik atık su örneğine 50 mg/L Cu(II) iyonu içerecek şekilde ekleme yapıldıktan sonra, pH'ı 5'e ayarlanmış ve 0.020 g Si-L partiküller ile 2 saat etkileştirilmiştir. Tanık çözeltinin hazırlanması için Si-L partiküllere 20 mL sentetik atık su eklenmiş ve benzer deney koşulları uygulanmıştır.

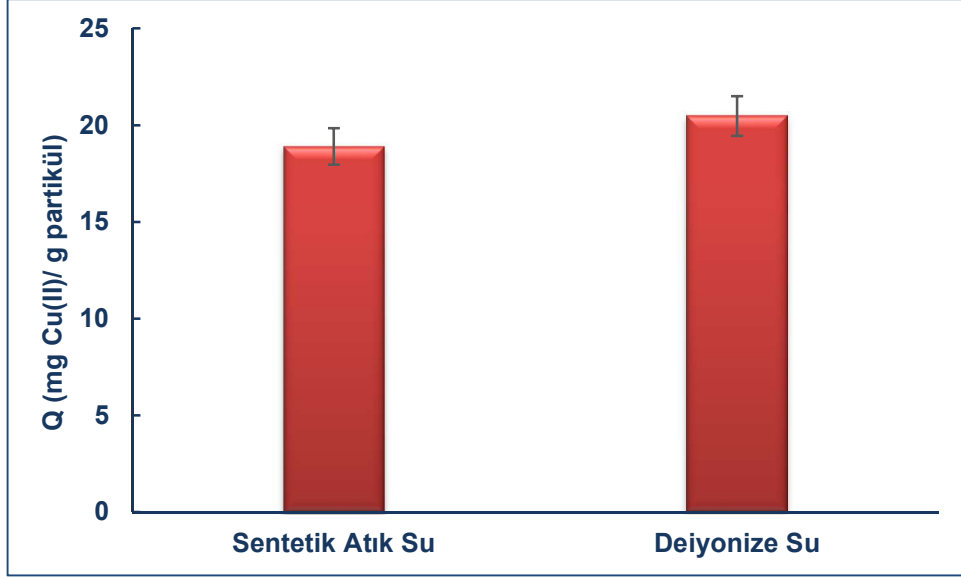
Şekil 4.13'te adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri derişim taramasında aynı koşullarda elde edilen değer ile karşılaştırılmıştır. Derişim taramasında 50 mg/L Cu(II) iyonu için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri 20.48 mg/g, sentetik atık suda ise 18.90 mg/g'dır. Bu değerler, yüksek tuz içeriğinin Si-L partiküllerin Cu(II) adsorpsiyonunu önemli oranda etkilemediğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. Cu(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Cu(II); 20 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi	Adsorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
(I) 0.05 M HCl	14.01±0.21	13.51±0.32	96.4
(II) 0.05 M HCl	0.48±0.36	-	-
(I) 0.10 M HCl	13.94±0.50	13.80±0.39	99.9
(II) 0.10 M HCl	0.29±0.31	-	-
(I) 0.50 M HCl	13.87±0.41	13.32±0.39	96.0
(II) 0.50 M HCl	0.12±0.27	-	-
(I) 0.01 M EDTA	14.10±0.43	14.06±0.18	99.7
(II) 0.01 M EDTA	12.75±0.23	11.91±0.36	93.4
(I) 0.05 M EDTA	14.02±0.20	13.73±0.37	97.9
(II) 0.05 M EDTA	13.50±0.56	12.74±0.58	94.4
(I) 0.10 M EDTA	14.06±0.45	13.86±0.41	98.6
(II) 0.10 M EDTA	13.89±0.50	13.23±0.49	95.2
(I) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	14.12±0.23	13.80±0.44	97.7
(II) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	14.01±0.40	13.87±0.30	99.0

Çizelge 4.5. Sentetik atık su

Sentetik Atık Su İçeriği	Derişim (mg/L)
NaCl	15
KCl	7
CaCl ₂	7
MgSO ₄ .7H ₂ O	5
NaHCO ₃	105

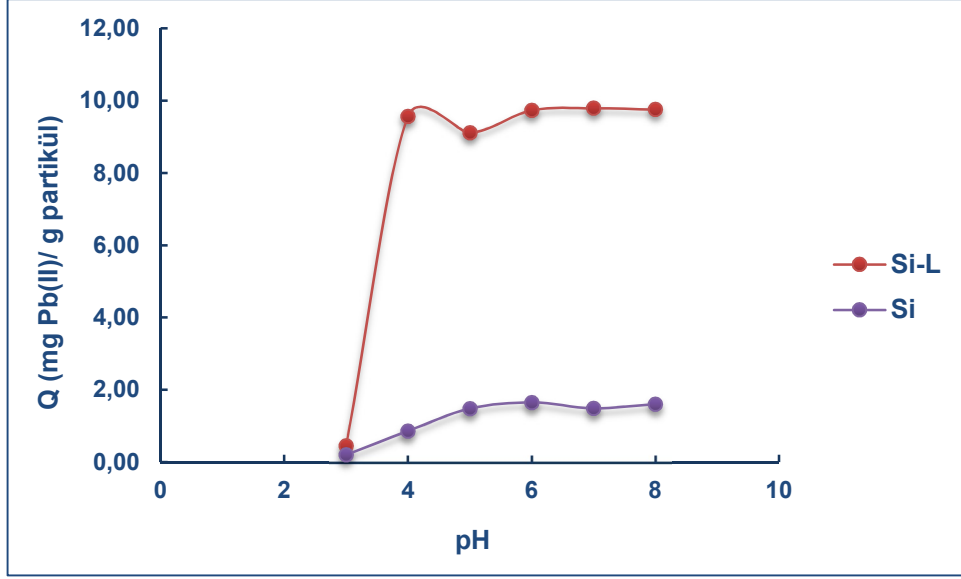


Şekil 4.13. Sentetik atık sudan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cu(II) derişimi: 50 mg/L, pH:5, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

4.3.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

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

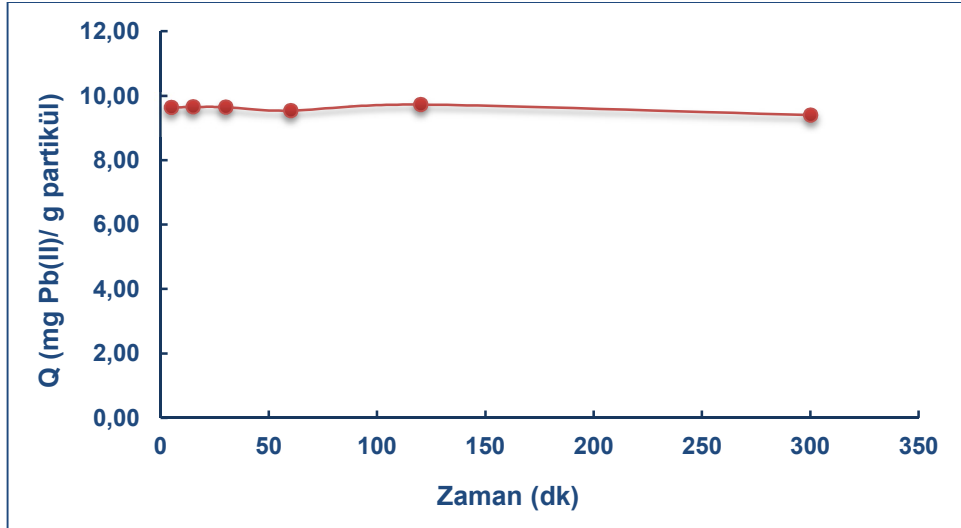
Pb(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonu için en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla, pH'ı 3-8 arasında değişen 10 mg/L Pb(II) çözeltileri kullanılarak pH taraması yapılmıştır. Yapılan bu tarama sonucunda adsorpsiyon için en uygun pH'ın 6 olduğu belirlenmiştir. Fonksiyonel grubun adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek amacıyla benzer çalışmalar boş silika partiküllerle de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). pH 6'da silika partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi değeri 1.65 mg/g iken, Si-L partiküllerde bu değer 9.74 mg/g'a ulaşmıştır.



Şekil 4.14. Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)

4.3.2.2. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

Si-L partiküllerin ve Pb(II) çözeltisinin etkileşim süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 mL 10 mg/L Pb(II) çözeltilerinin pH'ı 6'ya ayarlanmış ve 0.020 g Si-L partiküle ilave edilerek 5-300 dakika aralığında zaman taraması yapılmıştır.



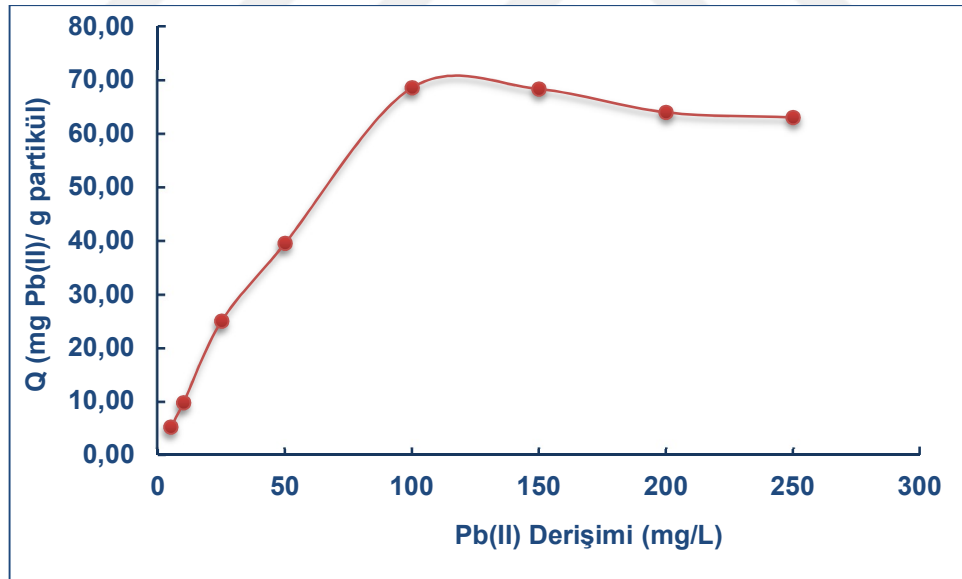
Şekil 4.15. Pb(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi Si-L partiküllere Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmekte olup, maksimum değere ulaştığı 120 dakika sonraki çalışmalarda etkileşim süresi olarak belirlenmiştir.

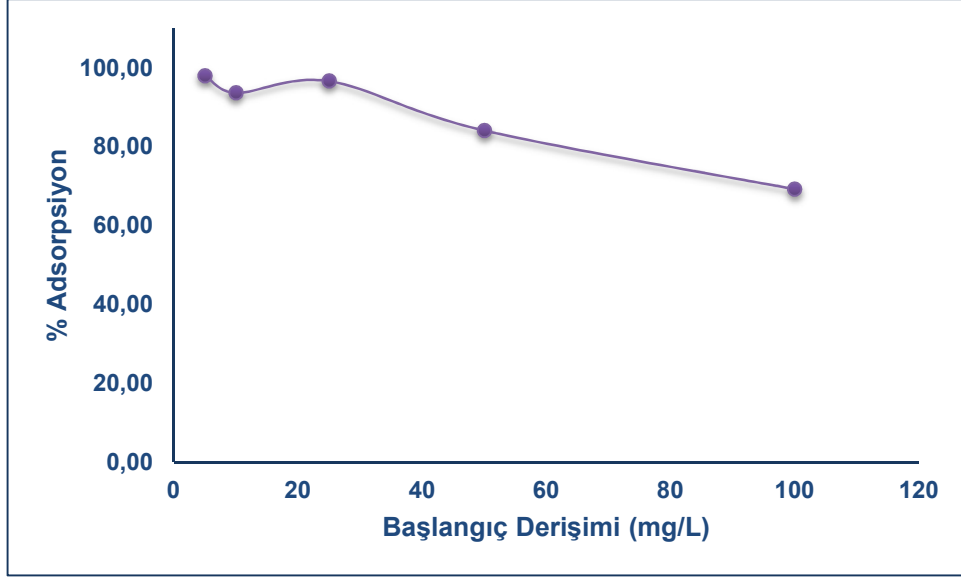
4.3.2.3. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-L partiküllerin Pb(II) iyonlarına ait maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla, 5-250 mg/L Pb(II) çözeltileri ile derişim taraması, pH 6 değerinde, 20 mL örnek hacmi, 0.020 g Si-L partiküllerle 2 saat etkileşim süresinde gerçekleştirilmiştir. AAS'de gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarından elde edilen Pb(II) derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiğı Şekil 4.16'da verilmiştir. Si-L partiküllerin Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin 100 mg/L'de maksimuma (68.56 mg/g) ulaştığı şekilde görülmektedir.

Şekil 4.17'de ise aynı değerlere ait % adsorpsiyon grafiğı verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 25 mg/L'e kadar Pb(II) iyonları %97 oranında adsorplanmaktadır.



Şekil 4.16. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Pb(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)



Şekil 4.17. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi

4.3.2.4. Si-L Partiküllerin Pb(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Partiküllerin tekrar kullanılması amacıyla, farklı derişimlerde desorpsiyon çözeltileri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon öncesi, 20 mg/L Pb(II) iyonu çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında yıkanıp kurutulan partiküllerden Pb(II) iyonlarının tekrar çözelti ortamına alınması için desorpsiyon çözeltisi olarak 20 mL 0.05 M, 0.10 M, 0.50 M HCl, 0.01 M, 0.05 M, 0.10 M EDTA ve 0.01 M HCl+0.1 M EDTA çözeltileri kullanılmıştır.

Çizelge 4.6'da verilen geri kazanım değerlerine göre, desorpsiyon çözeltisi olarak EDTA ve EDTA+HCl çözeltisinin uygun olduğu belirlenmiştir. İki kez yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinden adsorpsiyon veriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

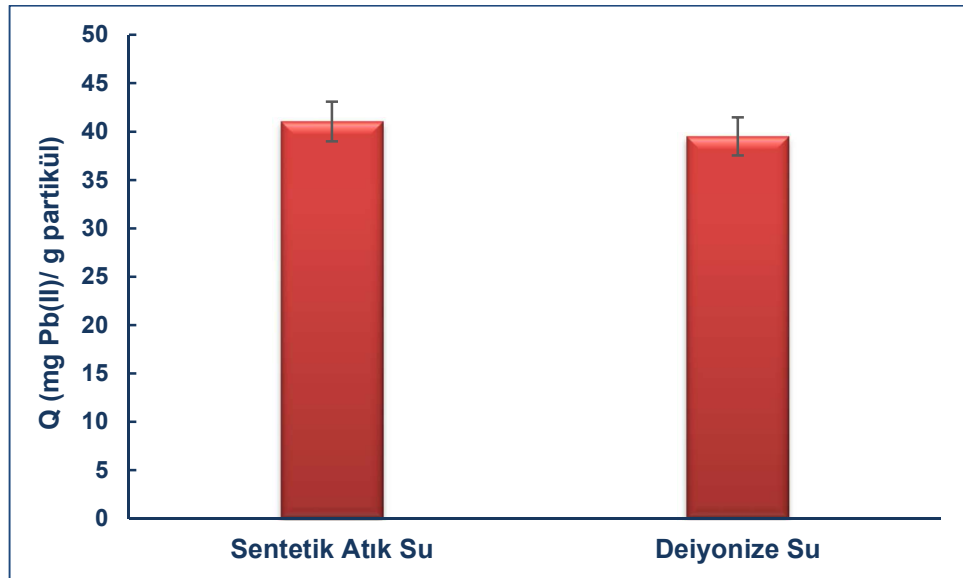
4.3.2.5. Si-L Partiküller ile Sentetik Atık Sudan Pb(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Si-L partiküllerin sentetik atık suda (Çizelge 4.5), Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma verimini incelemek amacıyla, sentetik atık su numunesine 50 mg/L Pb(II) içerecek şekilde ekleme yapılmış ve pH'ı 6'ya ayarlandıktan sonra adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi derişim taraması çalışmasında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 50 mg/L Pb(II) için 39.50 mg/g, sentetik atık suda ise

41.03 mg/g'dır. Bu sonuca göre tuz içeriği yüksek ortamlarda Si-L partiküllerin Pb(II)'ye ait performansında azalma olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.6. Pb(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Pb(II); 20 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi	Adsorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
(I) 0.05 M HCl	19.21±0.50	18.35±0.60	95.5
(II) 0.05 M HCl	0.84±0.10	-	-
(I) 0.10 M HCl	19.11±0.35	18.79±0.27	98.3
(II) 0.10 M HCl	0.72±0.11	-	-
(I) 0.50 M HCl	19.39±0.60	18.89±0.42	97.4
(II) 0.50 M HCl	0.17±0.12	-	-
(I) 0.01 M EDTA	18.92±0.23	18.98±0.21	100
(II) 0.01 M EDTA	17.84±0.41	16.71±0.55	93.7
(I) 0.05 M EDTA	18.83±0.45	19.16±0.43	102
(II) 0.05 M EDTA	17.52±0.31	16.21±0.43	92.5
(I) 0.10 M EDTA	18.46±0.20	18.28±0.39	99.0
(II) 0.10 M EDTA	18.14±0.31	17.56±0.35	96.8
(I) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	19.39±0.29	19.39±0.24	100
(II) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	19.00±0.40	18.51±0.37	97.4



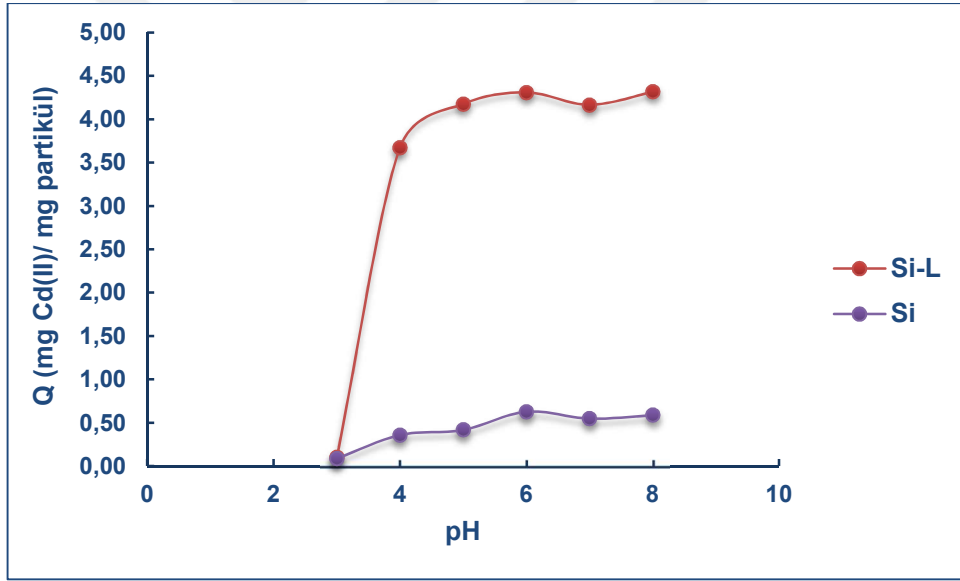
Şekil 4.18. Sentetik atık sudan Pb(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Pb(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

4.3.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

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

Adsorpsiyon için uygun pH'ı belirlemek amacıyla Cd(II) iyon çözeltilerinin pH'ı 3-8 arasında ayarlanmıştır. Yapılan bu taramada 5 mg/L Cd(II) çözeltisinin 20 mL'si 0.020 g Si-L partikül ile 120 dakika etkileştirilmiştir. Partiküle adsorplanmadan geriye kalan Cd(II) iyon derişiminin ölçülmesi sonucunda her pH için adsorpsiyon kapasitesi değerleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi Si-L partiküller için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 6'da ulaşılmıştır.

Fonksiyonel grubun partikül performansına etkisini belirlemek amacıyla aynı koşullar altında benzer deneyler boş silika partiküller ile de gerçekleştirilmiştir. pH 6'da boş silika partiküller için adsorpsiyon kapasitesi 0.63 mg/g, Si-L partiküllerde bu değer fonksiyonel grubun etkisiyle 6.8 katlık bir artış ile 4.31 mg/g'a ulaşmıştır.

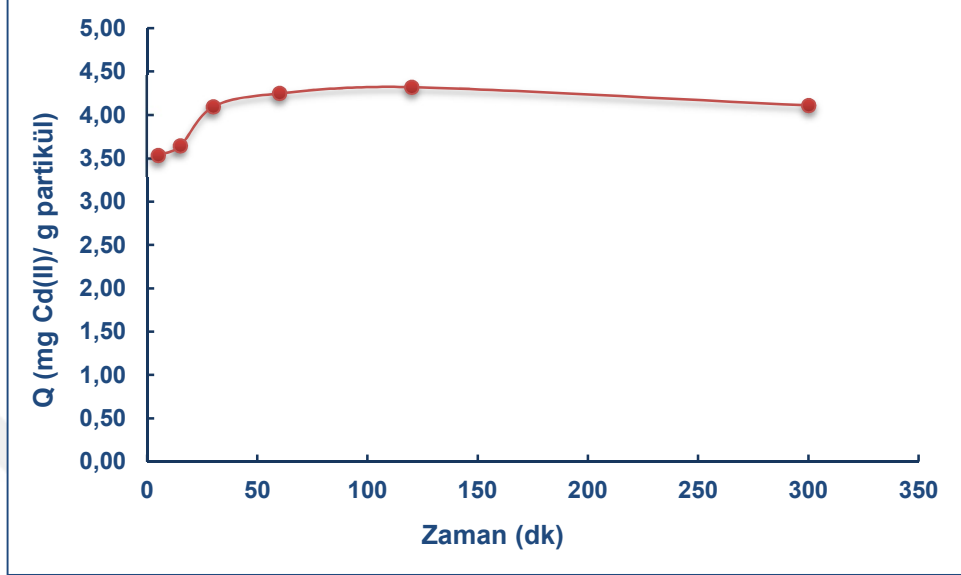


Şekil 4.19. Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)

4.3.3.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

Cd(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesine ulaşma süresini belirlemek amacıyla 5 mg/L, pH 6'ya ayarlanmış Cd(II) çözeltileri ile 5-300

dakika arasında zaman taraması yapılmıştır. Şekil 4.20 incelendiğinde 120 dakikada maksimum değere ulaşılmıştır.

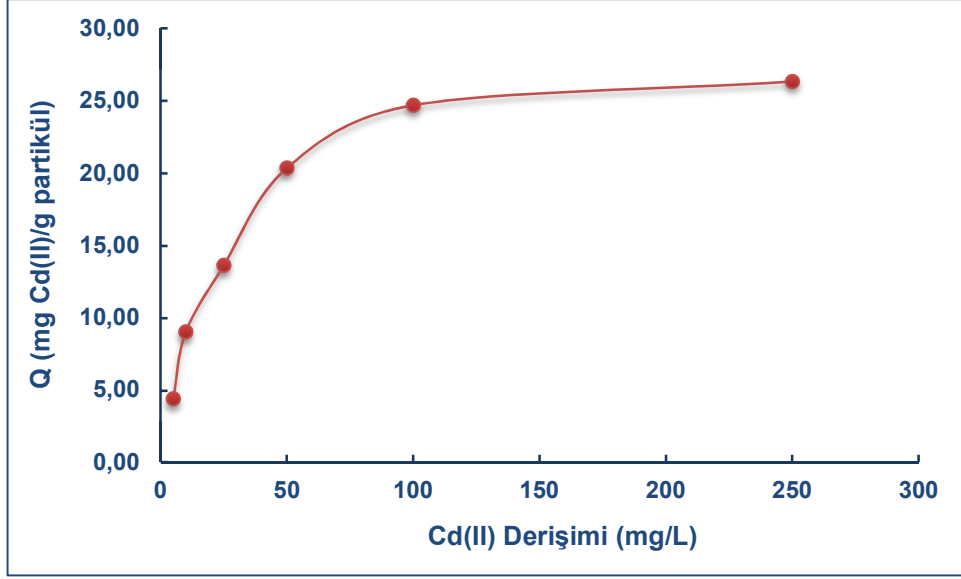


Şekil 4.20. Cd(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

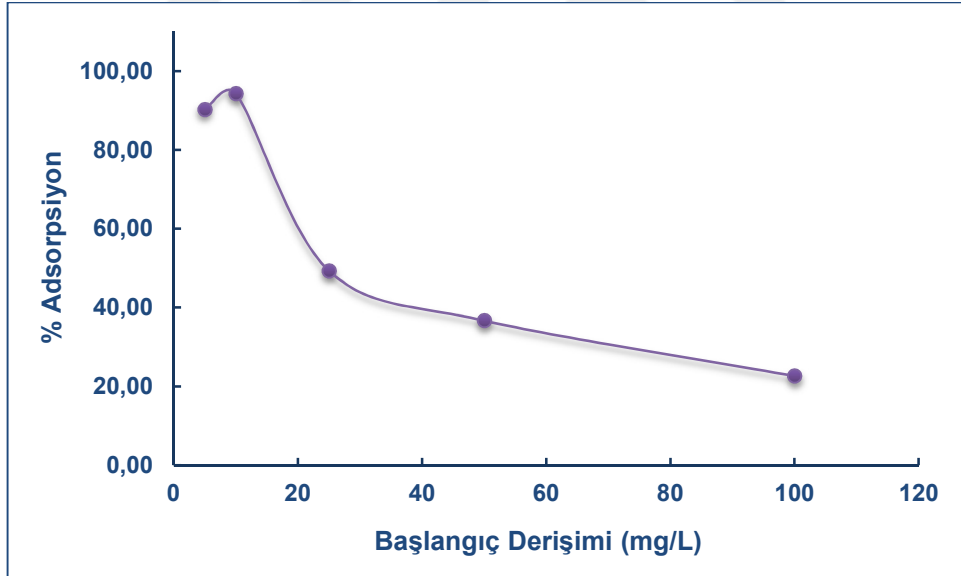
4.3.3.3. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-L partiküllerin Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla 5-250 mg/L arasında değişen derişimlerdeki Cd(II) çözeltilerinin pH'ı 6'ya ayarlanmış ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonuçlar doğrultusunda elde edilen Cd(II) derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiğinde (Şekil 4.21) görüldüğü gibi Si-L partiküllerin Cd(II) için adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/L'de maksimuma (24.69 mg/g) ulaşmaktadır.

Şekil 4.22'de ise aynı değerlerle çizilen % adsorpsiyon grafiği görülmektedir. Şekil incelendiğinde 10 mg/L'e kadar Cd(II) iyonlarının yaklaşık %94 oranında ortamdaki uzaklaştırıldığı görülmektedir.



Şekil 4.21. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cd(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)



Şekil 4.22. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi

4.3.3.4. Si-L Partiküllerin Cd(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerini önemli ölçüde kaybetmeden tekrar kullanılabilirliği için ard arda adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. İlk olarak partiküllere optimum koşullarda 20 mg/L Cd(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş

ve sonra bu partiküllerden Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için Cu(II) ve Pb(II) desorpsiyon deneylerinde kullanılan reaktifler kullanılmıştır.

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi 20 mL farklı derişimlerde HCl (0.05 M, 0.10 M, 0.50 M), EDTA (0.01 M, 0.05 M, 0.10 M) ve 0.01 M HCl+0.1 M EDTA çözeltileri kullanılmıştır (2 saat). Adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinin ikinci tekrarı sonunda EDTA ve HCl+EDTA karışımı kullanıldığı durumda, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmadığı ve yüksek geri kazanımla Cd(II) iyonlarının tekrar çözelti ortamına alındığı belirlenmiştir.

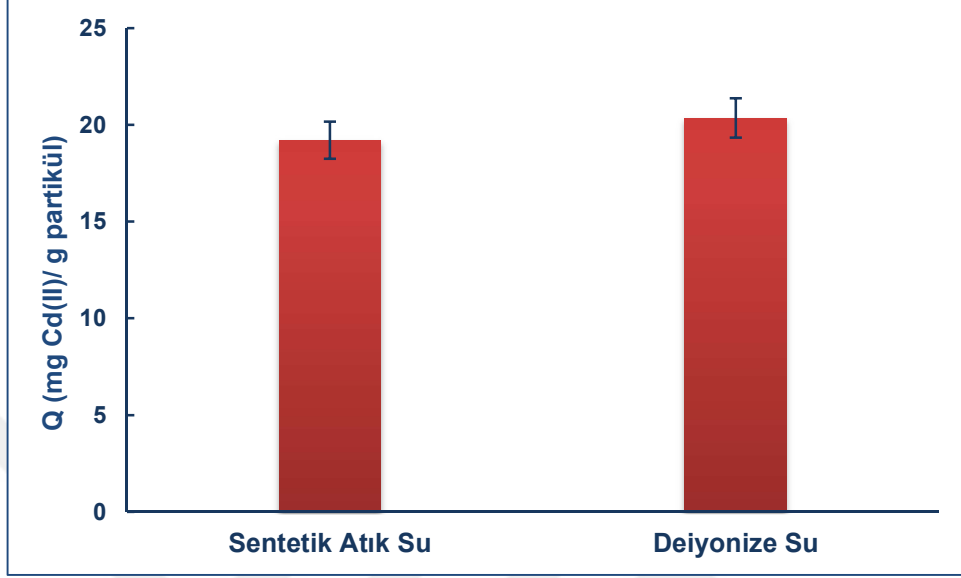
Çizelge 4.7. Cd(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Cd(II); 20 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi	Adsorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
(I) 0.05 M HCl	11.24±0.57	10.52±0.59	93.6
(II) 0.05 M HCl	0.67±0.12	-	-
(I) 0.10 M HCl	11.97±0.52	11.57±0.53	96.7
(II) 0.10 M HCl	0.53±0.11	-	-
(I) 0.50 M HCl	10.85±0.42	10.54±0.48	97.1
(II) 0.50 M HCl	0.44±0.11	-	-
(I) 0.01 M EDTA	11.02±0.50	10.62±0.44	96.4
(II) 0.01 M EDTA	10.35±0.26	9.87±0.31	95.4
(I) 0.05 M EDTA	10.99±0.34	10.68±0.38	97.2
(II) 0.05 M EDTA	10.17±0.40	9.48±0.25	93.2
(I) 0.10 M EDTA	11.17±0.40	11.00±0.40	98.5
(II) 0.10 M EDTA	10.52±0.26	10.32±0.45	98.1
(I) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	11.36±0.48	11.18±0.50	98.4
(II) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	10.63±0.30	10.54±0.41	99.1

4.3.3.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Cd(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Si-L partiküllerin, tuz içeriği yüksek ortamlardan Cd(II) iyonlarını ne oranda uzaklaştırdığını saptamak amacıyla sentetik atık su kullanılmıştır (Çizelge 4.5). Adsorpsiyon için 50 mg/L Cd(II) içeren sentetik atık su örneğinin pH’ı 6’ya ayarlanmış ve 2 saat Si-L partiküller ile etkileştirilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişiminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değeri, 50 mg/L Cd(II) için derişim taramasından elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri ile

karşılaştırılmıştır. Şekil 4.23'te görüldüğü gibi her iki koşuldaki Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.



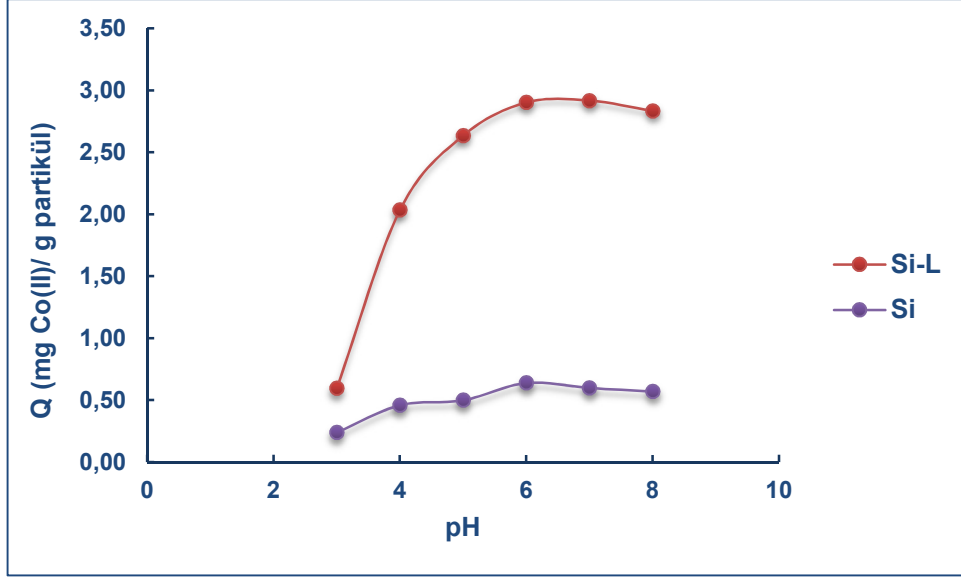
Şekil 4.23. Sentetik atık sudan Cd(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Cd(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

4.3.4. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

4.3.4.1. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Co(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonu için öncelikle uygun pH'ı belirlemek önemlidir. Bu amaçla pH'ı 3-8 arasında değişiklik gösteren Co(II) çözeltileriyle pH taraması yapılmıştır. Yapılan bu taramada 5 mg/L Co(II) çözeltisinin Si-L partikül ile 120 dakika etkileştirilmesinin ardından adsorplanmadan geriye kalan Co(II) iyon derişiminden Q(mg/g) değeri hesaplanmıştır. Şekil 4.24'te görüldüğü gibi Si-L partiküller için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH 6 ve 7 olduğu durumda ulaşılmıştır. Bu sebeple çalışma pH'ı 6 olarak seçilmiştir.

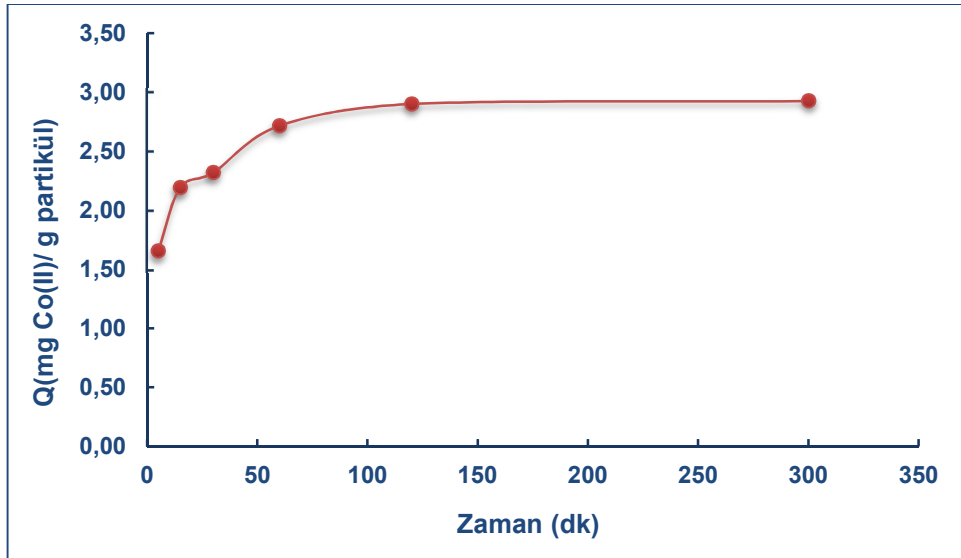
Fonksiyonel grubun adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek amacıyla benzer çalışmalar boş silika partiküllerle de gerçekleştirilmiştir. pH 6'da boş silika partiküller için adsorpsiyon kapasitesi 0.64 mg/g iken, Si-L partiküllerde bu değer fonksiyonel grubun etkisiyle 4.5 katlık bir artış göstererek 2.90 mg/g'a ulaşmıştır.



Şekil 4.24. Co(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)

4.3.4.2. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

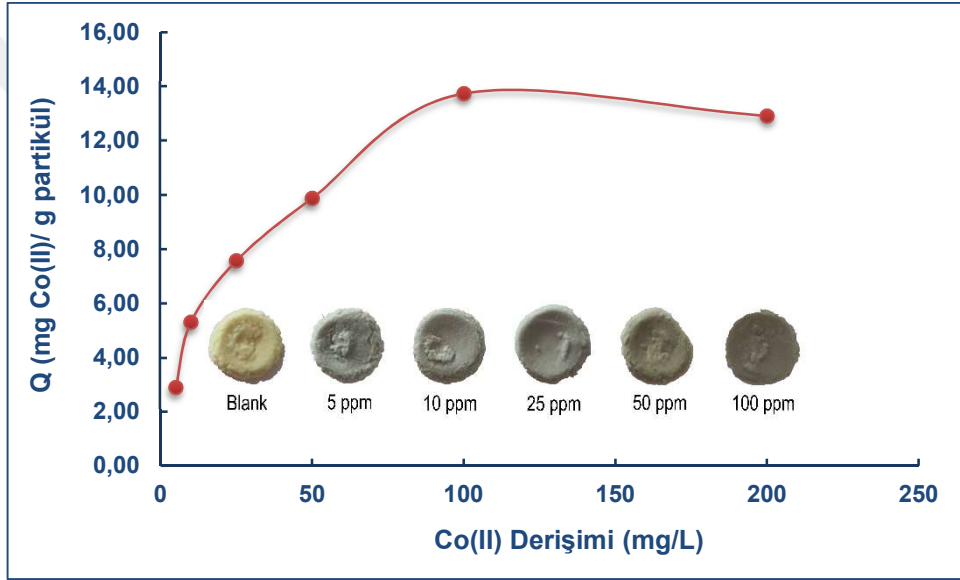
Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisini belirlemek amacıyla pH'ı 6'ya ayarlanmış 5 mg/L Co(II) çözeltileri 5-300 dakika arasında partiküllerle etkileştirilmiştir. Şekil 4.25'te görüldüğü gibi denge adsorpsiyon değerine 120 dakikada ulaşılmaktadır.



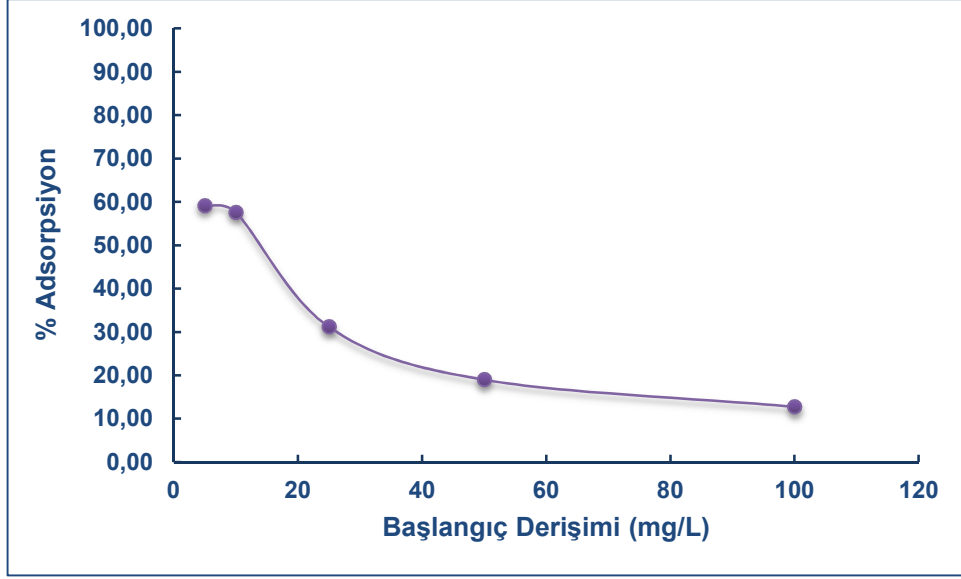
Şekil 4.25. Co(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 5 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

4.3.4.3. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Partiküllerin Co(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla 5-200 mg/L derişim aralığında yapılan taramalarda, 20 mL, pH'ı 6'ya ayarlanmış Co(II) çözeltileri 120 dakika boyunca 0.020 g Si-L partiküller ile etkileştirilmiştir. Şekil 4.26'da görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyon kapasitesine 100 mg/L'de ulaşılmıştır ve bu değer 13.74 mg/g'dır. Ayrıca Co(II) derişimi arttıkça partiküllerin renginin değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.26). Aynı değerlere ait % adsorpsiyon grafiği ise Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 10 mg/L'e kadar Co(II) iyonları yaklaşık %60 oranında adsorplanmaktadır.



Şekil 4.26. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Co(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözeltili hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)



Şekil 4.27. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Co(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi

4.3.4.4. Si-L Partiküllerin Co(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

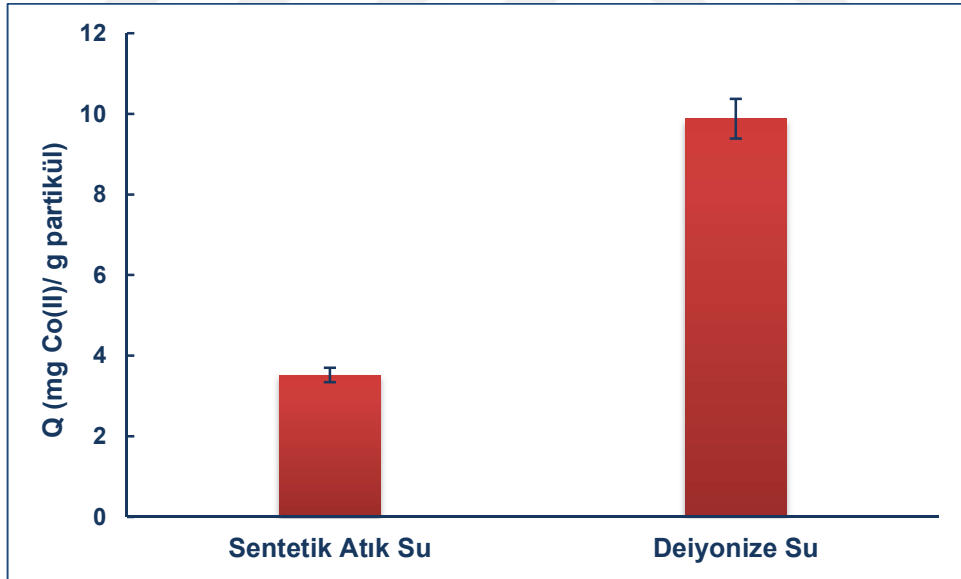
20 mg/L Co(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonundan sonra desorpsiyon işlemi için diğer iyonlarda kullanılan desorpsiyon çözeltileri kullanılmıştır. İki kez tekrarlanan adsorpsiyon- desorpsiyon döngüsünde EDTA ve HCl+EDTA çözeltileri kullanıldığı durumda Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişme olmadığı görülmüştür (Çizelge 4.8).

4.3.4.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Co(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Çizelge 4.5'te verilen sentetik atık su, Si-L partiküllerin Co(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini farklı iyonların nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla hazırlanan sentetik atık suyun 20 mL'sine 50 mg/L Co(II) eklenerek pH 6'da adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.28 incelendiğinde 50 mg/L Co(II) için elde edilen Q değeri 9.88 mg/g iken bu değer aynı koşullarda çalışılan sentetik atık suda 3.52 mg/g'a düşmüştür. Bu durum ortamda bulunan diğer iyonların Co(II) adsorpsiyonuna engelleme yaptığını göstermektedir.

Çizelge 4.8. Co(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Co(II); 20 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi	Adsorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
(I) 0.05 M HCl	6.35±0.45	6.36±0.26	100
(II) 0.05 M HCl	0.63±0.14	-	-
(I) 0.10 M HCl	6.87±0.59	7.08±0.29	103
(II) 0.10 M HCl	0.62±0.17	-	-
(I) 0.50 M HCl	6.25±0.34	6.26±0.24	100
(II) 0.50 M HCl	0.35±0.24	-	-
(I) 0.01 M EDTA	5.98±0.61	5.49±0.41	91.8
(II) 0.01 M EDTA	5.24±0.49	5.48±0.35	105
(I) 0.05 M EDTA	5.71±0.30	5.53±0.26	96.8
(II) 0.05 M EDTA	5.46±0.42	5.61±0.32	103
(I) 0.10 M EDTA	6.19±0.33	5.91±0.28	95.5
(II) 0.10 M EDTA	5.87±0.31	5.87±0.35	100
(I) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	6.14±0.33	6.02±0.30	98.0
(II) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	5.75±0.40	5.71±0.41	99.3

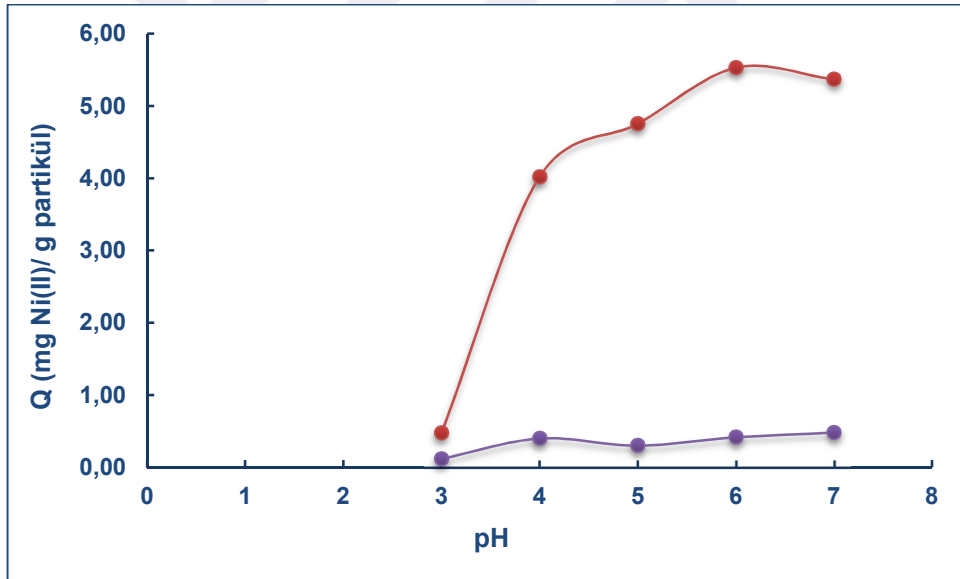


Şekil 4.28. Sentetik atık sudan Co(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Co(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

4.3.5. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

4.3.5.1. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Ni(II) iyonlarının Si-L partiküllere maksimum adsorpsiyonunun gerçekleştirilebilmesi için uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla pH'ı 3-7 arasında değişen Ni(II) çözeltileriyle pH taraması yapılmıştır. Fonksiyonel grubun adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek amacıyla benzer çalışmalar boş silika partiküllerle de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.29'da görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde silika partikül ve Ni(II) iyonları arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri baskındır ve bu durum Ni(II) adsorpsiyonunu engellemektedir. Bazı pH değerlerinde ise teorik ve deneysel çalışmalar Ni(II) iyonlarının Ni(OH)_2 şeklinde çöktüğünü göstermektedir. 10 mg/L Ni(II) kullanılarak yapılan bu çalışmalar sonucunda adsorpsiyon için en uygun pH'ın 6 olduğu belirlenmiştir. Silikaya bağlanan fonksiyonel grubun etkisi ise pH 6'da Si partiküller ve Si-L partiküller arasındaki adsorpsiyon kapasitesi farklarından anlaşılmaktadır.

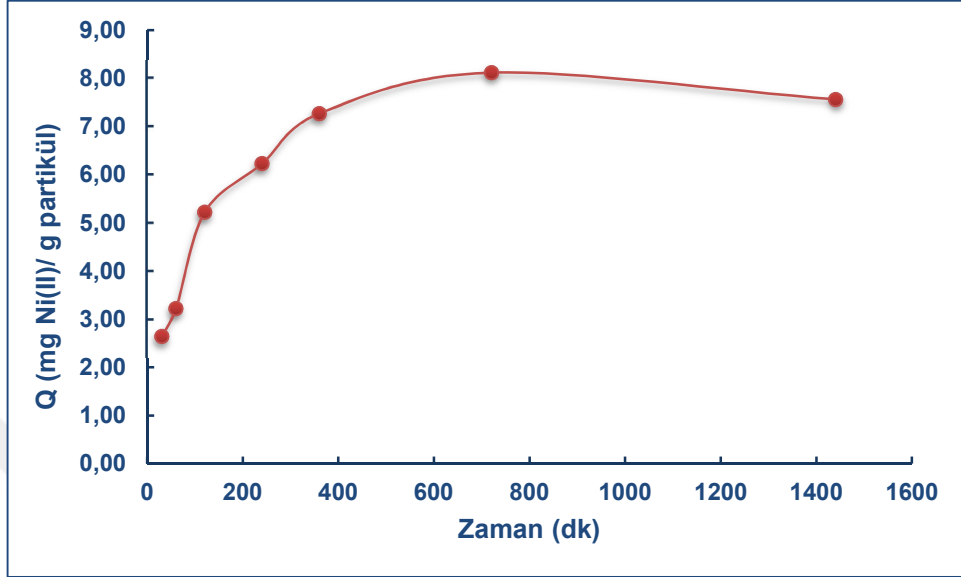


Şekil 4.29. Ni(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk)

4.3.5.2. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkileşim Süresinin Etkisi

Si-L partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için etkileşim süresini belirlemek amacıyla 30 dk ile 24 saat arasında değişen zaman aralıklarında deneyler tekrarlanmıştır (pH = 6, 10 mg/L Ni(II)) (Şekil 4.30). Şekil 4.30'da görüldüğü gibi Si-

L partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu 6 saate kadar artmakta ve 12 saatte dengeye ulaşmaktadır.

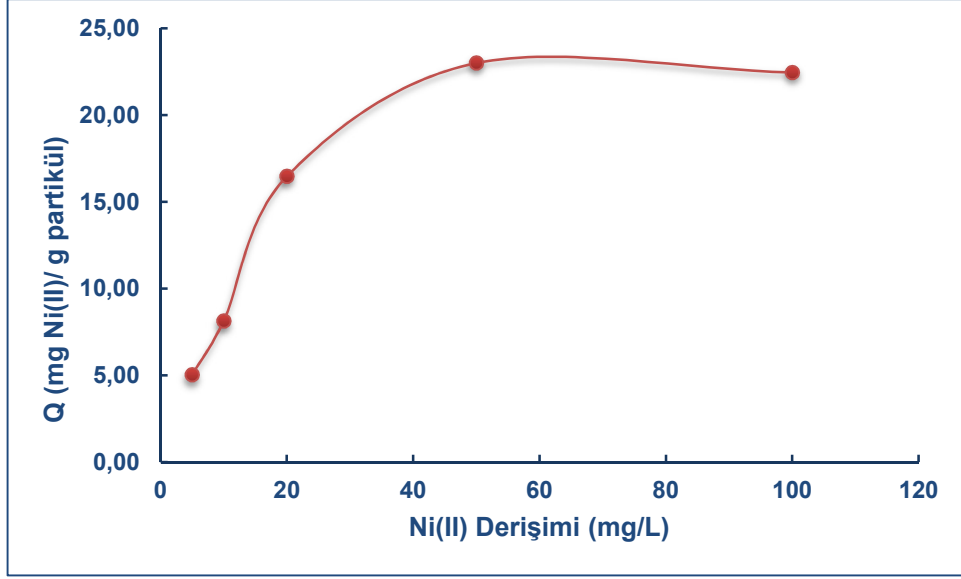


Şekil 4.30. Ni(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi: 20 mL, pH:6, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

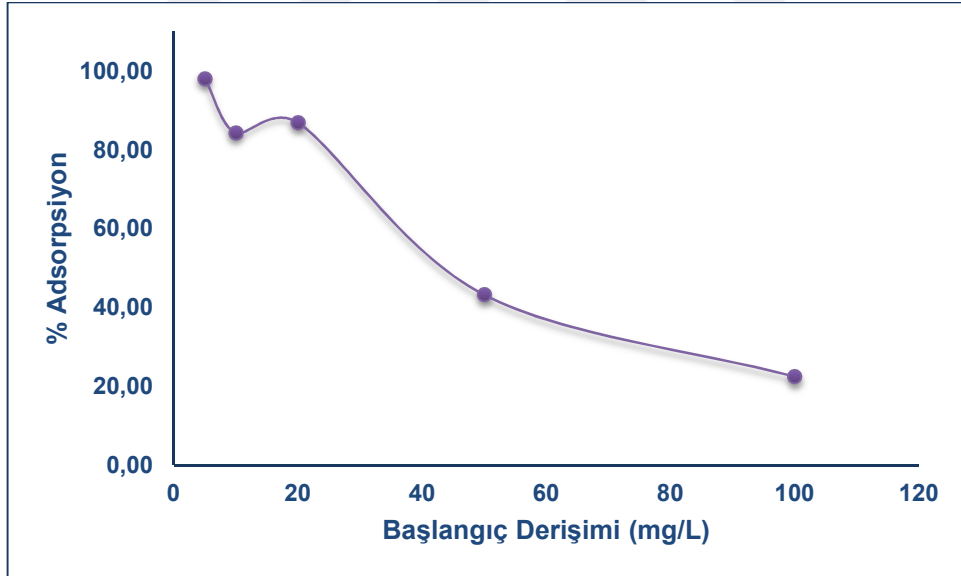
4.3.5.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-L partiküllerin Ni(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 5-100 mg/L arasında değişen derişimlerdeki 20 mL Ni(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Ni(II) çözeltilerinin pH'ı 6'ya ayarlandıktan sonra 12 saat Si-L partiküller ile etkileştirilmiştir. Şekil 4.31'de verilen Ni(II) derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiğinde görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon kapasitesine 50 mg/L'de 23.01 mg/g değeriyle ulaşılmıştır.

Şekil 4.32'de aynı değerlere ait % adsorpsiyon grafiği verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 20 mg/L'e kadar Ni(II) iyonları yaklaşık %90 oranında çözeltiden uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 4.31. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Ni(II) derişiminin etkisi (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 12 saat)



Şekil 4.32. Farklı derişimlerdeki çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi

4.3.5.4. Si-L Partiküllerin Ni(II) İçin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Performansı

Si-L partiküllere optimum adsorpsiyon koşullarında gerçekleştirilen 20 mg/L Ni(II)'nin adsorpsiyonu sonrası desorbe edilmesi ve partiküllerin tekrar

kullanılabilirliğini belirlemek için diğer iyonlarda kullanılan reaktifler kullanılarak ard arda adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

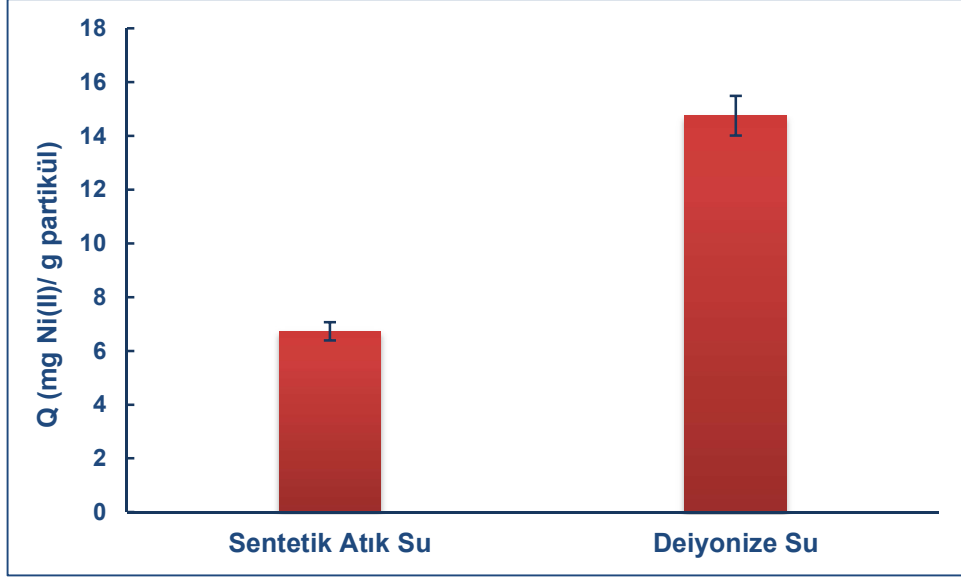
Çizelge 4.9’da verilen geri kazanım değerlerine göre EDTA ve EDTA+HCl çözeltileri desorpsiyon reaktifi olarak seçilmiştir. Ayrıca partiküllerin, adsorpsiyon verimi önemli ölçüde etkilenmeksizin iki kez kullanılabileceği gözlenmiştir.

Çizelge 4.9. Ni(II) iyonları için Si-L partiküllerin I. ve II. adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne ait sonuçlar (Ni(II); 20 mg/L) (N=3)

Desorpsiyon Çözeltisi	Adsorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
(I) 0.05 M HCl	16.60±0.44	16.49±0.46	99.3
(II) 0.05 M HCl	0.36±0.10	-	-
(I) 0.10 M HCl	15.72±0.53	15.62±0.57	99.4
(II) 0.10 M HCl	0.75±0.17	-	-
(I) 0.50 M HCl	15.66±0.42	16.06±0.27	103
(II) 0.50 M HCl	0.82±0.13	-	-
(I) 0.01 M EDTA	15.65±0.27	14.61±0.68	93.4
(II) 0.01 M EDTA	15.22±0.27	14.50±0.39	95.3
(I) 0.05 M EDTA	16.15±0.39	15.24±0.45	94.4
(II) 0.05 M EDTA	15.47±0.30	14.81±0.21	95.7
(I) 0.10 M EDTA	17.01±0.26	16.41±0.25	96.5
(II) 0.10 M EDTA	16.32±0.21	16.01±0.24	98.1
(I) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	16.50±0.38	16.81±0.61	102
(II) 0.01 M HCl+0.10 M EDTA	16.07±0.52	16.29±0.41	101

4.3.5.5. Si-L Partiküller İle Sentetik Atık Sudan Ni(II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Sentetik atık su numunesinden (Çizelge 4.5), 50 mg/L Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına ait grafik Şekil 4.33’te verilmiştir. İki saatlik adsorpsiyon süresinde, 50 mg/L Ni(II) iyonu için adsorpsiyon kapasitesi değeri 14.75 mg/g, sentetik atık suda ise bu değer 6.73 mg/g’dır. Bu değerler, farklı iyonların varlığında Si-L partiküllerin Ni(II) iyonu için adsorpsiyon performansının neredeyse yarıya düştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.33. Sentetik atık sudan Ni(II) iyonu adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, Ni(II) derişimi: 50 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

4.4. Si-APTMEs Partiküllere Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Tez kapsamında çalışılan metal iyonlarını adsorpsiyon kapasitesi Si-L partiküller yanında oldukça düşük kalan silika partiküllerin, APTMES bağlanmasıyla performansında nasıl bir değişim olduğunu belirlemek ve bunu Si-L partiküllerin performansı ile kıyaslamak amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 0.020 g Si-APTMEs partiküllerin üzerine 20 mL pH'ları ayarlanmış metal iyon çözeltilerinden, Si-L partiküller için maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan derişim değerlerinde eklemeler yapılmıştır. Ardından belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin sonunda çözelti kısmı partiküllerden ayrılmış ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan metal iyon derişimleri ölçülmüştür. Tanık çözeltilerinin hazırlanması için aynı miktar Si-APTMEs partiküllere 20 mL deiyonize su eklenmiş ve benzer deney koşulları uygulanmıştır.

AAS'de alınan ölçümler sonucunda Si-APTMEs için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin Si-L partiküller kullanıldığı durumda elde edilen değerlerle karşılaştırılması Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere Si-L partiküller için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Si-APTMEs için elde edilen değerlerden, Pb(II) için 14.0, Cu(II) için 35.3, Cd(II) için 32.1, Co(II) için 13.5

ve Ni(II) için 7.1 kat daha fazladır. Dolayısıyla silika partiküllere APTMES aracılığıyla immobilize edilen ligandın, partiküllerin adsorpsiyon performansını artırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.10. Si-APTMEs partiküllerin metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin Si-L partiküllerle karşılaştırılması

Metal İyonu	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Q _{Si-APTMEs} (mg/g)	Q _{Si-L} (mg/g)
Pb(II)	100	4.89	68.56
Cu(II)	50	0.58	20.48
Cd(II)	100	0.77	24.69
Co(II)	100	1.02	13.74
Ni(II)	50	3.25	23.01

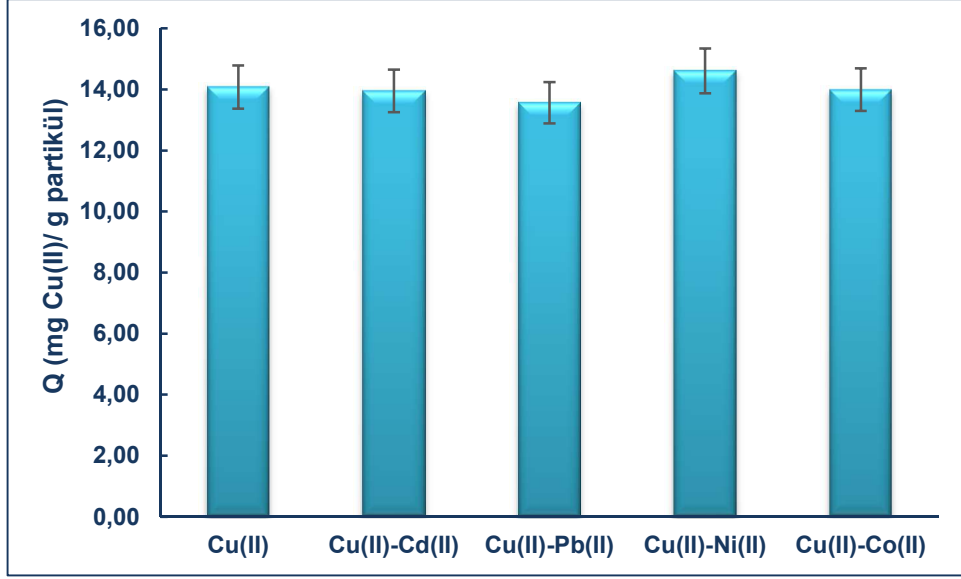
4.5. Metal İyonlarının Yarışmalı Adsorpsiyon Çalışmaları

Çevresel atık sularda ağır metal iyon bileşimi oldukça karmaşıktır. Bu sebeple birden fazla metal iyonu içeren ortamlarda, Si-L partiküllere metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla ikili ve beşli yarışmalı adsorpsiyon deneyleri yapılarak çalışılan her bir metal iyonu için adsorpsiyon kapasitesindeki değişim, metal iyonunun tek başına olduğu durum ile kıyaslanmıştır.

4.5.1. İkili Yarışmalı Adsorpsiyon

Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının ikili gruplar halinde çözelti ortamına eklendiği bu deneylerde 20 mL örnek hacmi ile çalışılmıştır. Her bir metal iyonu derişiminin 20 mg/L olduğu çözeltinin pH'ı 6'ya ayarlanmış ve 0.020 g Si-L partiküller ile 2 saat etkileştirilmiştir. Üç tekrarlı sonuçlar Şekil 4.34-4.38'de verilmiştir.

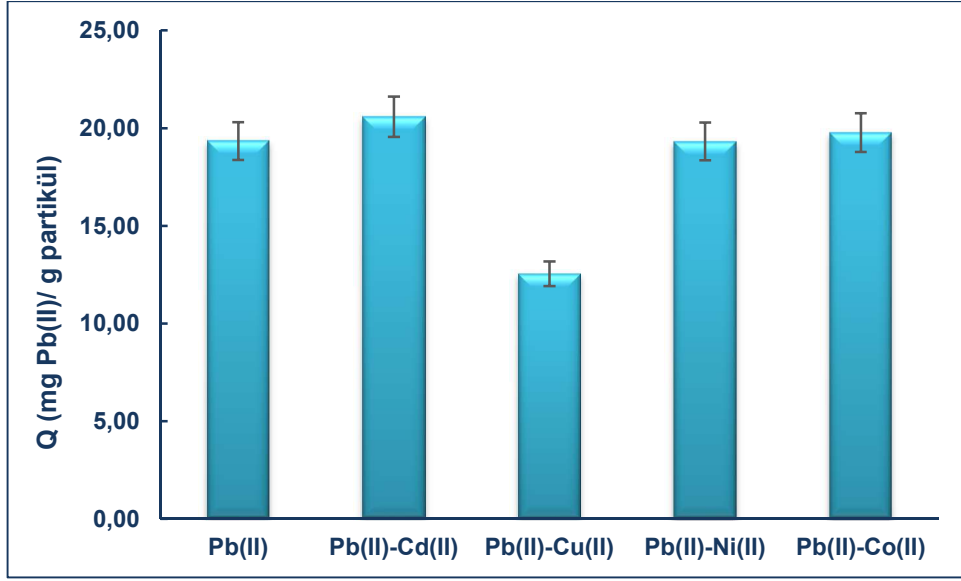
Şekil 4.34 incelendiğinde Si-L partiküllerin Cu(II) iyonlarını diğer metal iyonları varlığında hemen hemen aynı oranda adsorpladığı belirlenmiştir. Dolayısıyla diğer metal iyonlarının, 20 mg/L derişim değerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna girişim etkisi bulunmamaktadır.



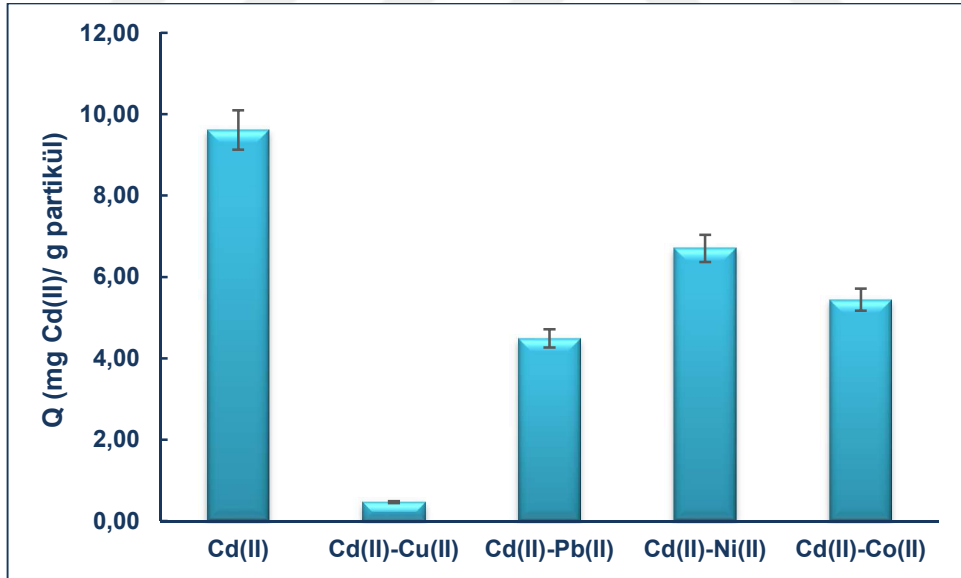
Şekil 4.34. Cu(II) iyonlarının, Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

Pb(II)'nin ikili yarışmalı adsorpsiyon sonuçlarında görüldüğü gibi (Şekil 4.35), Cu(II) iyonları varlığında Pb(II) adsorpsiyonu %35 oranında düşmektedir. Diğer metal iyonlarının bulunduğu durumda ise Pb(II)'ye ait adsorpsiyon kapasitesinin fazla değişmediği Şekil 4.35'te görülmektedir. Bu durum, Si-L partiküllerin Pb(II) adsorpsiyonuna Cu(II) iyonlarının engelleme yaptığını göstermektedir.

Şekil 4.36'da görüldüğü gibi, Si-L partiküllerin Cd(II) iyonu için adsorpsiyon performansını ortamda bulunan diğer metal iyonlarının tamamı etkilemekte olup, Cu(II) iyonları varlığında Cd(II) hemen hemen hiç adsorplanmamaktadır. Cd(II) iyonlarının adsorplanmasına diğer iyonların etkisi sırasıyla Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Ni(II) şeklinde olduğu görülmektedir.

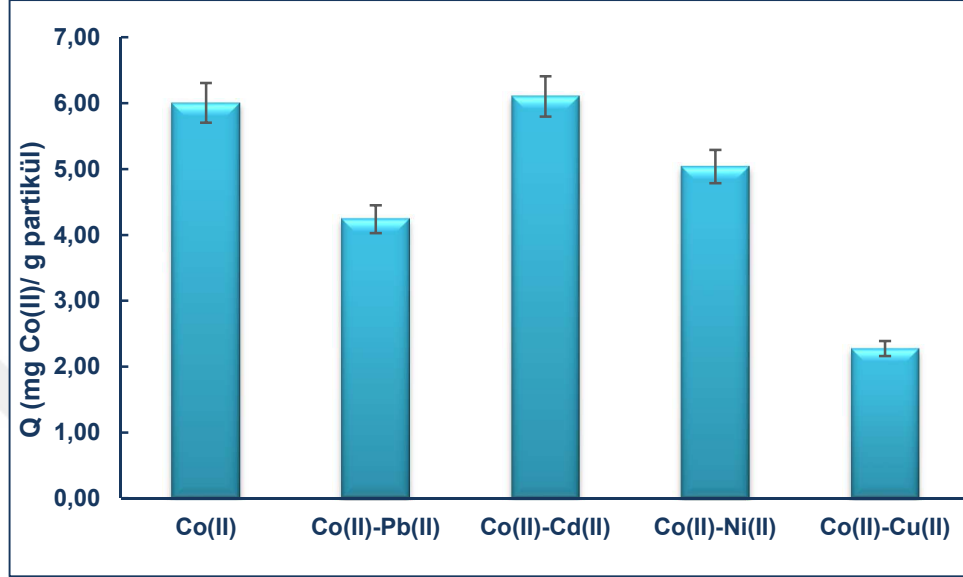


Şekil 4.35. Pb(II) iyonlarının, Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)



Şekil 4.36. Cd(II) iyonlarının, Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

Şekil 4.37, Co(II) iyonlarının adsorpsiyon performansının Cd(II) varlığında değişmediğini göstermektedir. Ancak Cu(II), Pb(II) ve Ni(II)'nin olduğu durumda Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu sırasıyla %62, %29 ve %16 düşmektedir.

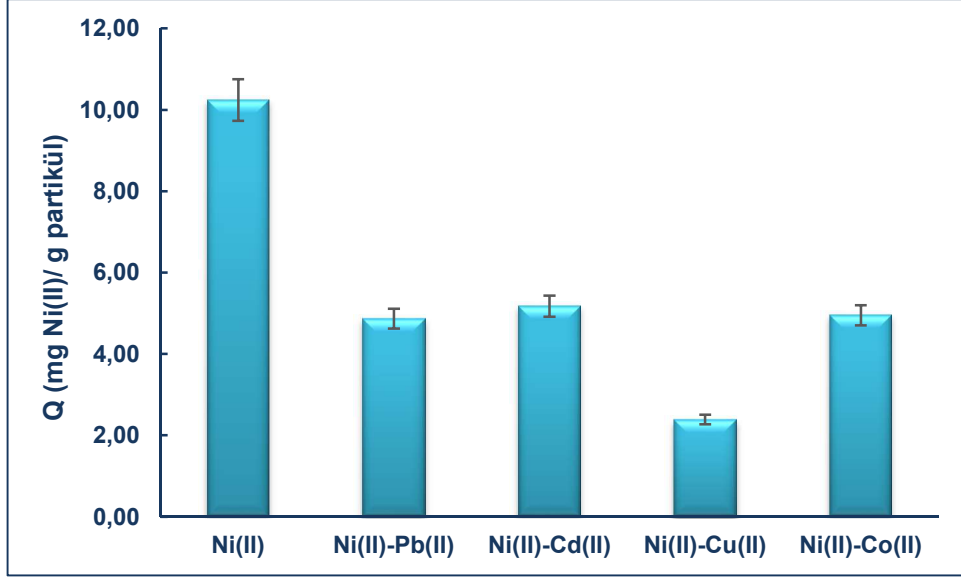


Şekil 4.37. Co(II) iyonlarının, Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

Şekil 4.38'de, Ni(II) iyonunun, ikili karışımlarında adsorpsiyon davranışı diğer metal iyonlarında gözlenen duruma benzemektedir, yani Cu(II) iyonlarının varlığında Si-L partiküllerin Ni(II)'ye ait adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüş olduğu gözlenmiştir (%76). Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının bulunduğu ortamda ise bu düşüş %49-%52 arasındadır.

İkili yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda Si-L partiküllerin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına karşı daha seçici davrandığı ortaya çıkmıştır.

Ayrıca metal iyonlarının ikili yarışmalı adsorpsiyon verilerinden seçicilik katsayıları ($S_{A/B}$) hesaplanmıştır. Çizelge 4.11'de verilen değerler Eşitlik 4.1 kullanılarak elde edilmiştir [78].



Şekil 4.38. Ni(II) iyonlarının, Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) iyonları ile ikili karışımlarının Si-L partiküllere yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 20 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

$$S_{A/B} = \frac{(C_{A1} - C_{A2}) \times C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2}) \times C_{A2}} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

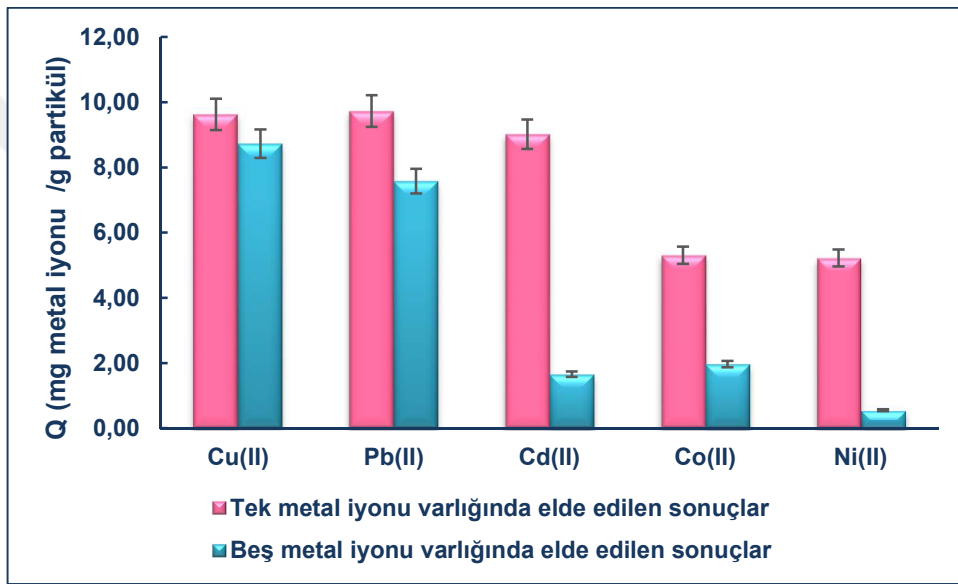
$S_{A/B}$ seçicilik katsayısı, C_{A1} ve C_{B1} adsorpsiyon öncesi metal iyonlarının derişimlerini, C_{A2} ve C_{B2} ise adsorpsiyon sonrası dengedeki metal iyonlarının derişimlerini ifade etmektedir.

Çizelge 4.11. Cu(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) için hesaplanan seçicilik katsayıları ($S_{A/B}$)

Metal İyonları (A-B)	Seçicilik Katsayısı ($S_{A/B}$)	Metal İyonları (A-B)	Seçicilik Katsayısı ($S_{A/B}$)
Cu-Pb	1.47	Pb-Cd	26.5
Cu-Co	31.7	Pb-Ni	35.3
Cu-Cd	64.4	Co-Cd	1.28
Cu-Ni	72.3	Co-Ni	1.75
Pb-Co	24.8	Cd-Ni	1.38

4.5.2. Beşli Yarışmalı Adsorpsiyon

Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ve her bir iyon derişiminin 10 mg/L olduğu çözelti ortamında Si-L partiküllerin adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Bunun için beş metal iyonunu da içeren çözeltiden 20 mL alınarak pH 6'ya ayarlanmış ve bu çözelti 0.020 g Si-L partiküller ile 2 saat etkileştirilmiştir. Si-L partiküllerin, metal iyonlarının tek başına olduğu durumdaki adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile beşli karışımında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.39'da verilmiştir.

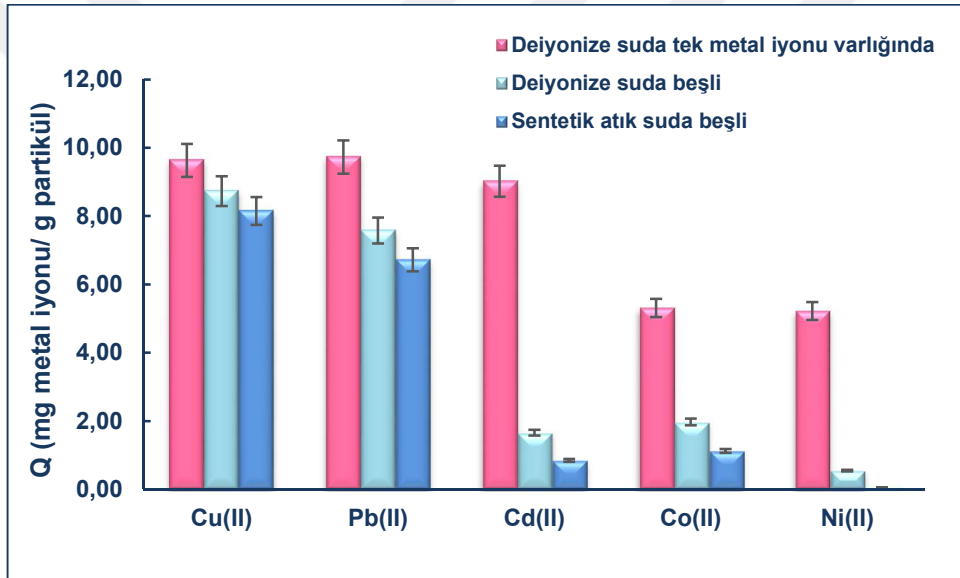


Şekil 4.39. Metal iyonlarının Si-L partiküllere beşli yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 10 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

Şekil 4.39'da görüldüğü gibi beş metal iyonunun da bir arada olduğu durumda, Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi ortamda sadece Cu(II) veya Pb(II) olduğu durumda kıyasla çok fazla değişmemektedir. Diğer taraftan 2 saatlik adsorpsiyon süresi seçildiğinden en fazla etkilenen iyon Ni(II)'dir. Bu sonuçlar ikili adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, Si-L partiküllerin seçiciliğinin Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Cd(II) > Ni(II) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

4.5.3. Metal İyonlarının Birarada Bulunduğu Sentetik Atık Suda Adsorpsiyonu

Si-L partiküllerin atık su ortamında birarada bulunan beş metal iyonunu da uzaklaştırma verimini belirlemek amacıyla, sentetik atık su numunesine her bir metal iyon derişimi 10 mg/L olacak şekilde ekleme yapılmıştır. Bu çözeltiden 20 mL alınarak pH'ı 6'ya ayarlanmış ve 0.020 g Si-L partikül ile 2 saat etkileştirilmiştir. Bu işlemin ardından Si-L partiküllerin her bir metal iyonu için adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tek bir metal iyonunun olduğu ve beşli karışım çözeltisinin olduğu durumda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Metal iyonlarının Si-L partiküllere sentetik atık suda beşli yarışmalı adsorpsiyonu (Deney koşulları; Si-L miktarı: 0.020 g, metal iyon derişimi: 10 mg/L, pH:6, çözelti hacmi: 20 mL, karıştırma hızı: 400 devir/dk, karıştırma süresi: 120 dk, N=3)

Elde edilen sonuçlar aynı koşullarda deiyonize suda gerçekleştirilen beşli yarışmalı adsorpsiyon sonuçları ile kıyaslandığında, tüm metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Ancak iyon derişimi yüksek olan bu ortamda Ni(II) iyonlarının adsorplanmadığı, Cd(II) ve Co(II) iyonlarının ise daha düşük oranda adsorplandığı bulunmuştur. Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon

kapasitelerinde önemli oranda bir değişme gözlenmemesi Si-L partiküllerin bu metal iyonlarına karşı daha seçici olduğunu bir kez daha göstermektedir.

4.6. Si-L Partiküller İle Literatürde Yer Alan Benzer Adsorbentlerin Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) Adsorpsiyon Performanslarının Karşılaştırılması

Literatürde metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan benzer adsorbentlerin performansı, bu çalışmada hazırlanan Si-L partiküllerin performansı ile Çizelge 4.12’de karşılaştırılmıştır.



Çizelge 4.12. Si-L partiküllerin metal iyonlarını adsorpsiyonuna ait performansının literatürdeki benzer adsorbentlerle karşılaştırılması

Adsorbent	Metal İyonu	Derişim Aralığı (mg/L)	pH	Etkileşim Süresi (dk)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Ref.
DETA monosalisilaldehit modifiye Si	Cu(II)	200	5.25	30	54.52	[48]
4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) immobilize silika (Si-CPGO)	Cu(II)	635-3175	5.00	90	3.49	[69]
İzonitroasetofenon 4-aminobenzohidrazon immobilize Si	Cu(II)	2-40	5.50	90	2.03	[95]
Sülfanilamid immobilize Si	Cu(II)	5-30	5.00	15	34.91	[70]
Resasetofenon immobilize Si	Cu(II)	0.033-1	6.00	10	11.84	[71]
N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendamin modifiye Si	Cu(II)	5-100	5.50	120	16.60	[72]
PAAH modifiye Si	Cu(II)	2-10	6.00	120	0.76	[74]
Si-L	Cu(II)	2-50	5.00	120	20.48	Bu çalışma
DETA bissalisilaldehit modifiye Si	Pb(II)	685	6.05	30	37.50	[48]
Resasetofenon immobilize Si	Pb(II)	0.033-1	6.00	10	13.80	[71]
N-[3-(trimetoksisilil)propil]etilendamin modifiye Si	Pb(II)	20-250	6.00	60	38.12	[72]
Si-L	Pb(II)	5-100	6.00	120	68.56	Bu çalışma
DETA bisnaftaldehit modifiye Si	Cd(II)	371	6.60	30	43.84	[48]
Resasetofenon immobilize Si	Cd(II)	0.033-1	6.00	25	6.50	[71]
Si-L	Cd(II)	5-100	6.00	120	24.69	Bu çalışma
4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) immobilize silika (Si-CPGO)	Co(II)	589-2947	6.00	90	2.48	[69]
Resasetofenon immobilize Si	Co(II)	0.033-1	6.00	10	21.50	[71]
PAAH modifiye Si	Co(II)	2-10	5.00	120	1.10	[74]
Si-L	Co(II)	5-100	6.00	120	13.74	Bu çalışma
DETA mononaftaldehit modifiye Si	Ni(II)	195	6.20	30	14.97	[48]
4,4-oksi bis(klorofenilglioksim) immobilize silika (Si-CPGO)	Ni(II)	587-2935	6.00	90	2.00	[69]
Sülfanilamid immobilize Si	Ni(II)	5-15	5.00	15	23.62	[70]
Resasetofenon immobilize Si	Ni(II)	0.033-1	6.00	10	14.90	[71]
PAAH modifiye Si	Ni(II)	2-50	7.00	120	0.82	[74]
Si-L	Ni(II)	5-50	6.00	720	23.01	Bu çalışma

4.7. Adsorpsiyon İzotermi

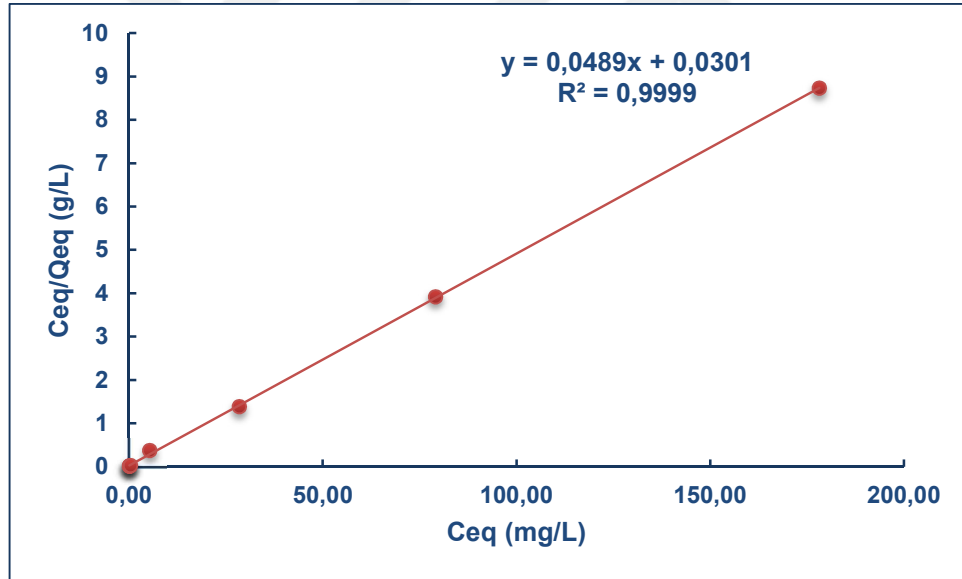
Si-L partiküller ile hedef metal iyonları arasındaki etkileşimler ve partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon işleminin özellikleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Adsorpsiyon işlemleri sonucunda herbir metal iyonunun adsorpsiyon verilerinden Langmuir (Şekil 4.41-Şekil 4.45), Freundlich (Şekil 4.46- Şekil 4.50) ve D-R izoterm (Şekil 4.51- Şekil 4.55) grafikleri çizilmiştir.

4.7.1. Langmuir İzotermi

4.7.1.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Si-L'nin değişen derişimlerdeki Cu(II) iyonlarını adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilere Langmuir izoterm modeli uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.41. Cu(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

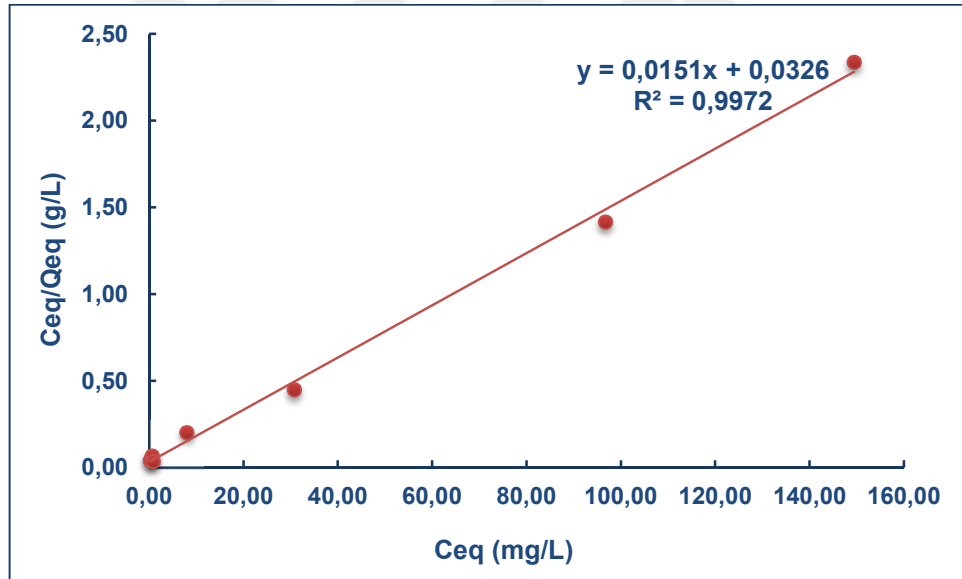
Si-L'nin Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q) deneysel verilerden 20.48 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ise 20.45 mg/g'dır ve bu değerin deneysel adsorpsiyon kapasitesine çok yakın olduğu görülmektedir. Langmuir adsorpsiyon sabiti 1.62 L/mg, korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9999'dur. R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi için Si-L partiküllere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca R_L değeri 200

mg/L Cu(II) için 0.003 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir.

4.7.1.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Farklı derişimlerdeki Pb(II) iyonlarının, Si-L partiküllere adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilere Langmuir izoterm modeli uygulanmıştır (Şekil 4.42).

Si-L'nin Pb(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q) deneysel verilerden 68.56 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerin, eğimden elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi ile yakın olduğu görülmektedir ($Q_{\max}=66.22$ mg/g). Langmuir sabiti 0.46 L/mg, korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9972'dir. R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermine Si-L partiküllere Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna uygun olduğunu göstermektedir. 200 mg/L Pb(II) için R_L değeri 0.011 olarak hesaplanmıştır.



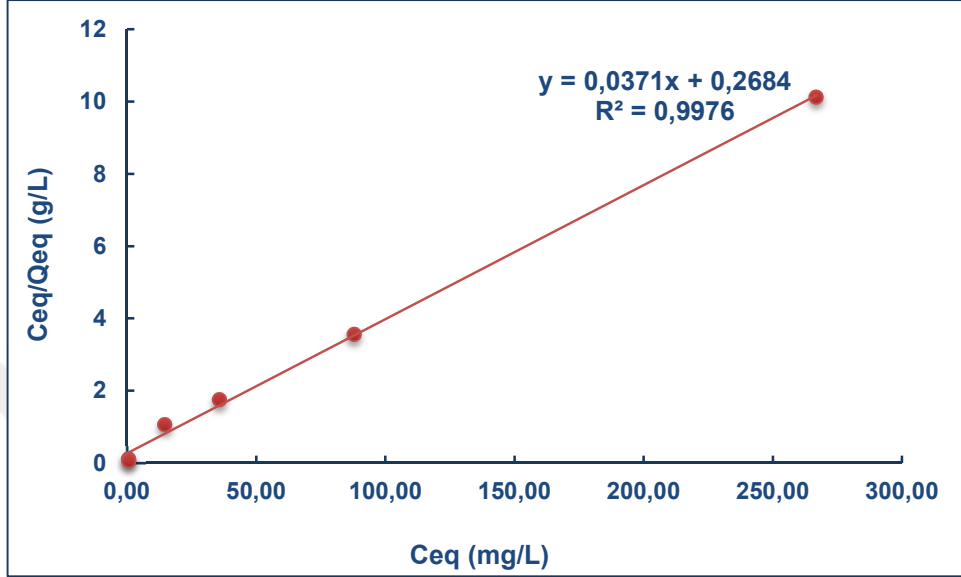
Şekil 4.42. Pb(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

4.7.1.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Si-L partiküllere Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen verilere Langmuir izotermine uygulanması sonucu oluşturulan grafik Şekil 4.43'te verilmiştir.

Grafikten elde edilen verilere göre teorik adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$) 26.95 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerin, 24.69 mg/g olan deneysel adsorpsiyon

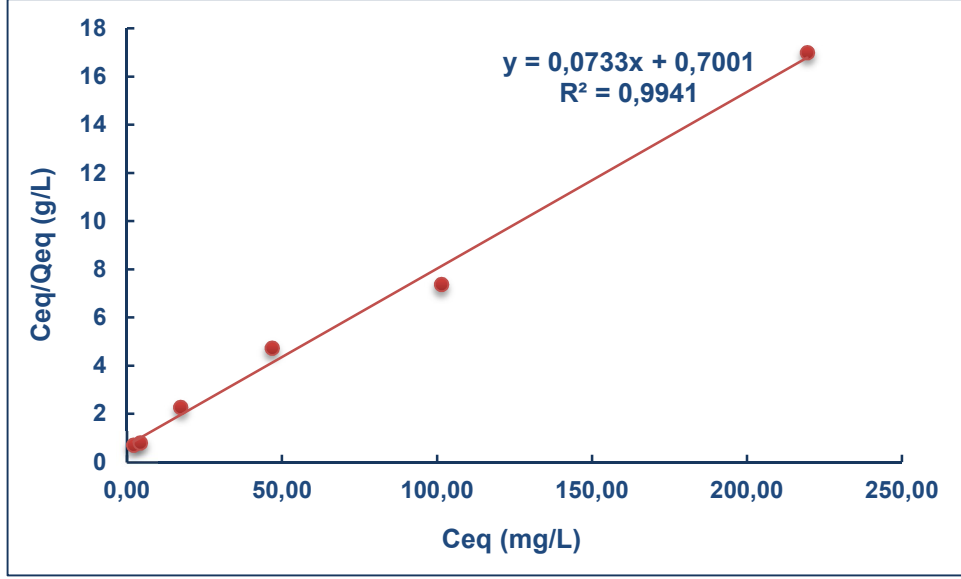
kapasitesine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Langmuir sabiti 0.14 L/mg, korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9976'dır. R_L değeri ise 250 mg/L Cd(II) için 0.028 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.43. Cd(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

4.7.1.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

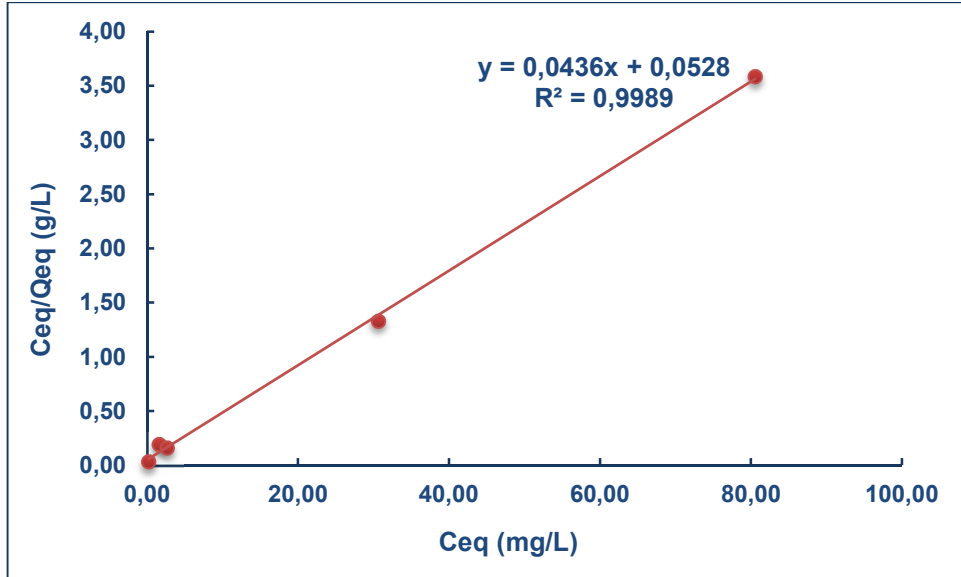
Co(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi Şekil 4.44'te görülmektedir. Co(II) için eğimden elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi 14.73 mg/g, deneysel verilerden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değeri ise 13.64 mg/g'dır. Görüldüğü gibi teorik ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri birbirine çok yakındır. Langmuir sabiti 0.11 L/g, korelasyon katsayısı (R^2) 0.9941'dir. R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi bu adsorpsiyon işlemine uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca R_L (0.046) değerinin 0 ile 1 arasında olması bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.44. Co(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

4.7.1.5. Si-L Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi

Si-L partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin uygunluğu incelenmiştir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45. Ni(II) iyonlarına ait Langmuir izotermi

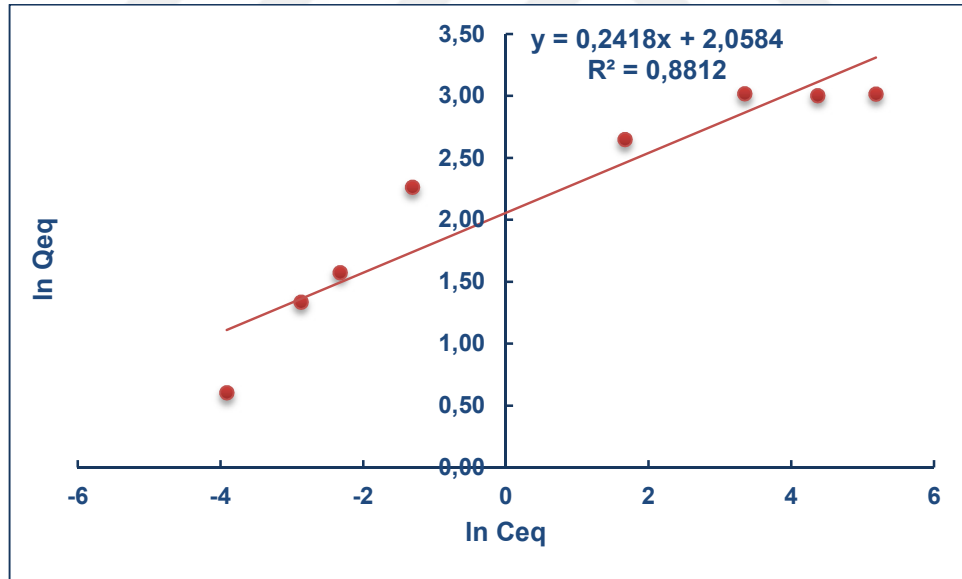
Si-L partiküllerin Ni(II) için $Q_{\max}$ değeri, deneysel verilerden 23.01 mg/g olarak hesaplanmıştır. Teorik $Q_{\max}$ değeri ise 22.94 mg/g olarak bulunmuştur. Doğrunun y-

eksenini kestiği nokta kullanılarak, Langmuir sabiti 0.83 L/mg olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2) 0.9989, 100 mg/L Ni(II) için R_L değeri ise 0.012'dir. Korelasyon katsayısı Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca teorik ve deneysel adsorpsiyon kapasiteleri birbirine çok yakındır. R_L değerinin 0-1 arasında olması Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir.

4.7.2. Freundlich İzotermi

4.7.2.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Si-L partiküllerin Cu(II) iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir (Şekil 4.46). Grafikte elde edilen korelasyon katsayısının ($R^2=0.8812$) Langmuir izoterm grafiğinden elde edilen değere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Doğrunun y-eksenini kestiği noktadan K_F değeri 7.83, doğrunun eğiminden ise $1/n$ değeri 0.24 olarak hesaplanmıştır.



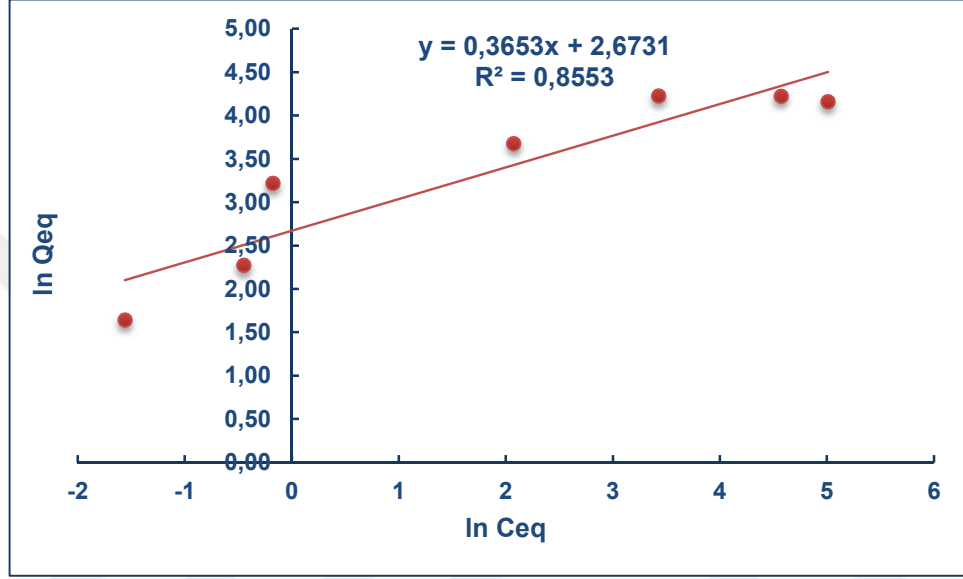
Şekil 4.46. Cu(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

4.7.2.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Si-L partiküllere Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen verilere Freundlich adsorpsiyon denklemi uygulanmıştır (Şekil 4.47).

Şekil 4.47’de görüldüğü gibi korelasyon katsayısı (R^2) 0.8553 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu korelasyon katsayısı değeri Langmuir izotermi sonucu elde edilen korelasyon değeri ile kıyaslandığında ($R^2=0.9972$), Pb(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Elde edilen verilerden K_F değeri 14.49, $1/n$ değeri 0.37 olarak hesaplanmıştır.

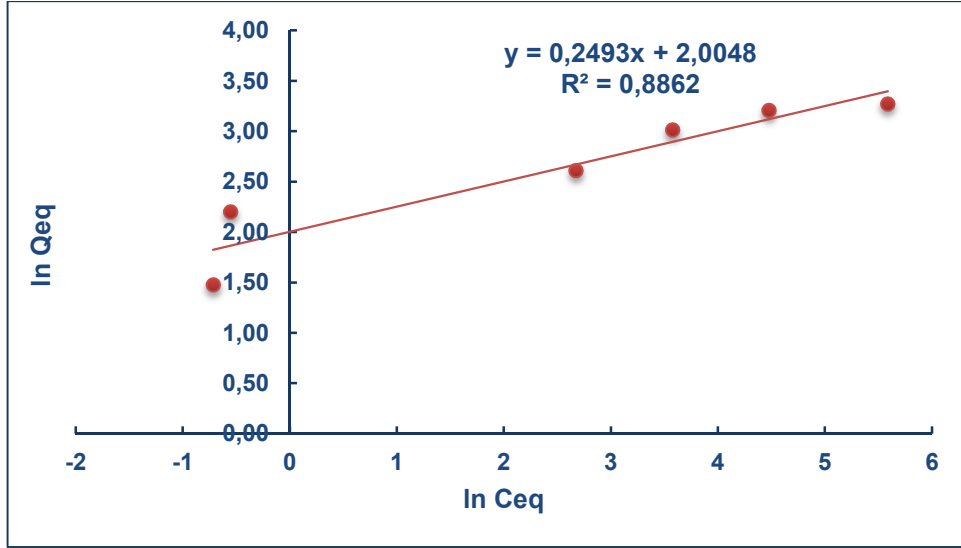


Şekil 4.47. Pb(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

4.7.2.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Si-L partiküllere Cd(II) adsorpsiyonunda Freundlich izoterminin uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.48’de verilmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi korelasyon katsayısı (R^2) 0.8862’dir ve bu değer Langmuir izotermine göre daha düşüktür ($R^2=0.9976$). K_F değeri 7.42, $1/n$ değeri ise eğimden 0.25 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uymaktadır.

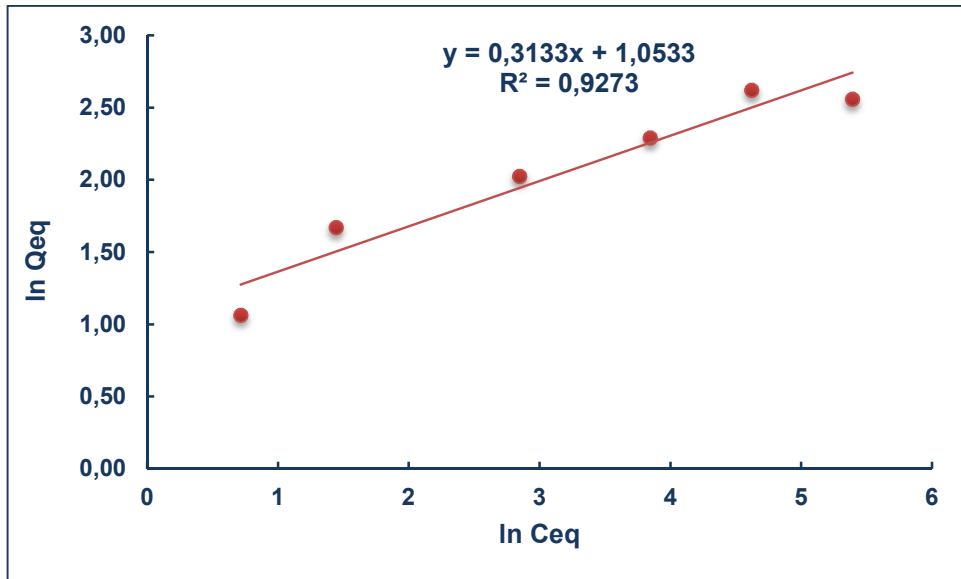


Şekil 4.48. Cd(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

4.7.2.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Si-L partiküllere Co(II) iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen verilere uygulanan Freundlich izotermi Şekil 4.49'da verilmiştir.

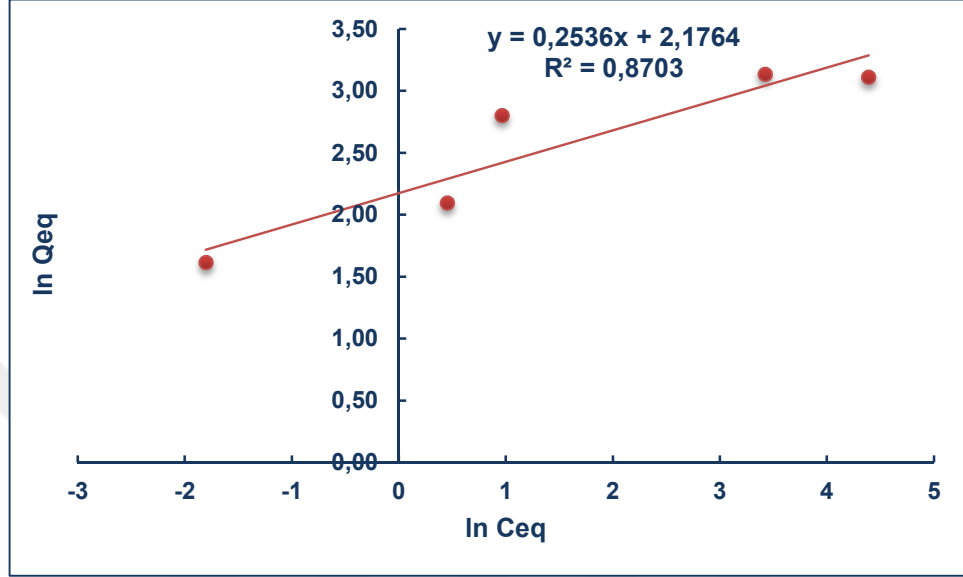
Grafikten elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) 0.9273'dür ve Langmuir izoterminden elde edilen korelasyon katsayısı ile karşılaştırıldığında ($R^2=0.9941$) daha düşüktür. K_F değeri 2.87, $1/n$ değeri ise 0.31 olarak eğimden hesaplanmıştır.



Şekil 4.49. Co(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

4.7.2.5. Si-L Partiküllere Ni(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi

Farklı derişimlerdeki Ni(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonundan elde edilen verilere Freundlich denklemi uygulanmıştır (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. Ni(II) iyonlarına ait Freundlich izotermi

Şekil 4.50'de görüldüğü gibi korelasyon katsayısı (R^2) 0.8703'dür ve Langmuir izoterminden elde edilen katsayıdan (0.9989) daha düşüktür. K_F değeri 8.82 olarak hesaplanmıştır. $1/n$ değeri 0.25'dir.

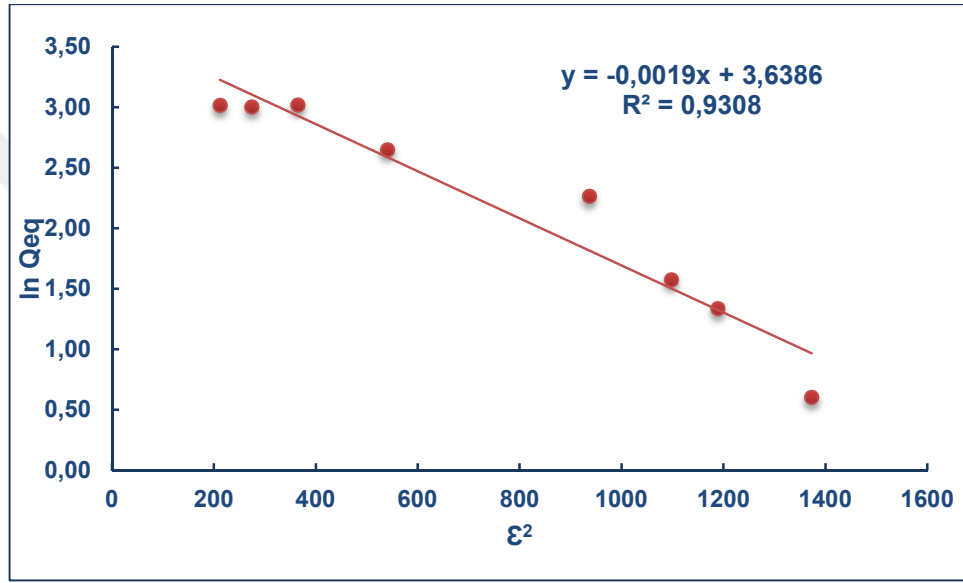
Si-L partiküllere Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna Langmuir ve Freundlich izotermelerinin uygunluğu incelenmiş olup hesaplanan parametreler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Freundlich izotermelerinden elde edilen korelasyon katsayıları Langmuir izotermelerinden elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Langmuir izotermelerinde tüm metal iyonları için korelasyon katsayılarının daha yüksek olması ve R_L değerlerinin 1'den çok daha düşük çıkması, metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Bu durum metal iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu göstermektedir.

4.7.3. D-R İzotermi

4.7.3.1. Si-L Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

Cu(II) iyonlarının, Si-L partiküllere adsorpsiyonunun D-R izotermine uygunluğu incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.51’de verilmiştir.

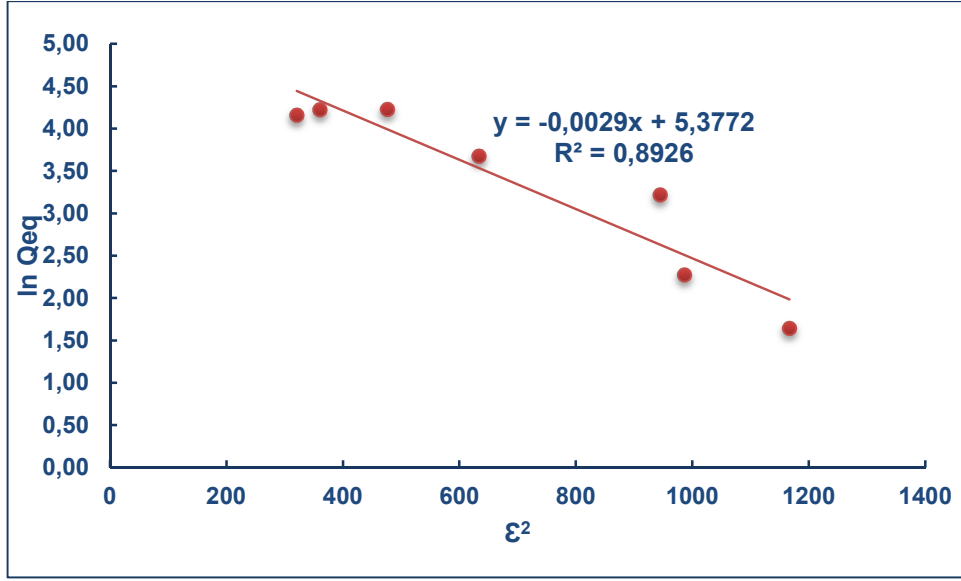
Grafikten elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) 0.9308’dir. E değeri eğim kullanılarak ilgili eşitlikten 16 kJ/mol bulunmuştur. E değerinin 8 kJ/mol’den büyük olması adsorpsiyonun kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.51. Cu(II) iyonlarına ait D-R izotermi

4.7.3.2. Si-L Partiküllere Pb(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

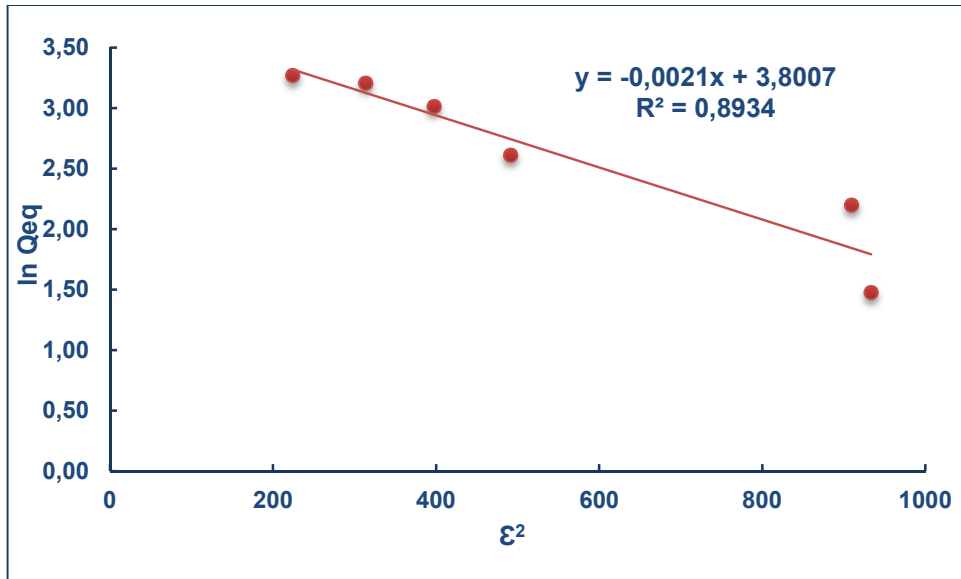
Pb(II) için D-R izotermine uygulanması sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.52’de grafiğe geçirilmiştir. Korelasyon katsayısı 0.8926, E değeri 13.13 kJ/mol bulunmuştur. Bu durum Si-L partiküller ile Pb(II) iyonları arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.52. Pb(II) iyonlarına ait D-R izotermi

4.7.3.3. Si-L Partiküllere Cd(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

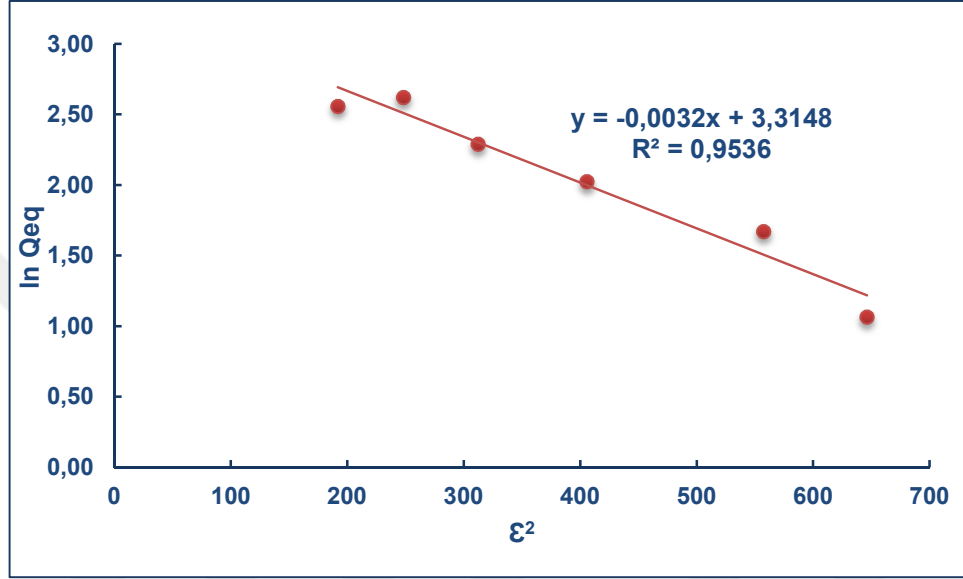
Si-L partiküllere Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait verilere D-R izoterm modelinin uygulanması sonucunda elde edilen grafiğin korelasyon katsayısının 0.8934 olduğu görülmektedir (Şekil 4.53). E değerinin, ilgili eşitlikten hesaplanması sonucunda 15.08 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Bu değer Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kimyasal etkileşimin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.53. Cd(II) iyonlarına ait D-R izotermi

4.7.3.4. Si-L Partiküllere Co(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

Si-L partiküllere Co(II) adsorpsiyonunda D-R izoterminin uygulanması Şekil 4.54'te verilmiştir. E değeri 12.50 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durum Co(II) iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonunda kimyasal etkileşimlerin varlığını göstermektedir. Korelasyon katsayısı Şekil 4.54'te görüldüğü gibi 0.9536'dır.



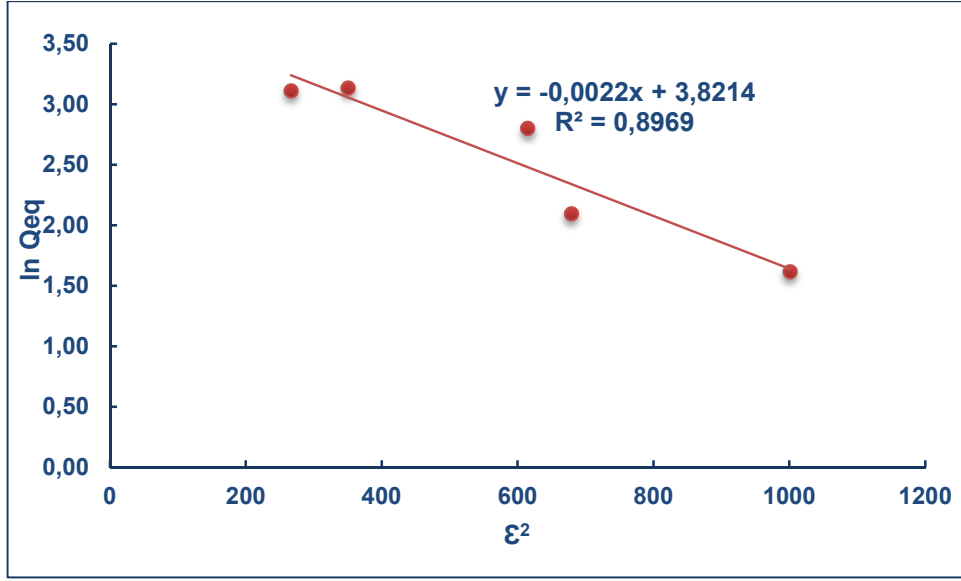
Şekil 4.54. Co(II) iyonlarına ait D-R izotermi

4.7.3.5. Si-L Partiküllere Ni(II) Adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi

Si-L partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için oluşturulan D-R izoterm grafiğinden (Şekil 4.55), E değeri 15.08 kJ/mol bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E), Si-L partiküllere Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Tez kapsamında çalışılan metal iyonları ile Si-L partiküller arasındaki etkileşim mekanizmalarını açıklamak amacıyla uygulanan D-R izotermi sonucunda elde edilen E değerleri metal iyonlarının kimyasal olarak Si-L partiküllere adsorplandığını göstermektedir.

Hedef metal iyonları için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm denklemleri kullanarak hesaplanan değerler Çizelge 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.55. Ni(II) iyonlarına ait D-R izotermi

Çizelge 4.13. Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) İyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm değerleri

	Deneysel	Langmuir				Freundlich			D-R		
Metal İyonu	Q (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²	K _F	1/n	R ²	Q _m (mg/g)	E	R ²
Cu(II)	20.48	20.45	1.62	0.003	0.9999	7.83	0.24	0.8812	38.04	16.00	0.9308
Pb(II)	68.56	66.22	0.46	0.011	0.9972	14.49	0.37	0.8553	216.42	13.13	0.8926
Cd(II)	24.69	26.95	0.14	0.028	0.9976	7.42	0.25	0.8862	46.71	15.08	0.8934
Co(II)	13.74	13.64	0.11	0.046	0.9941	2.87	0.31	0.9273	27.52	12.50	0.9536
Ni(II)	23.01	22.94	0.83	0.012	0.9989	8.82	0.25	0.8703	45.67	15.08	0.8969

5. SONUÇLAR

Uygun fonksiyonel grup ile modifiye edilmiş silika partiküller çevresel sularda ve atık sularda bulunan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen silika jelin modifiye edilerek su örneklerinden Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması amaçlanmıştır.

İlk olarak silika partiküller (Si), 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) ile modifiye edilmiş ve elde edilen partiküller Si-APTMS olarak adlandırılmıştır. Ardından Si-APTMS partiküllerin hedef metal iyonlarına karşı seçiciliğini artırmak amacıyla benzotiyazol türevi olan bir ligand (HPBT) (5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol) sentezlenmiştir. Elde edilen ligand (HPBT) APTMS aracılığıyla silika yapısına immobilize edilmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılacak olan bu partiküller Si-L olarak adlandırılmıştır.

Ligandın yapısı FT-IR, NMR, elementel analiz ve GC-MS ile aydınlatılırken, Si, Si-APTMS ve Si-L partiküllerin karakterizasyonu için FT-IR, NMR, SEM, EDX, elementel analiz ve BET analizleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek ligandın yapısı aydınlatılmış ve silika partiküllerin modifikasyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Silika partiküllere ligandın bağlanmasından sonra, BET yüzey alanı ölçümleri sonucu elde edilen izoterm eğrisinde önemli bir değişiklik gözlenmemesi, yüzey alanı ve gözenek boyutunda ise küçük oranda değişimlerin gözlenmesi, ligandın gözeneklerden ziyade yüzeye daha fazla bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir.

pH, etkileşim süresi, metal iyonlarının başlangıç derişimi gibi parametreler araştırılarak, Si-L partiküllerin hedef metal iyonlarını adsorpsiyon-desorpsiyon koşulları optimize edilmiştir. En uygun çalışma pH'ı Cu(II) için pH 5, diğer metal iyonları için pH 6 olarak seçilmiştir. Si-L partiküller ve metal iyonlarının etkileşim süresinin adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu 2 saatte dengeye ulaşırken, Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon dengesine ulaşması 12 saat sürmüştür. Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde ve optimum

koşullarda Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) çözeltileriyle adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Si-L partiküllerin gramı başına 20 ± 0.50 mg Cu(II), 69 ± 0.55 mg Pb(II), 25 ± 0.35 mg Cd(II), 14 ± 0.50 mg Co(II) ve 23 ± 0.60 mg Ni(II) olduğu saptanmıştır.

Si-L partiküllerin tekrar kullanılabilirliği, ard arda yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir. İki kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde 0.1 M EDTA ve 0.01 M HCl çözeltilerinin karışımı ile desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. 2 saatlik sürenin sonunda partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmaksızın, metal iyonları için %97-%100 oranında desorpsiyon değerleri elde edilmiştir.

Partiküllerin adsorpsiyon performansına yabancı iyon etkisi sentetik atık su ortamında araştırılmıştır. Bu amaçla sentetik atık su numunesine 50 mg/L metal iyonu içerecek şekilde ekleme yapılmıştır ve adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri, aynı koşullarda deiyonize su ile yapılan adsorpsiyondan elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre tuz içeriği yüksek ortamlarda Si-L partiküllerin Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'ye ait performanslarında azalma olmadığı görülmüştür. Ortamda bulunan diğer iyonların Co(II) ve Ni(II) adsorpsiyonuna engelleme yaptığı saptanmıştır.

Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşük olan silika partiküllerin, APTMES bağlanmasıyla performansında nasıl bir değişim olduğunu belirlemek ve bunu Si-L partiküllerin performansı ile kıyaslamak amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Si-L partiküller için elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin Si-APTMES için elde edilen değerlerden, Pb(II) için 14.0, Cu(II) için 35.3, Cd(II) için 32.1, Co(II) için 13.5 ve Ni(II) için 7.1 kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla silika partiküllere APTMES aracılığıyla immobilize edilen ligand, partiküllerin adsorpsiyon performansını arttırmıştır.

Ayrıca Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ikili ve beşli yarışmalı adsorpsiyon deneyleri ile metal iyonları için Si-L partiküllerin hangi metal iyonuna karşı seçimli olduğu bulunmuştur. İkili yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda Si-L partiküllerin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına karşı daha seçici davrandığı ortaya çıkmıştır. Beş metal iyonunun da bir arada olduğu durumda, Si-L partiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin ortamda sadece

Cu(II) veya Pb(II) olduğu durumda çok fazla değişmediği görülmüştür. Diğer taraftan bu koşullardan en fazla etkilenen iyonun Ni(II) olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ikili adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlarla uyumlu olup, Si-L partiküllerin seçiciliğinin $Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde olduğu saptanmıştır.

Si-L partiküllere Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna Langmuir ve Freundlich izotermlerinin uygunluğu incelenmiştir. Langmuir izotermelerinde tüm metal iyonları için korelasyon katsayılarının daha yüksek olması ve R_L değerlerinin 1'den çok daha düşük çıkması, metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Bu durum metal iyonlarının Si-L partiküllere adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu göstermektedir.

Metal iyonları ile Si-L partiküller arasındaki etkileşim türünü açıklamak amacıyla Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli elde edilen adsorpsiyon verilerine uygulanmıştır. Hesaplanan E değerlerinin 8 ile 16 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ünlü N., *Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2004**.
- [2] Prado, A., G., Airoidi, C., Adsorption, Preconcentration and Seperation of Cations On Silica Gel Chemically Modified With The Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Analytica Chimica Acta*, 432, 201-211, **2001**.
- [3] 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 Materials*, 152, 690-698, **2008**.
- [4] Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III, *Metallurji Dergisi*, 136-138, **2004**.
- [5] Duffus, J., H., Worth, H., *Fundamental Toxicology for Chemist*, Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, **1996**.
- [6] Li, X., A., Zhou, D., M., Xu, J., J., Chen, H., Y., In-channel indirect amperometric dedection of heavy metal ions for electrophoresis on a poly(dimethylsiloxane) microchip, *Talanta*, 71, 1130-1135, **2000**.
- [7] Elci, L., Kartal, A., A., Soylak, M., Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 454-461, **2008**.
- [8] Salomons, W., Rooij, N., M., Kerdijk, H., Bril, J., Sediments as a Source for Contaminants, *Hydrobiologia*, 149, 13-30, **1987**.
- [9] Mishra, P., C., Patel, R., K., Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 319-325, **2009**.

- [10] Casas, J., S., Sordo, J., *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, First Edition, Elsevier, **2006**.
- [11] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf, (Haziran **2018**).
- [12] Sarkar B., *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, **2002**.
- [13] Poyraz B., Farklı Lokasyonlardan Alınan İçme Sularındaki Ağır Metal Analizi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2, 16-27, **2014**.
- [14] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/copper.pdf, (Haziran **2018**)
- [15] Luza, S., C., Speisky, H., C., Liver copper storage and transport during development: implications for cytotoxicity, *American Journal of Clinical Nutrition*, 63, 812-820, **1996**.
- [16] Tapiero, H., Townsend, D., M., Tew, K., D., Trace elements in human physiology and pathology, *Biomedicine&Pharmacotherapy*, 57, 386-387, **2003**.
- [17] Jarup, L., Akesson, A., Current status of cadmium as an environmental health problem, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238, 201-208, **2009**.
- [18] Ali, M., M., Murthy, R., C., Chandra, S., V., Developmental and long term neurobehavioral toxicity of low level in utero cadmium exposure in rats., *Neurobehavioral Toxicology&Teratology*, 8, 463-468, **1986**.
- [19] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf, (Haziran **2018**).
- [20] <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad69%20.pdf>, (Haziran **2018**).

- [21] Friberg, L., Nordber, G., F., Vouk, V., B., *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [22] Denkhaus, E., Salnikow, K., Nickel Essentiality, Toxicity and Carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 35-56, **2002**.
- [23] http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0014/123080/AQG2ndEd_6_10Nickel.pdf, (Haziran **2018**)
- [24] Alfassi, Z., B., Wai, C., M., *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Pres Inc., U.S.A., **1991**.
- [25] Worch, E., *Adsorption Technology In Water Treatment*, Walter De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [26] Masel, I., R., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley&Sons Inc., New York, **1996**.
- [27] <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/>, (Haziran **2018**)
- [28] Hatay, İ., *Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2006**.
- [29] Bailey, E., S., Olin, T., J., Bricka, R., M., Adrian, D., D., A Rewiev of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33, 2469-2479, **1999**.
- [30] Kumar, A., Rao, N., N., Kaul, S., N., Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy Metal Removal-Preparation, Characterization And Application, *Biosource Technology*, 71, 133-142, **2000**.

- [31] Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H., Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta*, 37, 491-517, **1990**.
- [32] Deorkar, N., V., Tavlarides, L., L., A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead, *Hydrometallurgy*, 46, 121-135, **1997**.
- [33] Arakaki, L., N., Airoidi, C., The considerable role of silylant agent in polymer surface modification, *Quimica Nova*, 22, 246-253, **1999**.
- [34] Jal, P., K., Patel, S., Mishra, B., K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 62, 1005-1028, **2004**.
- [35] Torun, M., *Silika Jel Yüzeyine 4-Amino-2-Hidroksiasetofenon Bileşiğinin İmmobilizasyonu ve Cu(II), Co(II), Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu*, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, **2013**.
- [36] Arakaki, L., N., Nunes, L., M., Simoni, J., A., Airoidi, C., Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface-adsorption of divalent cations and calorimetric data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 228, 46-51, **2000**.
- [37] Buszewski, B., Jezierska, M., Welniak, M., Berek, D., Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis, *Journal of Separation Science*, 21, 267-281, **1998**.
- [38] Vansant, E., F., Van Der Voort, P., Vrancken, K., C., *Characterization and Chemical Modification of The Silica Surface*, First Edition, Elsevier Science, Netherlands, **1995**.

- [39] Akdemir, E., *Sol Jel Yöntemi İle Sentezlenen Etilendiamin-Silika Materyali İle Nikel(II)'nin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, **2008**.
- [40] Dumrul, H., *Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi ve Bunların Bakır ve Nikel Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2009**.
- [41] Mahmoud M.E., Silica gel-immobilized Eriochrome black-T as a potential solid phase extractor for zinc(II) and magnesium(II) and calcium(II), *Talanta*, 45, 309-315, **1997**.
- [42] Deniz, R., T., Seijo, M., Fernandez, Z., Peron, A., M., Varela, H., Use of modified silica gel for concentrating Pb(II) and Cd(II) occurring in form of complex anions., *Ecletica Quimica*, 32, 13-16, **2007**.
- [43] Spange S., Silica surface modification by cationic polymerization and carbenium intermediates, *Progress in Polymer Science*, 25, 781-849, **2000**.
- [44] Biernat, J., F., Konieczka, P., Tarbet, B., J., Bradshaw, J., S., Izatt, R., M., Complexing and Chelating Agents Immobilized on Silica Gel and Related Materials and Their Application for Sorption of Inorganic Species, *Seperation an Purification Methods*, 23, 77-348, **1994**.
- [45] İmamoğlu, M., Güneş, V., Column Solid Phase Extraction of Copper and Nickel on Triethylenetetramine Bonded Silica Gel for their Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Instrumentation Science and Technology*, 36, 105-116, **2008**.
- [46] Erkmen, D., *Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzey-Başlatıcılı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu İle İçi boş Polimer Sistemlerin Hazırlanması*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, **2014**.

- [47] Voronkov, M., G., Vlasova, N., N., Pozhidaev, Y., N., Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents, *Applied Organometallic Chemistry*, 14, 287-303, **2000**.
- [48] Solimon, E., M., Mahmoud, M., E., Ahmed, S., A., Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's bases towards some heavy metal ions, *Talanta*, 54, 243-248, **2001**.
- [49] Gambero, A., Kubota, L., T., Gushikem, Y., Airoidi, C., Granjeiro, J., M., Taga, E., M., Alcantara, E., F., Use of Chemically Modified Silica with beta-Diketoamine Groups for Separation of alpha-Lactalbumin from Bovine Milk Whey by Affinity Chromatography, *Journal of Colloid Interface Sciences*, 185, 313-316, **1997**.
- [50] Köse, D., A., Necefoğlu, H., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Synthesis, structural, spectroscopic characterization and structural comparison of 3-hydroxybenzoate and nicotinamide/N,N diethylnicotinamide Zn(II), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 1233-1241, **2012**.
- [51] Köse, D., A., Necefoğlu, H., İçbudak, H., Synthesis and Characterization of N,N-Diethylnicotinamide-Acetylsalicylato Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 3508-3515, **2008**.
- [52] Schiff, H., Untersuchungen Über Salicin Derivate, *European Journal of Organic Chemistry*, 150, 193-200, **1869**.
- [53] Özbülbül, A., *Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2006**.

- [54] Erdanay, D., *Bazı Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2013**.
- [55] Öztürk, N., S., *Değişik Piridin Aldehitler İle Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **1998**.
- [56] Paşa, S., *Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2010**.
- [57] Hodnett, E., M., Willie, W., Schiff Bases of Salicylaldehyde and Their Cobalt(II) Derivatives as Antitumor Agents, *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*, 106-110, **1964**.
- [58] Kusmariya, B., S., Mishra, A., P., Experimental, theoretical and docking studies of 2-hydroxy Schiff base type compounds derived from 2-amino-4-chlorobenzenethiol, *Journal of Molecular Structure*, 1101, 176-188, **2015**.
- [59] Behpour, M., Ghoreishi, S., M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., Gandomi, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50, 2172-2181, **2008**.
- [60] Abdel-Latif, S., A., Hassib, H., B., Issa, Y., M., Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II), *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 950-957, **2007**.

- [61] Lee, S., Y., Kim, S., Y., Kim, J., A., Kim, C., A., A dual chemosensor: Colorimetric detection of Co(II) and fluorometric detection of Zn(II), *Journal of Luminescence*, 179, 602-609, **2016**.
- [62] Yıldız, B., *2-Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ve 2-Merkaptobenzimidazolün Türevlendirilmesi ve Metal Komplekslerinin Oluşturulması*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, **2013**.
- [63] Pelindağ, Ö., *Benzoksazol ve Benzotiyazol Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, **2011**.
- [64] Sarma, R., Nath, B., Ghritlahre, A., Baruah, J., B., Study on changes in optical properties of phenylbenzothiazole derivatives on metal ion binding, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy*, 77, 126-129, **2010**.
- [65] Wang, R., Liu, D., Xu, K., Li, J., Substituent and solvent effects on excited state intramolecular proton transfer in novel 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, 61-69, **2009**.
- [66] Zhang, X., B., Peng, J., He, C., L., Shen, G., L., Yu, R., Q., A highly selective fluorescent sensor for Cu²⁺ based on 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole in a poly(vinyl chloride) matrix, *Analytica Chimica Acta*, 567, 189-195, **2006**.
- [67] Saydam, S., Synthesis and Characterization of The New Thiazole Schiff Base 2-(2-Hydroxy) Naphthylideneamino-Benzothiazole and Its Complexes with Co(II), Cu(II), and Ni(II) Ions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32, 437-447, **2002**.
- [68] Wang, R., Deng, L., Fu, M., Cheng, J., Li, J., Novel Zn(II) complexes of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazoles ligands: electroluminescence and

- application as host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry* 22, 23454-23460, **2012**.
- [69] Gübbük, İ., H., Hatay, İ., Coşkun, A., Ersöz, M., Immobilization of oxime derivative on silica gel for the preparation of new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1532-1537, **2009**.
- [70] Zou, X., Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Hu, Z., Yang, D., Silica gel surface modified with sulfanilamide for selective solid-phase extraction of Cu(II), Zn(II) and Ni(II), *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 89, 1043-1055, **2009**.
- [71] Goswami, A., Singh, A., K., Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta*, 454, 229-240, **2002**.
- [72] Chiron, N., Guilet, R., Deydier, E., Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Research*, 37, 3079-3086, **2003**.
- [73] Prado A., G., Airoidi, C., The Pesticide 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) Immobilized on Silica Gel Surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 236,161-165, **2001**.
- [74] Hatay, I., Gup, R., Ersöz, M., Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 546-553, **2008**.
- [75] Chen, X., Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, *Information*, 6, 14-22, **2015**.
- [76] Büyüktuncel, E., Şatıroğlu, N., Denizli, A., Bektaş, S., Adsorption and On-Line Preconcentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions From Aqueous

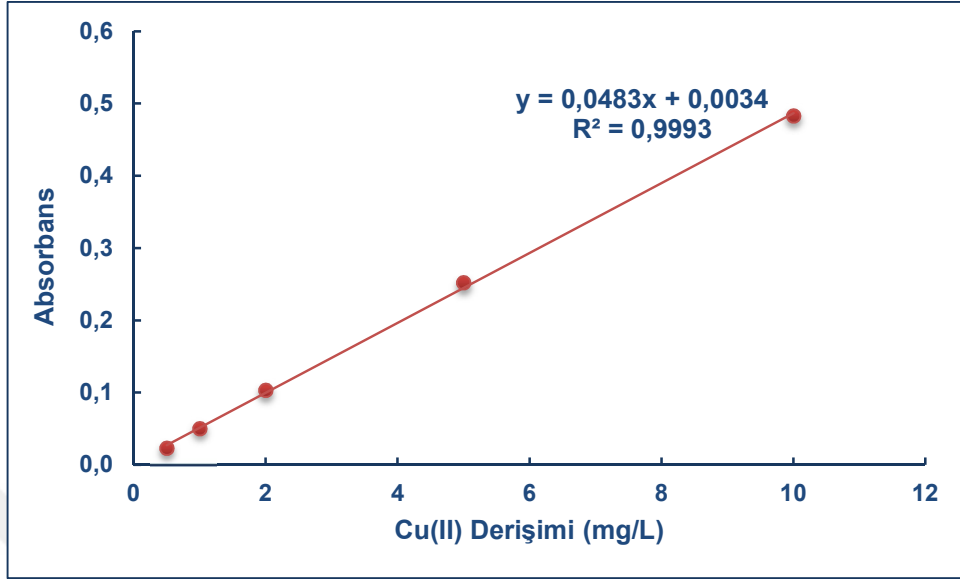
Solution Using Procion Red MX-3B Immobilized Poly(EGDMA-HEMA) Microbeads, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 467-477, **2008**.

- [77] Mandal, S., Sahu, M., K., Patel, R., K., Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material(ZrPACM-43), *Water Resources and Industry*, 4, 51-67, **2013**.
- [78] Jin, G., P., Zhu, X., H., Li, C., Y., Fu, Y., Guan, J., X., Wu, X., P., Tetraoxalyl ethylenediamine melamine resin functionalized coconut active charcoal for adsorptive removal of Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from their aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 736-745, **2013**.
- [79] Skoog, D., A., Holler, F., J., Nieman, T., A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 5.Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, **1998**.
- [80] Instrumental Criteria SubCommittee, *Evaluation of analytical Instrumentation-Part XIX: CHNS Elemental Analysers*, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [81] Nishi, Y., Inagaki, M., Chapter 11-Gas Adsorption-Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization, *Materials Science and Engineering of Carbon Characterization*, 227-247, **2016**.
- [82] Vernon-Parry, K., D., Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Review*, 13, 40-44, **2000**.
- [83] <http://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi/>, (Haziran **2018**).
- [84] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, 2.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, **1997**.
- [85] Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3.Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 103, **1999**.

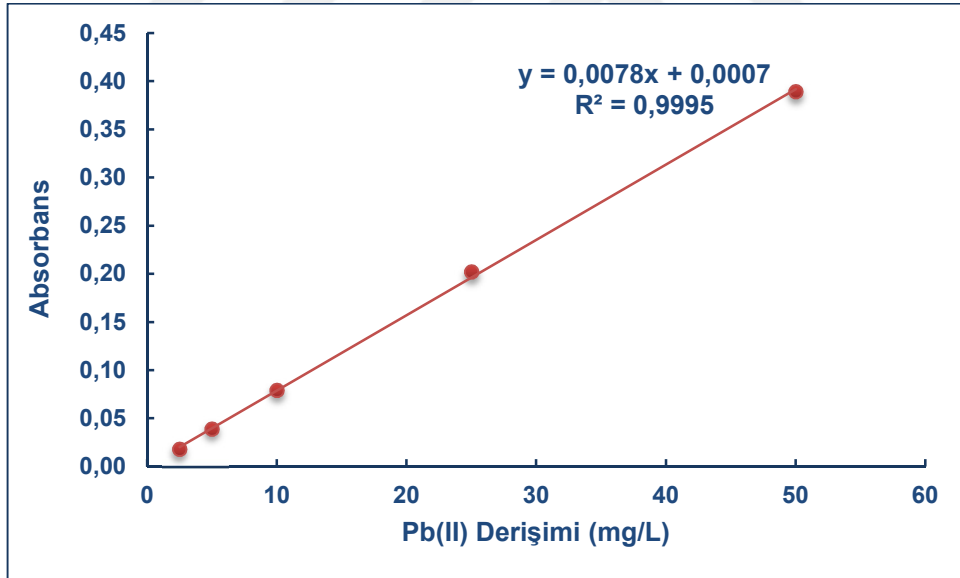
- [86] <http://www.namrataheda.blogspot.com/2016/05/spectrophotometry-atomic-absorption.html>, (Haziran **2018**).
- [87] <http://www.csun.edu/~hcchm003/321/321110713.pdf>, (Haziran **2018**).
- [88] Skoog, D., A., *Principles of Instrumental Analysis*, 3.Edition, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia, **1985**.
- [89] Harris D., C., *Nicel Kimyasal Analiz*, 8.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, **2015**.
- [90] <https://www.slideshare.net/tejasrigopi/atomic-absorption-spectrophotometer-38678151>, (Haziran **2018**).
- [91] <http://www.lab-training.com/2013/05/08/introduction-to-aas-component-parts/>, (Haziran **2018**).
- [92] <http://www.lab-training.com/2013/05/08/background-correction-in-atomic-absorption-spectroscopy/>, (Haziran **2018**).
- [93] Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, 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, 70-79, **2009**.
- [94] Sannasi, P., Salmijah, S., Kader, J., Othman, O., The Removel of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb From a Synthetic Wastewater Effluent by an Environmental Bacterial Consortium, *Journal of Environmental Research and Development*, 5, 375-383, **2010**.
- [95] Gübbük, İ., H., Koç, Z., E., Ersöz, M., Schiff Bazı Türevi İmmobilize Edilmiş Silika Jel Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakırın Uzaklaştırılması, *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 28, 31-138, **2006**.
- [96] https://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectral_interpretation, (Haziran **2018**).

EKLER

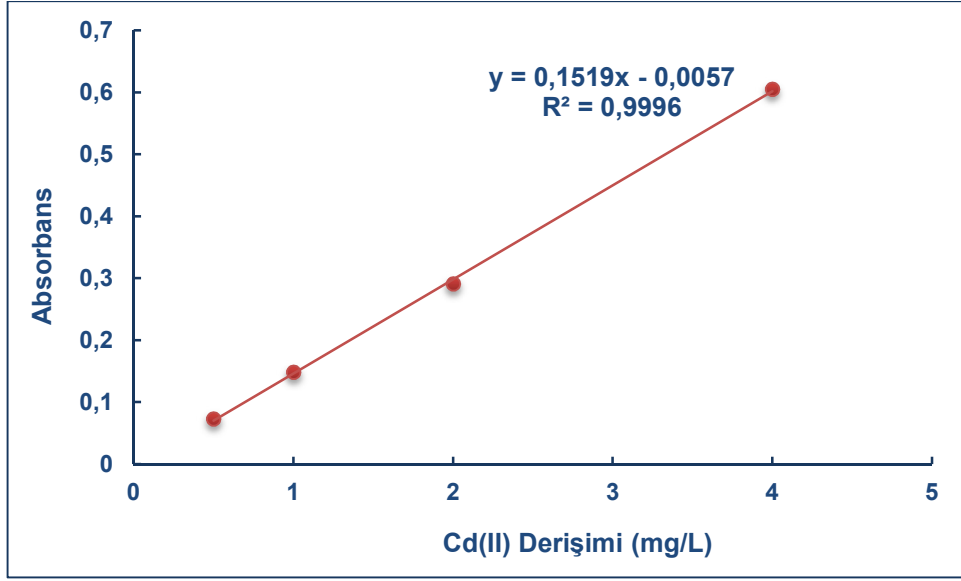
EK-1



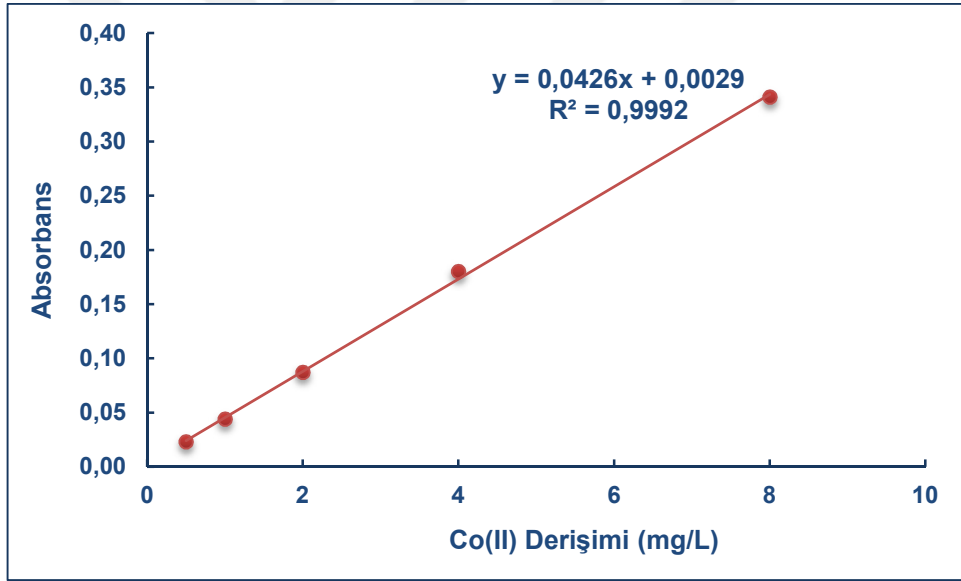
Şekil 1. Cu(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS'ye ait kalibrasyon grafiğı



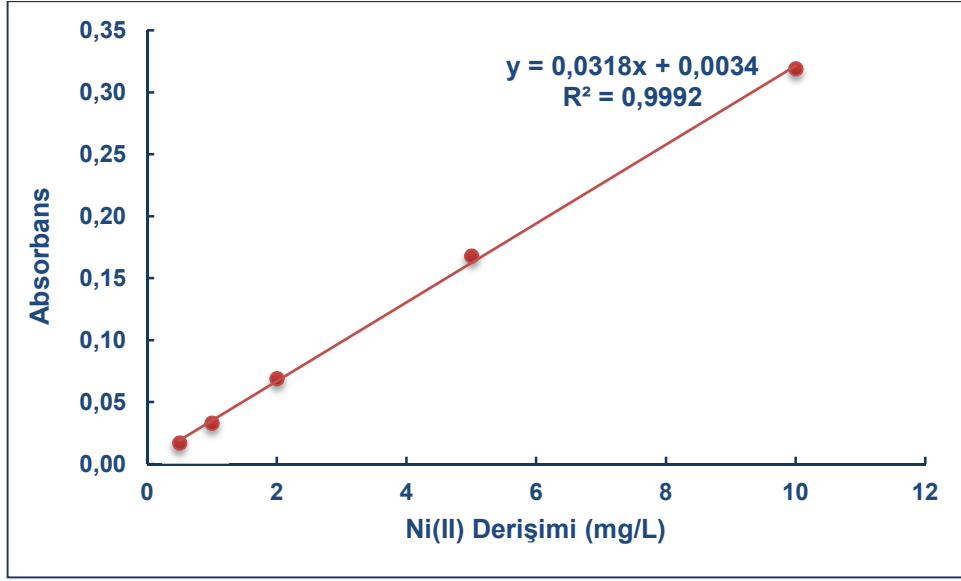
Şekil 2. Pb(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS'ye ait kalibrasyon grafiğı



Şekil 3. Cd(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS'ye ait kalibrasyon grafiğı

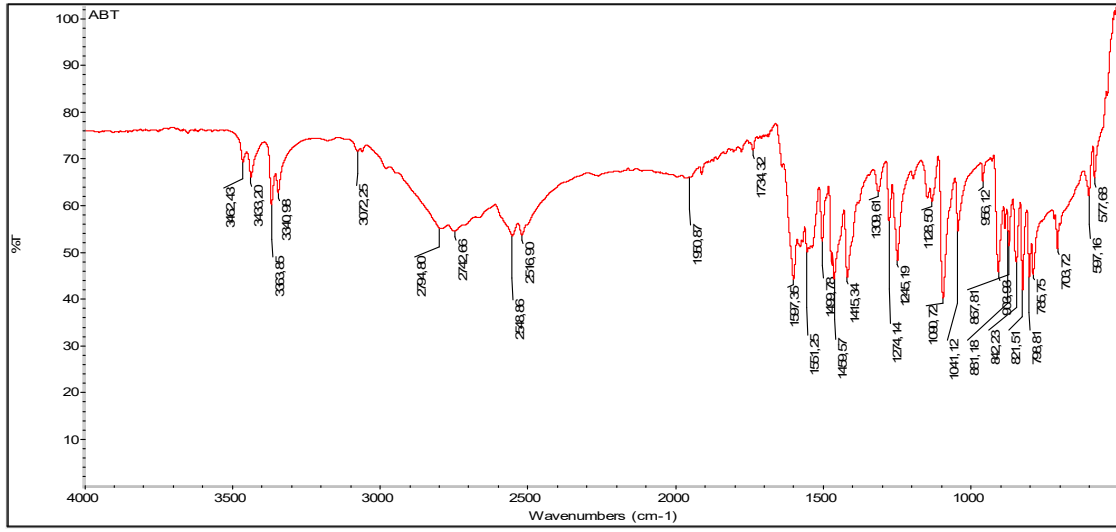


Şekil 4. Co(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS'ye ait kalibrasyon grafiğı

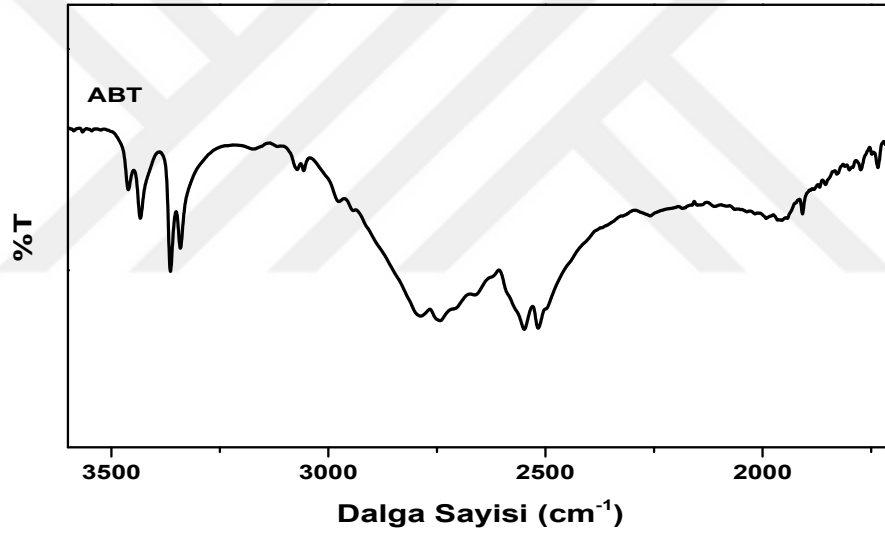


Şekil 5. Ni(II) iyonlarının tayininde kullanılan AAS'ye ait kalibrasyon grafiğı

EK-2

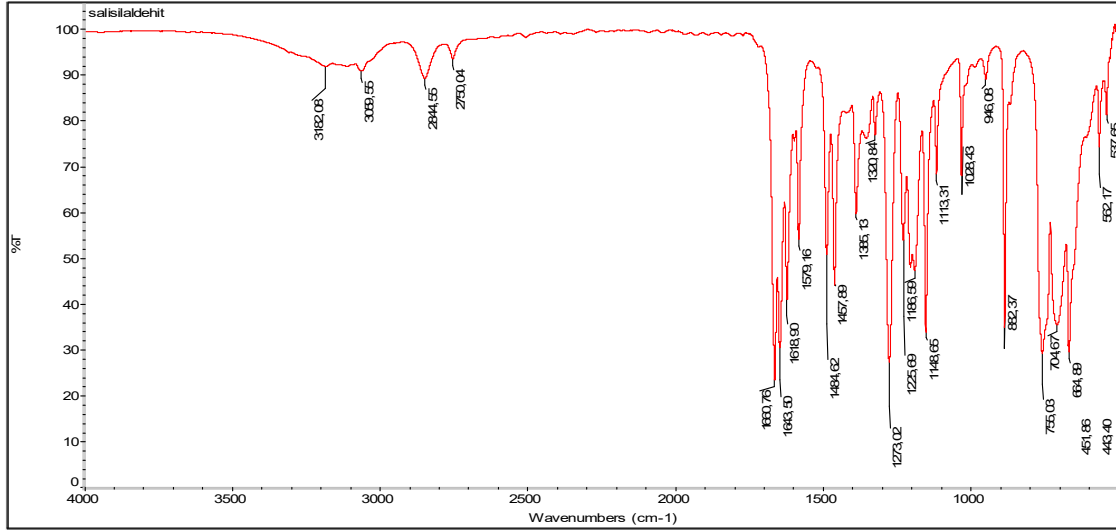


(a)

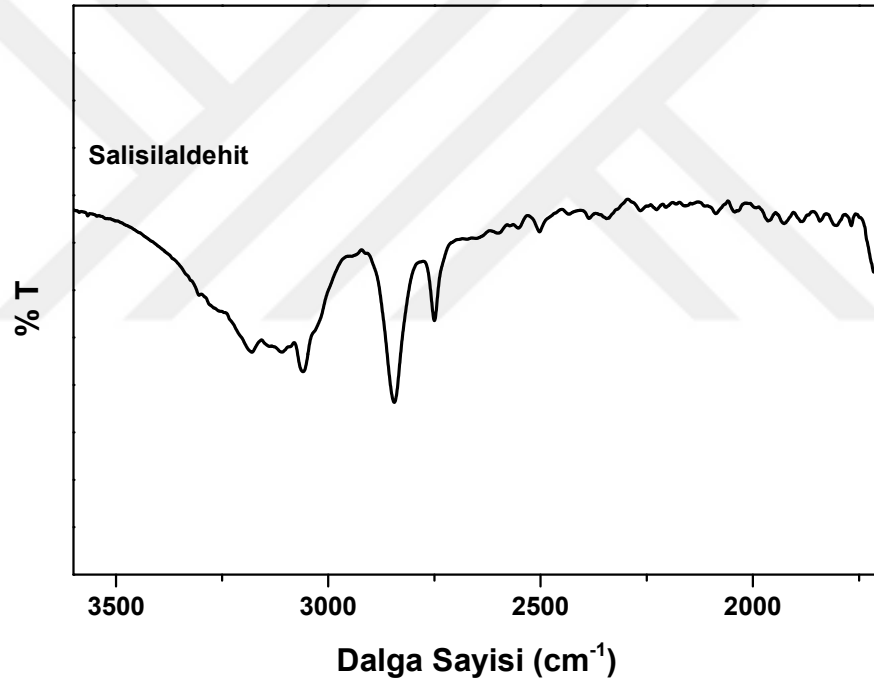


(b)

Şekil 6. ABT'nin FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm⁻¹, (b) 3600-1700 cm⁻¹

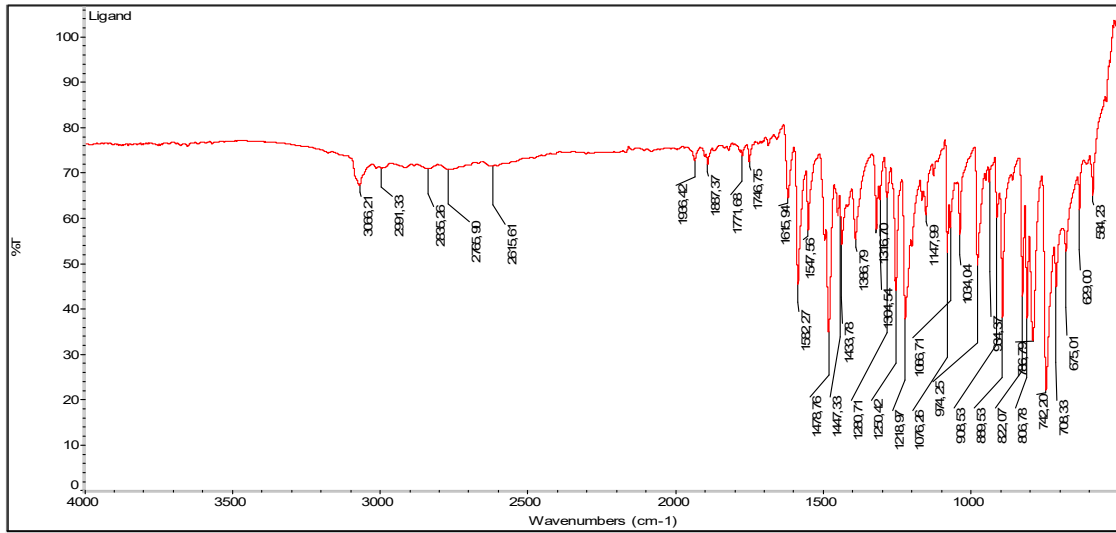


(a)

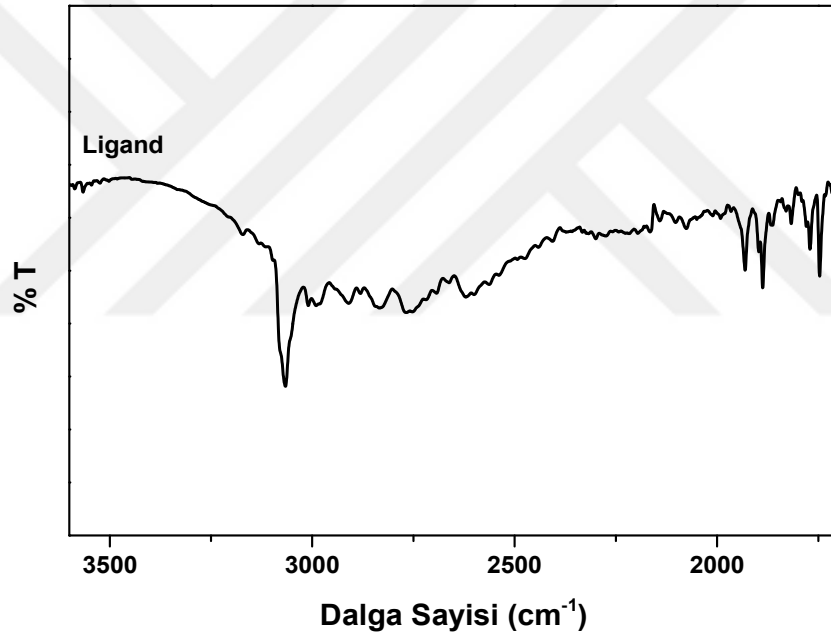


(b)

Şekil 7. Salisilaldehitin FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm⁻¹, (b) 3600-1700 cm⁻¹

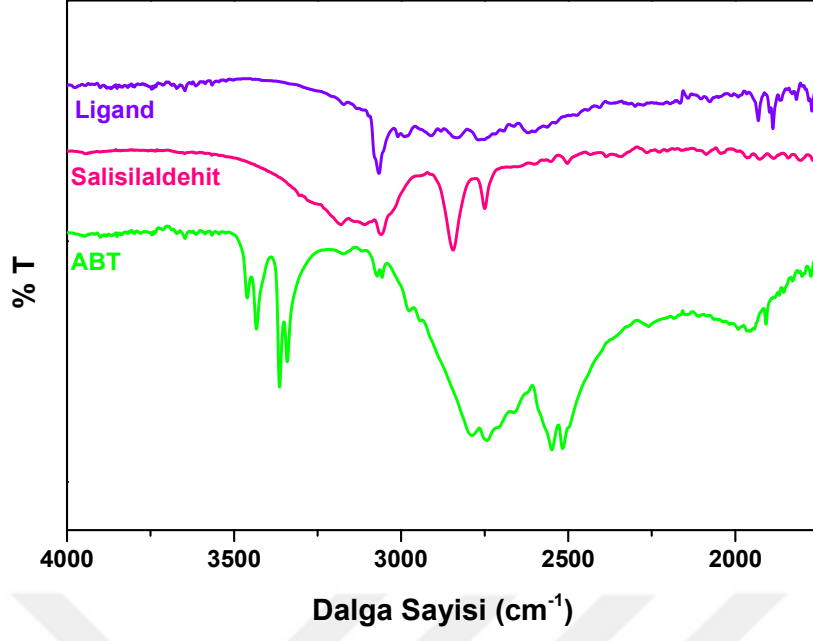


(a)

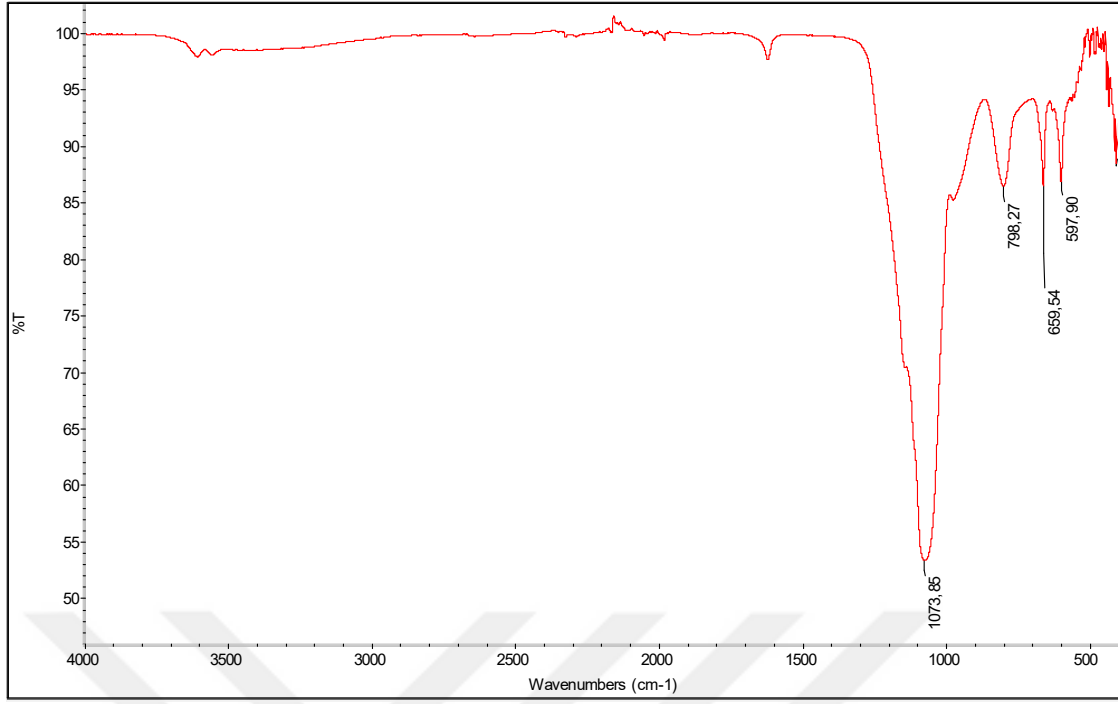


(b)

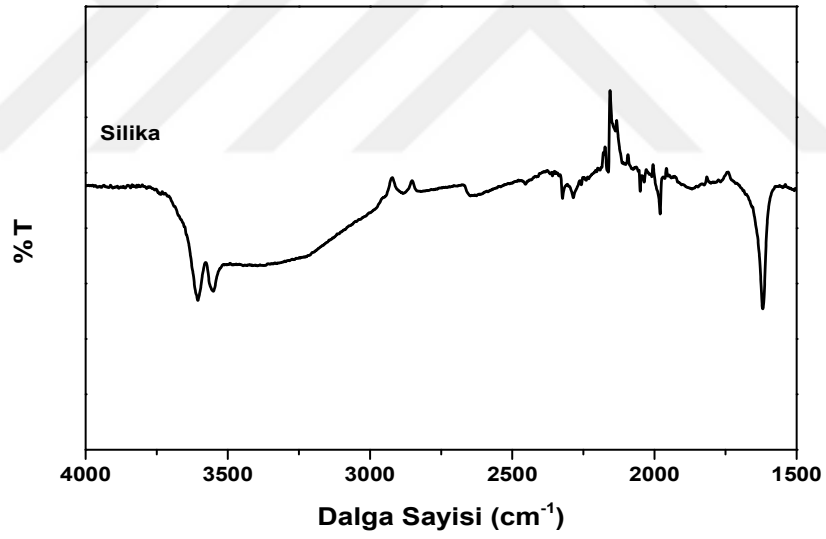
Şekil 8. Ligandın (HPBT) FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm^{-1} , (b) 3600-1700 cm^{-1}



Şekil 9. ABT, salisilaldehit ve ligandın (HPBT) FT-IR spektrumu (4000-1750 cm⁻¹)

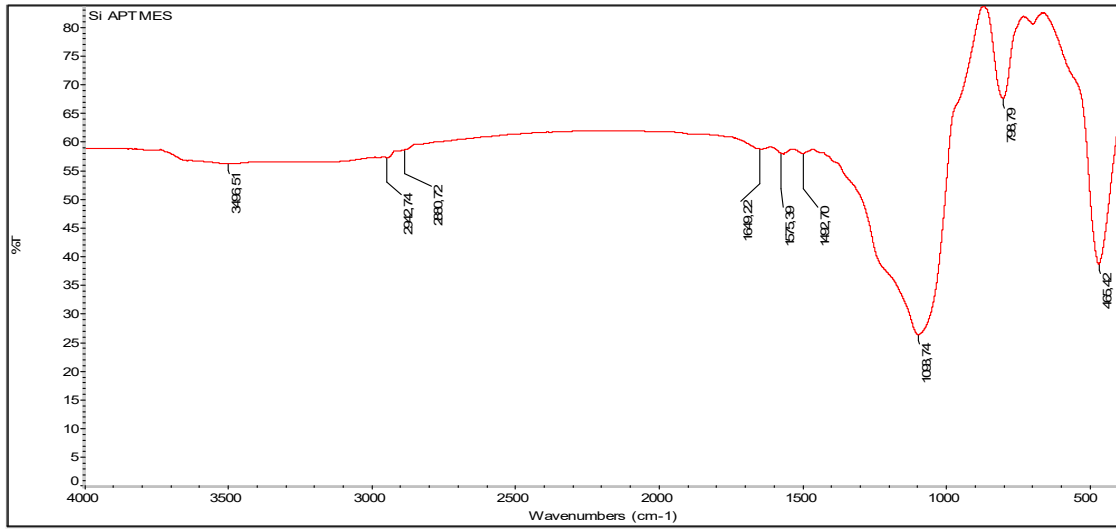


(a)

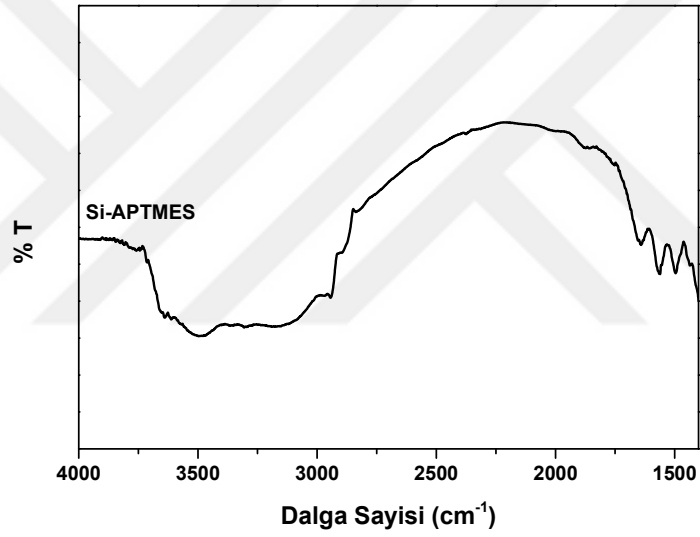


(b)

Şekil 10. Silikanın FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm⁻¹, (b) 4000-1500 cm⁻¹

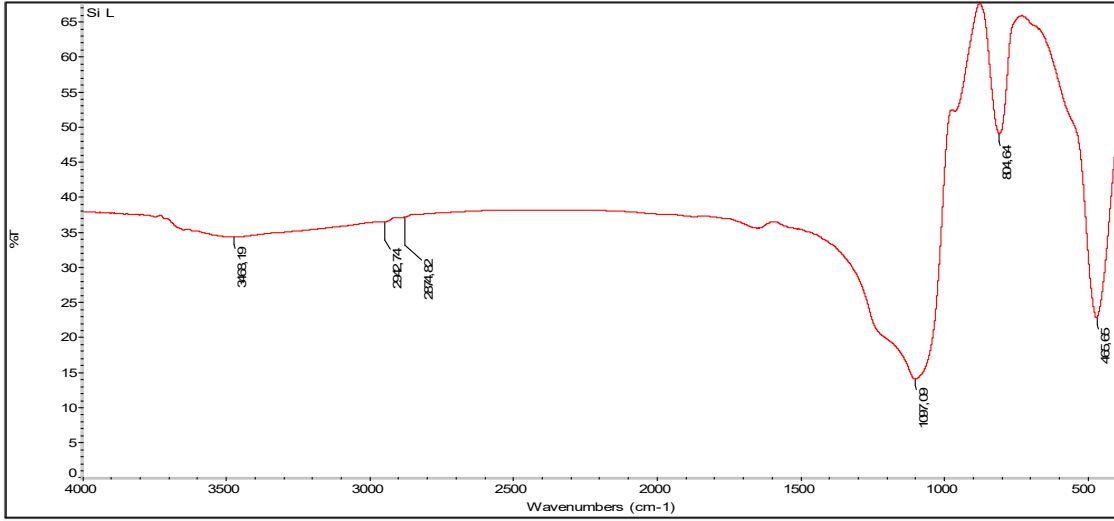


(a)

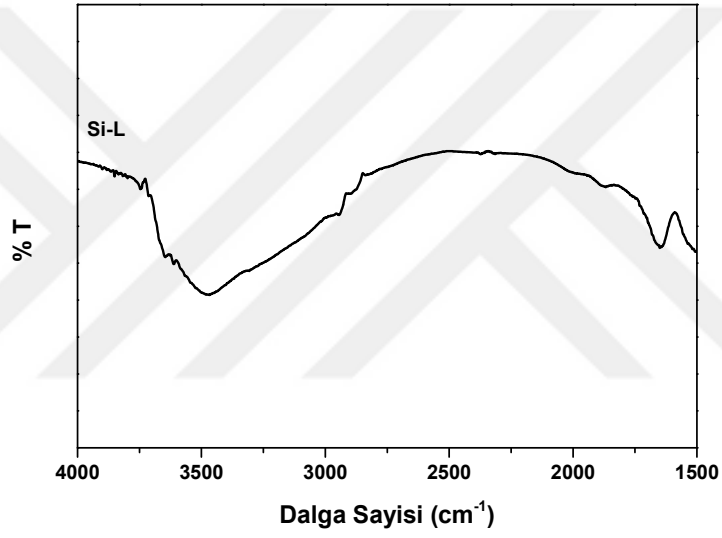


(b)

Şekil 11. Si-APTMS'in FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm⁻¹, (b) 4000-1400 cm⁻¹

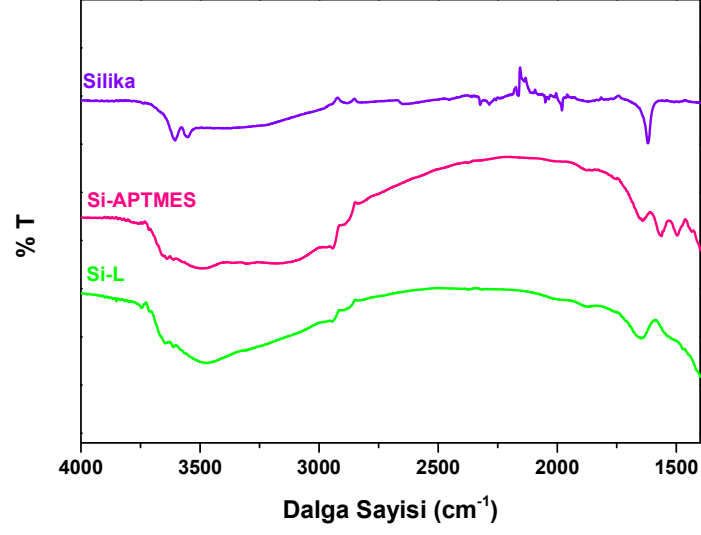


(a)

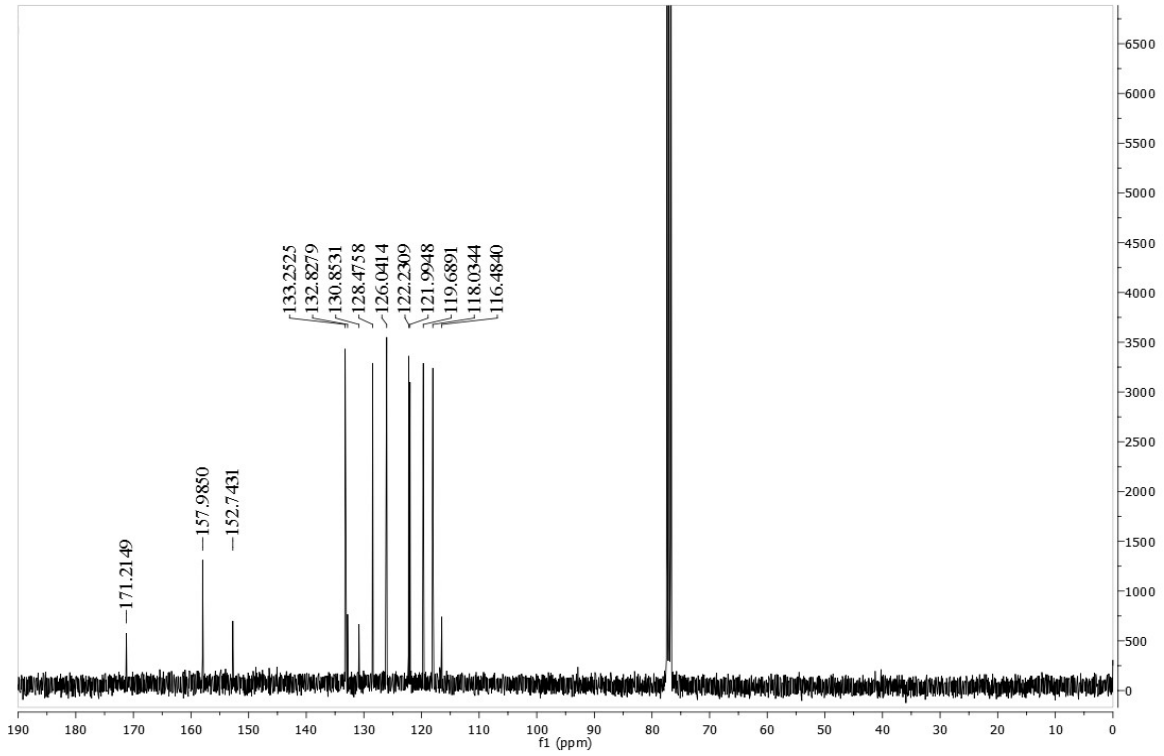


(b)

Şekil 12. Si-L'nin FT-IR spektrumu (a) 4000-400 cm⁻¹, (b) 4000-1500 cm⁻¹

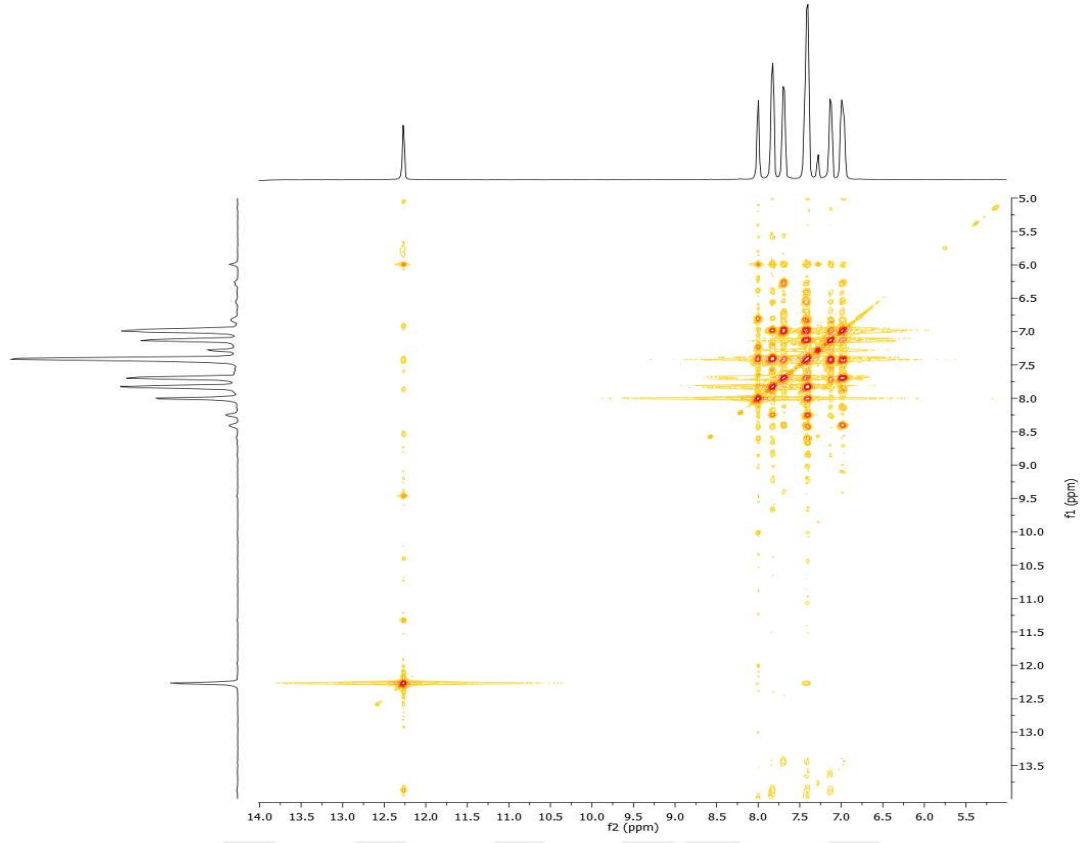


Şekil 13. Silika, Si-APTMS ve Si-L'nin FT-IR spektrumları (4000-1400 cm⁻¹)



Şekil 14. Ligandın ^{13}C -NMR spektrumu

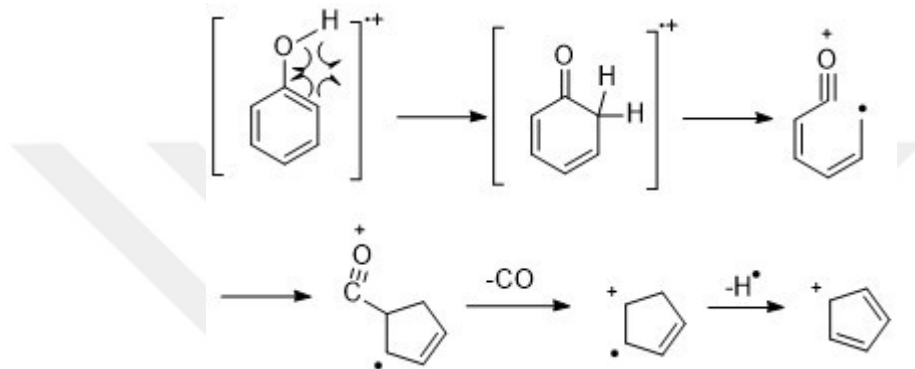
^{13}C -NMR analizi için ligand CHCl_3 -d₁'de çözülmüştür. Şekil 14'te verilen spektrum incelendiğinde δ : 171.21 ppm'de görülen pik $\text{S}-\underline{\text{C}}=\text{N}$, δ : 157.98 ppm'de görülen pik $\text{Ar}-\underline{\text{C}}-\text{C}$, δ : 152.74 ppm'de görülen pik $\text{Ar}-\underline{\text{C}}-\text{O}$, δ : 130.85 ppm'de görülen pik $\text{Ar}-\underline{\text{C}}-\text{N}$, δ : 116.48 ppm'de görülen pik $\text{Ar}-\underline{\text{C}}-\text{S}$ karbonuna aittir. Yapıdaki $\text{Ar}-\underline{\text{C}}-\text{H}$ karbonlarının spektrumdaki değerleri ise 133.25, 132.83, 128.47, 126.04, 122.23, 121.99, 119.68 ve 118.03 ppm'dir.



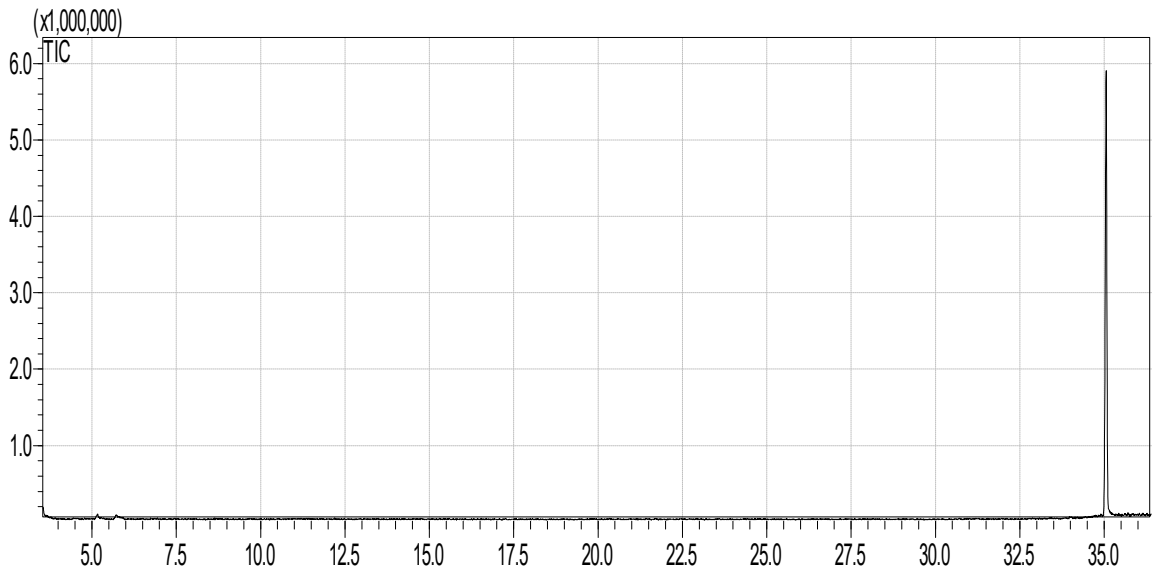
Şekil 15. Ligandın Cosy-NMR spektrumu (2-D)

EK-4

Ligandın (HPBT) kütle spektrumunda moleküler iyon piki beklenildiği gibi $m/z=261$ 'de görülmüştür. Molekülün fenolik kısmı literatürde belirtildiği şekilde parçalanarak önce $-CO$ grubunun ayrılmasıyla $m/z=233$ piki ve ardından ayrılan beşli halka ile $m/z=63$ piki spektrumda gözlenmektedir (Şekil 16) [96]. Daha sonra molekülden sırasıyla $-N$, $-C$ ve $-Cl$ atomlarının ayrılmasıyla $m/z=154$, $m/z=142$ ve $m/z=107$ pikleri ortaya çıkmıştır.



Şekil 16. Fenollerin parçalanma mekanizması [96]



Şekil 17. Liganda ait kromatogram

GC-MS analizleri Shimadzu GC-MS QP2010 cihazı ile Restek Rxi-5Sil (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) kolonu kullanılarak 1 ml/dk sabit helyum akışı altında 65-320 °C arasında gerçekleştirilmiştir.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Melek GÜÇÖĞLU

Doğum Yeri: İzmir

Medeni Hali: Evli

E-posta: melekalp@hacettepe.edu.tr

Adresi: Tunahan Mah., Gazi Cad., Tunahan Sitesi, 6 K Blok, No:17, Eryaman 5. Etap, Etimesgut/ANKARA

Eğitim Bilgileri

Lise: Konya Meram Muhittin Güzelkılınç Süper Lisesi (1998-2001)

Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi Ana Bilim Dalı (2002-2008)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2008-2011)

Doktora: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2011)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce: Orta seviye

Almanca: Başlangıç seviyesi

İş Deneyimi:

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya ABD - Araştırma Görevlisi (Temmuz 2010 –...)

Deneyim Alanları:

Spektroskopik yöntemler, ayırma yöntemleri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi:

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar:

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:

-





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 13/08/2018

Tez Başlığı / Konusu: 2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol ile Modifiye Edilmiş Silika Partiküller Kullanılarak Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 115 sayfalık kısmına ilişkin, 12/08/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: MELEK GÜÇOĞLU
Öğrenci No: N10248515
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: DOKTORA
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

(Unvan, Ad Soyad, İmza)