



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANO PARTİKÜLLERE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ İMİN YAPILARININ SENTEZİ VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asuhan UÇAN

YÜKSEK LİSANS

Mart-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Asuhan UÇAN

30.03.2015

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Asuhan UÇAN

Tarih: 30.03.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

MANYETİK NANO PARTİKÜLLERE İMMOBİLİZE EDİLMİŞ İMİN YAPILARININ SENTEZİ VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asuhan UÇAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Yıl, 2015, 45 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. İ.Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Schiff bazı tüzevi bağlanmış MNP parçacıkları ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için magnetik nano adsorban olarak hazırlanmıştır. Fe_3O_4 yüzeyine schiff bazı molekülü kimyasal olarak bağlanmıştır. Yeni 3,4 dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş MNP bileşiği sentezlenmiş ve infrared spektroskopisi,X-Ray spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Yapının sorpsiyon kapasitesi için Cu (II) ve Ni(II) iyonu ile sulu ortamda çalışılmıştır. Immobilize yüzeyin sorpsiyon kapasitesi kesikli yöntem adsorpsiyon tekniği kullanılarak araştırılmıştır. İzoterm sonuçları hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile uyumlu olarak bulunuştur. Bu araştırma yeni, basit, çevre dostu ve ucuz bir metot olan metal iyonlarını sulu ortamda uzaklaştırma amaçlı Schiff bazı immobilize edilmiş magnetik nanoparçacıkların (MNP-NH_2-SB) kullanılmasıdır.

Anahtar Kelime: Adsorpsiyon, ağır metal, magnetik nanoparçacık, Schiff bazı.

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF IMINE DERIVATIVE IMMOBILIZED MAGNETIC NANOPARTICLE AND EXAMINATION OF ADSORPTION PROPERTIES

Asuhan UCAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Ilkay Hilal GUBBUK

Year 2015, 45 Pages

Jury
Doç. Dr. İ.Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Schiff base derivative-bound Fe_3O_4 nanoparticles were developed as a novel magnetic nano-adsorbent for the removal of heavy metal ions. Schiff base was covalently bound on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles via chemical reactions. A new MNP compound modified 3,4, dihydroxybenzaldehyde was synthesized and characterized by infrared spectroscopy, X-Ray and Scanning electron microscopy. The sorption capacity of such a matrix toward Cu(II) ve Ni(II) from aqueous solutions was studied. The sorption capacities of the immobilized surfaces toward metal ions were investigated by batch sorption experiments. The isotherm data of metal ions were correlated reasonably well both Langmuir, Freundlich sorption isotherm. This investigation reveals a new, simple, environmentally friendly and cost-effective method for removal of metal ions from aqueous solutions by a new Schiff base immobilized magnetic nanoparticle (MNP-NH_2-SB) material.

Keywords: Adsorption, heavy metal, magnetic nanoparticle, schiff base.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, laboratuarda tüm koşullardan faydalanmamı sağlayan, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen danışman hocam saygıdeğer Doç.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK'e, her türlü araştırmamda bana yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Prof.Dr.Mustafa ERSÖZ'e, Sayın Doç.Dr.İmren HATAY'a, SEM analizlerinde yardımcı olan Uzm. Fatih ÖZCAN'a uzun laboratuar çalışmalarımda her daim yanımda olan arkadaşım Emre ASLAN'a, S.Ü.'deki lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım Fizikokimya araştırma laboratuarındaki arkadaşlarım, tüm öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve değerli arkadaşlarıma,

Her şeyden önemlisi bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Asuhan UÇAN

KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Nano Teknoloji 3
1.1.1. Nano Parçacıklar 6
1.1.2. Nano Parçacıkların Önemi 6
1.1.3. Nano Teknolojinin Önemi 7
1.1.4. Nanomateryal 10
1.1.5. Manyetik Nano Parçacıklar 10
1.1.6. Nano Parçacıkların Üretim Yöntemleri 10
1.2. Organometalik Kimya ve Tarihi 11
1.3. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri 12
1.4. Adsorpsiyon 13
1.4.1. . Adsorpsiyon izotermleri 15
Langmuir izotermi 15
Freundlich izotermi 17
Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi 18

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

3 MATERYAL VE YÖNTEM **25**

3. 1. Materyal 25
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 25
3.2. Deneysel Yöntem 25
3.2.1. Manyetik Nano Parçacık Fe_3O_4 Sentezi 25
3.2.2. Yüzeyin APTES molekülü ile modifikasyonu 25
3.2.3. İmin Türevi ile Yüzeyin Modifikasyonu 26
3.3. Yüzeyin Karakterizasyonu 26
3.4. Modifiye yüzeylerin iyon sorpsiyonunda kullanılması 26

4. SONUÇLAR **28**

4.1. Yüzeyin karakterizasyonu 28
4.2. Sorpsiyon çalışması 31

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KAYNAKLAR **34**

ÖZGEÇMİŞ **37**

1. GİRİŞ

29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Cemiyetinde Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında nano teknolojide yapılabilen olaylara değinmesi, nano teknolojinin başlangıcı kabul edilmektedir. Feynman bu konuşmasında atomları ve molekülleri çok hassas aletler kullanarak çok küçük boyutlarda çalışmalar yapılabileceğini anlatıyordu. Ancak o zamanlar tarif edilen bu sürecin ismi henüz 'nano teknoloji' değildi. Feynman küçük boyutlarda yerçekimi gibi kanunlarının öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini belirtmiştir.

Feynman o konuşmasında 2 tane problemi gündeme getirmiş; bu problemi çözen kişiye 1000$ ödül vereceğini ifade etmiştir. Nano motor yapılabilir mi? Diye sorduğu birinci probleminin, 1960'da hemen çözülmesi Feynman'ı çok şaşırtmıştır. Bu ödülü alan William, İngiliz bir elektrik mühendisi idi. 13 parçadan oluşan kenar uzunluğu 1/64 inch (0.3 mm) olan küp şeklindeki bir motor yaparak ilk ödülü almaya hak kazanmış ancak bu gelişme nano teknoloji açısından kayda değer görülmemiştir.

İkinci problem ise bir çivinin tepesine bütün Encyclopedia Britannica'yı yazmaya elverecek derecede harflerin küçültülmesiydi. Bu problem ise 1985'de Standford Üniversitesi mezunu Tom Newman tarafından çözülmüştür. Çivinin tepesine elektron demeti ile Charles Dickens'in İki Şehrin Hikâyesi adlı eserini yazmış ve ikinci 1000$'lık ödülü almaya hak kazanmıştır. Günümüzde de Feynman anısına nano teknoloji adına gelişme yapmış insanlara "Feynman Ödülü" verilmektedir.

Nano teknoloji terimi ilk kez Norio Taniguchi tarafından "Temel Nano-Teknoloji Konseptleri" adlı makalede dile getirilmiştir. Norio Taniguchi, Nano teknolojiyi: "Atom atom ya da molekül molekül ayırma, birleştirme, bozma sürecine nano teknoloji denir" tanımı ile açıklamıştır. (Karakoç, 2007)

K. Eric Drexler 1980'lerde molekülleri rassal yöntemler yerine deterministik olarak işlemeyi detaylı bir şekilde incelemiştir. "Yaratma fabrikaları: Nano teknoloji Devri" (1986) (aynı zamanda ilk nano teknoloji kitabıdır), "Nano sistemler: Moleküler Makinalar, İmalat ve Hesaplama" (ilk nano teknoloji okul kitabı) adlı kitapları ile ortaya attığı düşünceler "*moleküler üretim*" olarak bilinmektedir. 1981'de Drexler ilk nano teknoloji makalesini yayınlamıştır

1980 li yılların başında nano teknolojinin gelişimi için çok önemli olan mikroskoplar kullanılmaya başlanmıştır. 1981'de Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer

tarafından Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) üretilmiştir (Karakoç, 2007). Bu buluşlarından dolayı bilim adamları bundan 4 yıl sonra Nobel ödülü almışlardır.

1985'de Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley fulleren sınıfından olan buckyball'u bulmuştur (Bu molekül bir futbol topunu andırdığı için böyle isimlendirilmiştir.). Bu üç bilim adamı da 1996 yılında Kimya Dalında Nobel ödülünü almaya hak kazanmışlardır (nobelprize.org).

1986'da Binnig, Quate ve Gerber adlı üç bilim adamı atomik kuvvet mikroskobunu (AFM) bulmuşlardır (Binning ve ark., 1986). 1986'da ilk nano teknoloji organizasyonu Foresight, Eric Drexler tarafından kurulmuş ve amaçlarının moleküler üretim bilincini artırmak olduğu ifade edilmiştir. 1989'da ilk kez yayına çıkan nano teknoloji dergisi "Nano technology" hala yayınlanmaktadır.

Günümüzde nano yapılara yoğun ilgi duyulmasının sebebi, yapıların nano boyuta indikçe fiziksel özelliklerinde gözlenen farklılıklardır. Yapı yığın halden nano boyuta indikçe malzeme metal ise daha güçlü ve sert olmakta, seramik ise daha kolay işlenebilir hale gelmektedir. Ayrıca normalde yalıtkan materyallerin, nano boyuta ısı veya elektriği iletebildiği ve koruyucu kaplama olarak kullanılabilecek formlara dönüştüğü gözlenmiştir. Parçacık ve yüzeye bağlı gözlenen farklılıklar sadece bir kısım değişimlerdir.

Bunların yanı sıra, genel olarak manyetik özelliklerde de farklılıklar gözlenmiştir. Gözlenen değişimlere bağlı olarak; manyetik nano yapılar, elektronik, optoelektronik, ferro akışkanlar, esnek disk kayıtlama, biyomedikal malzemeler ve katalizör v.b. alanlarda bilimsel ve teknolojik uygulama olanağı bulmuştur. Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nano parçacıklar, hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler.

Nano yapılı parçacıkların gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik-elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler. Nano parçacıkların fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri kullanılan başlangıç malzemesinin karakteristiğinden etkilenmesinden dolayı farklı üretim yöntemlerinin geliştirildiği görülmektedir. Nano yapılı demir parçacıkları hacimsel yapılarından farklı, beklenmeyen fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Parçacık boyutu, şekil/yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü nano yapılı parçacıkların özelliklerini yakından etkilemektedir. Demir parçacıkları sahip oldukları üstün manyetik özellikleri sayesinde manyetik veri depolama cihazlarında, manyetik akışkanlarda ve biyomedikal

uygulamalarda ilaç taşıyıcı olarak, kanser tedavilerinde ve manyetik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır. Ayrıca demir parçacıkların kimyasal özellikleri karbon nano tüplerin sentezlenmesi gibi kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak bu tür tozların kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Fe_3O_4 nano yapıları demirin oksitlenerek pasifleşmesi (yüzey reaktivitesinin azalması) sonucu oluşan bir yapıdır.

Demir sahip olduğu yüksek mıknatıslanma özelliği nedeni ile teknolojik pek çok alanda vazgeçilmez bir yapıdır. Fakat nano boyutta demirin teknolojik uygulamasında karşılaşılan en önemli dezavantaj, sahip olduğu yüksek reaktivitesidir. Su veya hava ortamında bulunduğu zaman çok hızlı bir şekilde oksitlenerek, sahip olduğu ferromanyetik karakteristiği kaybedip anti ferromanyetik yapıya dönüşmektedir. Bu da, yüksek oranda oksijen içeren veya sulu ortamlarda demirin kullanılmasını engelleyici bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürlerde bu sebeple, demirin yüzey reaktivitesinin azaltılıp, kullanılan sistem içerisinde kararlı olarak uzun süreler kalabilmesi için çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların en önemlileri, faklı element matrisleri içerisinde tutularak, polimer ile kaplanarak veya istenilen şekilde oksitlendirilerek yapının antiferromanyetik yapıya dönüşmeyip, net bir mıknatıslanma değeri olan kararlı ferrimanyetik yapıya dönüşmesi veya ferromanyetik halde tutma çalışmalarıdır. Bu şekilde, demirin teknolojik uygulamalarda kararlı olarak uzun süreler pasifleşerek kullanılması sağlanmıştır (Bagheri ve ark. (2012)).

1.1. Nano Teknoloji

Nano Yunanca'da "cüce" demektir. Bu önek milyarda biri belirtmek için kullanılır. Nanometre metrenin milyarda biri ya da milimetrenin milyonda biri anlamıyla kullanılır. Genel olarak nanopartikül (NP) 1 nm ve 100 nm arasındaki büyüklükler için kullanılır. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10-9 m) karşılık gelmektedirler. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği rahatça anlaşılmaktadır.

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji, elektronik, malzeme, uzay, endüstri ve mekanik gibi birçok alanda kullanılan disiplinler arası bir bilimdir. Nanopartikül teknolojisiyle ilgili ilk çalışmalar 19. yy'da başlamıştır. Faraday monodispers altın kolloid hazırlayan ilk bilim adamı olmuştur. Son 20 yılda, özellikler 1-20 nm arası çalışmalar hız kazanarak, disiplinler arası alanda fark yaratmıştır (O'Brien, 2001).

Büyük parçacıklardan nano boyutlara inildikçe fiziksel ve kimyasal özellikler değişir. Düşük alan/hacim oranının bir sonucu olarak, erime noktası ve dielektrik sabiti gibi yeni

fiziksel özellikler ortaya çıkar (Parham, 2009). Bu fiziksel, optik, elektronik ve mekanik özelliklerin değişimi "boyut etkisi" olarak adlandırılır (Hosokawa, 2007). Optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Qian, 2004). Normalde kırılgan bir malzeme olan seramik, tanecik büyüklüğü nanometre değerine indirildiğinde kolaylıkla deforma olup şekillendirilebilmektedir. 1 nm büyüklüğündeki altın tanesi kırmızı renk göstermektedir. Nano malzemelerle katkılandırılan kompozit malzemeler daha yüksek performans göstermektedirler. Bazı durumlarda da küçük boyutlardaki ve parçacıklar geniş yüzey alanlarından da dolayı agregasyona uğrayarak kolaylıkla çökmeleri ve bu, nanoparçacıkların en büyük dezavantajlarındandır.

Günümüzde nanoteknolojinin amaçları;

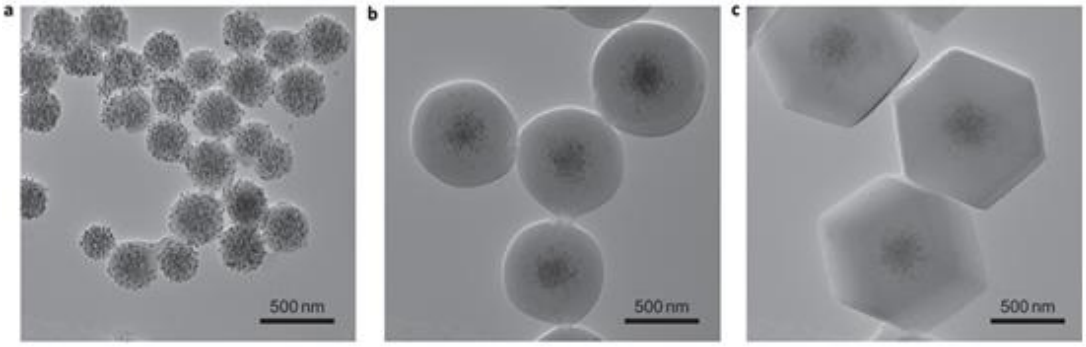
a) Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
b) Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
c) Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
d) Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
e) Daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirilmesi,
f) Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar
g) Daha az malzeme ve enerji kullanımı olarak ifade edilir.

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nano kristaller, nano parçacıklar, nanotüpler, nano teller, nano çubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir.

Nano teknoloji terimini günden güne daha sık duymaya başlamamız hatta günlük gazete ve dergilerde bu konudan bahsedilmesi günümüzde bu alanın ne kadar çok önem kazanmaya başladığının en açık kanıtıdır. Nano teknolojiye karşı artan önemin başlıca sebebi nano teknolojinin 18. Yüzyılın sonlarından itibaren her yüzyılda bilim ve teknolojide yaşanan temel ilerlemelerin insan hayatını derinden etkileyen ve refah düzeyinin artmasına sebep olan gelişmelerden biri olarak kabul edilmesidir. Boyutları 100 nm ve altında kalan parçacıklar olarak tanımlan nano yapılar nano boyutlu malzemelerin dolayısıyla nano teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Bu

parçacıklar ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Örneğin, demir grubu bir metal olan kobalt nanoparçacık formunda, yüksek manyetik özellik, yüksek sinterlenme reaktifliği ve yüksek sertlik değerleri göstermektedir. Bu farklılıktan dolayı bu malzemeler yeni uygulama alanları bulmuşlardır. Küresel morfolojiye sahip nano boyutlu nikel tozları ise, hibrid devreleri, çok katmanlı seramik kapasitörler ve piller gibi elektronik ürünlerde performans ve düşük maliyetinden dolayı son yıllarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Demir nanoparacıklar ele alındığında ise hacimsel yapılarından farklı manyetik özellik göstermekle birlikte olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Son yıllardaki çalışmalar bu malzemelerin düşük ergime ve sinterleme sıcaklığı, süperplastik davranış ve tokluk, yüksek ısıl genleşme katsayısı, farklı termofiziksel özellikler ve yüksek self difüzyon katsayısı gibi özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Görüldüğü gibi beklenmedik özelliklere sahip demir nanoparçacıkları potansiyel birçok kullanım alanına sahiptir. Bunların en başında manyetik özellikleri sebebiyle elektronik sektörü gelmektedir. Demir nanoparçacıkların hayatımıza girmesiyle manyetik veri depolama cihazları günden güne gelişmiş ve terabit veri depolama kapasiteli aygıtlar geliştirilmiştir.

Diğer sektörlerede olduğu gibi kimya sektöründe de önemi artan nano malzemeler yüksek yüzey alan–hacim oranından ötürü yüzeylerinde bulunan metal atomlarının fazla olması sonucu katalizör olarak kullanılabilmektedirler. Diğer önemli uygulama alanları da biyomedikal sektörü ve manyetik akışkanlar olarak verilebilir. Şekil 1.1. de altın nano parçacıklara ait mikroskop resimleri görülmektedir.



Şekil 1.1. Altın nano parçacıklara ait elektron mikroskobu görüntüleri (a) 30 dk hazırlama süresi, (b) 3 saat hazırlama süresi ve (c) reaksiyon tamamlandıktan sonra (Lu ve ark. 2012).

1.1.1. Nano Parçacıklar

Özelleştirilmiş alanlara uygun kimyasal özelliklere sahip malzemelerin üretimi, yeni teknolojilerin gelişmesi için çok önemlidir. Bu yapıların üretimi ya hiç kullanılmamış bir madde bulmak ya da kullanılmış olan bir maddeyi modifiye etmek şeklinde iki yolla yapılabilmektedir. Bu amaçla kimya ve malzeme mühendisleri yeni molekülleri sentezleyerek veya bilinen malzemeleri karıştırarak günümüze kadar plastikler, patlayıcılar, ilaçlar, yüzey aktif maddeler, metaller, metal alaşımları ve seramikler gibi farklı sınıflarda hayatımızın vazgeçilmezleri arasında bulunan birçok malzeme üretmişlerdir. Özellikle son yıllarda iyi bilinen maddelerin nanoparçacık haline indirgenmesi, istenilen şekilde kimyasal bileşimi ve özelliklerinin değiştirilmesi üzerine ilgi giderek atmaktadır. Bunun sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılardan farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir.

1.1.2. Nano Parçacıkların Önemi

Bir maddenin yoğun katı hali yığın hali, 1-100 nm aralığında bir boyuta indirgenmesi ile oluşan hali ise nano parçacık halidir. Malzeme yığın halden nano boyutta yapı haline geldiğinde; meydana gelen değişimleri üç ana grupta belirtilebilir.

(i). Malzemede yüzey büyüklüğü değişimi ile yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler oluşmaktadır. Malzeme ne kadar küçük olursa, etkileşme yüzeyi o kadar artmakta ve parçacık yüzeyleri arasındaki molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileşim, yüzey gerilimi artmaktadır. Yapı içerisinde dalga özelliği gösteren elektronlar, şekil ve hacim değişiminden etkilenmektedir. Bunun sonucu olarak, 50 nm altına inildikçe yapı içerinde kuantumlanmış özellikler etkin hale gelmekte ve eğer yapı 10 nm altında ise oda sıcaklığında bile bu özellikler fark edilebilmektedir.

(ii). Yapı belirli bir büyüklüğe ulaştığında, alışıla gelmemiş optoelektronik, manyetik özellikleri, parçacık büyüklüğüne bağlı renk, hücre içerisine yapay bileşen koyulabilmesi gibi pek çok işlem ve özellik gerçekleşebilmektedir.

(iii). Özel sistemlerde, meydana getirilen işlemlerin karmaşıklığı ve hızında, gözle görülür bir artış elde edilmektedir. Çünkü yapı küçüldükçe mesafeler azalacağı için, yapılan işlemin gerçekleşmesindeki zaman değişecek ve kısa zaman aralıkları nedeni ile etkilerin spektrumunda bir artış meydana gelecektir. (elektrostatik, manyetik, ışıma, basınç...v.b.)

1.1.3. Nano Teknolojinin Önemi

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

Nanoteknoloji işte burada resme girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği bir çok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim bir çok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyaturizasyonun sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır. Minyaturizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren bir çok endüstride kullanılan toleranslar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır olmuştur. Günümüzde ise mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımını yaygınlaşmaktadır.

Nanoteknolojinin hayatımıza girmesi ile birlikte bildiğimiz malzemelerin bilmediğimiz özellikleri keşfedilmeye başlanması temel bilimler ve ilgili teknolojilerin hızla gelişmesine neden olmaktadır. Kuantum mekaniği sayesinde, atomun enerji durumlarının neden kesikli olduğu, katıların klasik parçacık kuramı kullanarak hesaplanan bazı temel elektronik ve manyetik özelliklerinin neden gözlemlerden büyük sapmalar gösterdiği, artık bir bilmece olarak kalmaktan kurtulmuştur.

Kuantum mekaniğine paralel olarak 20. yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayinde de önemli gelişmeler yaşanmış ve ardından yeni bir sanayi devrimi ortaya çıkmıştır. Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri ancak

kuantum mekanik sayesinde anlaşılabilmiştir. Bu bilgiler ışığında yarıiletken malzemelerin geliştirilmesi, özellikle silisyum teknolojisi önem kazanıp, mikro elektronik sanayi hızla gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmeler mikro elektronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama bulmuştur. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikro elektronik başta olmak üzere, optoelektronik, fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolünü üstlenmiştir. Bilgisayar kullanımının her alanda getirdiği hız, daha hızlı ve daha küçük bilgisayarlara olan talebi canlı tutmasına neden olmuştur. Bu sayede bilgisayarlar yaklaşık her 18 ayda işlemci hızlarını ikiye katlayarak gelişimlerini sürdürmektedirler. Bunun yanında daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarı-klasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır.

Yaşantımızı ve sağlığımızı yakından ilgilendiren birçok gelişmenin kişisel kullanıma sunulması gündeme gelmiş ve bu teknolojinin sağlık hizmetlerinde başarıyla uygulanması, DNA'yla ilgili teknolojilerin gelişmesi bilim insanlarını her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorlamıştır.

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir. Örneğin, nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin, yarıiletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergiliyor. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtaşını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşun kalemlerden tanıdığımız, iki boyutlu, düzlemsel grafit tabakalarıysa karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapısıdır. Bir boyuttaysa, karbon atomları çelikten

çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı sicimleri (atom zincirlerini) yapmaktadırlar. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini gündeme getirmektedir.

Nano yapıların olağanüstü özellikleri son zamanlarda keşfedilse bile çok öncelerden tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960'lı yıllarda, Feynman nano yapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba göstermiştir. 1980'li yıllarda peş peşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkarmıştır, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemizi olanak verecek yeni gelişmelere yol açmıştır.

Önce STM in daha sonra AFM nin keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanımaktadır. Dr. Eigler yüzeyde bulunan bir atomun STM ucuyla başka bir yere nasıl taşınabileceğini, yüzeyle uç arasında atomun isteğe bağlı olarak hareket ettirilerek nasıl akım şiddetini ayarlayan atom-anahtarı yapılacağını göstermiştir. Böylece 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nano yapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başlamıştır. İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojisinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçmiş ve nano teknolojiyle tanışmıştır.

Nano ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi hedefleyen nano teknoloji, malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt veya alet üretmeyi amaçlamaktadır. Nano teknolojide kullanılan yöntemler, bilinen yöntemlerden çok farklı olabilmektedir. Nano teknoloji sayesinde bilinmeyen özelliklere sahip fonksiyonel malzemeler, devreler, sistemler, 1 ile 100 nm aralığında oluşturulabilmektedir.

Bu malzemelerin yaygın olarak kullanılanları arasında Nano kristaller, optik bariyerler ve sert kaplamalar, yüksek opto-elektronik özellik ve yüksek reaktivite, kimyasal ve biyodedektörler, ilaç salınım sistemleri, kimyasal-mekanik cilalamalar, lazerler, nano katalizörler, çipler, karbon nanotüp üretimi, nano güçlendirilmiş malzemeler, termal bariyerler, ink Jet sistemleri, bilgi kayıt tabakaları, moleküler elekler, yüksek sertlikteki keski aletleri sıralanabilmektedir.

1.1.4. Nanomateryal

Nanomateryal, 100 nanometrenin altında en az bir boyut içeren materyallerdir. Boyutlarının önemine göre, kendi kütle materyalleri ile kıyaslanan değişik fizikokimyasal özellikler gösterirler. Optik denemelerde içerik değişimi, materyal dayanıklılığında, renginde (altın koloitlerin koyu kırmızı gibi görünmesi), termal tutumlarda, iletkenlikte, katalitik aktivitede ve çözünürlükte değişimlere sebep olabilir.

1.1.5. Manyetik Nano Parçacıklar

Bazı atomlar, dış elektron katmanlarının tam olarak dolu olmayışı nedeniyle, çiftlenmemiş elektronlara ve bunun doğal bir sonucu olarak da sıfırdan farklı net bir momente sahiptirler. Bu tür maddelerin bir manyetik alana getirilmesi halinde, madde atomları üzerine manyetik momentleri alan doğrultusunu almaya zorlayacak biçimde bir kuvvet etkir. Termik hareketler bu tür yöneltici kuvvetlere karşı koyarlar. Yine de manyetik alan etkisiyle manyetik momentleri kısmi yönelmeler gösteren bu tür maddelere paramanyetik maddeler denir (Köçkar, 2008). Paramanyetik maddelerde net manyetik moment sıfırdır. Dış manyetik alana maruz bırakıldıklarında manyetik alan kaldırıldığında kalıcı manyetizasyon göstermezler.

Ferromanyetizma, manyetik alan altında madde üzerinde oluşan manyetizmadır. Fe, Ni, Co ve alaşımlarında görülür.

Süperparamanyetizma; parçacık boyutu tek bir domain haline gelene kadar küçüldüğünde ve sıcak bloklama sıcaklığının üstündeyse parçacık süperparamanyetik hale gelir. Eğer parçacık yeterince küçükse ve sıcaklık yeterince yüksekse termal enerji anizotropi enerjisinin üstesinden gelir ve momentleri rastgele yönlendirir (Köçkar, 2008).

1.1.6. Nano Parçacıkların Üretim Yöntemleri

Nanopartiküllerin üretimi için yukarıdan aşağıya “top down” ve aşağıdan yukarıya “Bottom up” yaklaşımları çerçevesinde geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır. Özellikle metalik nanoparçacıkların üretiminde kullanılan yöntemler mikro emülsiyon teknikleri, gaz fazından üretim teknikleri olan asal gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve hidrojen redüksiyonu olarak sıralanabilmektedir.

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ise küresel aglomere (şekilsiz, yuvarlaklaşmamış ve birbirlerine sıcaklık sebebiyle kaynamış iri parçalardan oluşan volkanik tüf) olmamış, mikron altı parçacıkların geniş kimyasal kompozisyonda üretimine olanak sağlamaktadır. Yöntemin en önemli avantajları basit ve ucuzluğunun yanı sıra ürünün morfolojik özelliklerinin ve kimyasal yapısının rahat kontrolüdür. Nano parçacıkların üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı "Bottom Up" ve yukarıdan aşağı "Top Down" olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek parçacık oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nano kristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir. Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayrım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir.

1.2. Organometalik Kimya ve Tarihi

En az bir metal - karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinler arası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Organometalik kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşikiki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacısı L.C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde

etmiş ve daha sonra bu sıvının $(CH_3)_2As\text{-}As(CH_3)_2$ formülündeki dikakodil (eski Yunanca'da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Bu maddede, arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σbağı yapmaktadır. Benzer şekilde, metal-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkil metal bileşiği 19. yüzyılın ikinci yarısında sentezlenmiştir. Bunlar arasında Alman Kimyacısı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen Zn(C2H5)2 bileşiği, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunur. İlerleyen yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikleri sentezlenmiş ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların kullanılması üzerinde yoğun arayışlara gidilmiştir. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkil metaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Bugün dahi yaygın şekilde kullanılanlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, R-Mg-X) verilebilir. Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar hemen hemen yalnızca temel araştırmaların yapıldığı bir alan iken her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazanmış ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlamıştır. Özellikle olefinlerin hidrojenlenmesi (margarin ve petrokimya sanayi gibi), izomerleşmesi, karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidrosilillenmesi ve hidroboranlanması gibi tepkimelerinde organometalik kompleksler homojen katalizör olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. (Avşar, 2008)

1.3. Schiff Bazlarının Yapısı ve Genel Özellikleri

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primeramin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması ilk defa 1931 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazı yapısında ligandlar ve ligantların bakır komplekslerinide sentezlemeyi başarmışlardır (Pfieffer, 1931).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok

elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Koordinayon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiffbazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

1.4. Adsorpsiyon

Katı yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi, adsorpsiyon olarak açıklanabilir. Diğer bir ifade ile atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon denilmektedir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir takım maddelerin fazın yüzeyinde değil de, o fazın yapısının içine nüfuz etmesine ise absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olaylarının birlikte olduğu ve ayırt edilemediği durumda ise sorpsiyon terimi kullanılır.

Moleküller ve atomlar yüzeye, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki yolla tutunabilirler. Kısaltılmış ifade ile fizisorpsiyon da denilen fiziksel adsorpsiyon da moleküller yüzeye Van der Waals etkileşimleri ile tutunur. Bu etkileşimler uzaktan da etkili olmasına rağmen zayıf etkileşimlerdir. Bu etkileşimin adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kalori civarındadır. Fizisorpsiyonda adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda moleküller çok tabakalı adsorpsiyon oluşturmaktadır ayrıca oldukça yaygın olan bu adsorpsiyon tütünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Eğer adsorplanan moleküller yüzey üzerinde kimyasal bağlar ile tutunuyorsa yani adsorplanan moleküller kovalent bağlar ile yüzeye bağlanarak koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışıyorlarsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon veya kısaca kemisorpsiyon olarak ifade edilir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve yeni bağlar oluşur, bu sebeple adsorpsiyon ısısı birkaç kaloriden 100 kaloriye kadar değişebilmektedir. Yüzeye adsorplanmış olan atom arasındaki uzaklık fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek tabakalıdır. Çoğu zaman, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil de aktif merkez denilen bazı merkezler de meydana gelmektedir.

Kemisorpsiyon ancak adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasında kimyasal bir reaksiyon olanağı bulunduğu zaman olabilirken, fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyon çoğu durumlarda tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden yürüyen bir reaksiyonda adsorpsiyon serbest enerjisi, $\Delta G<0$, olması gerekir. Adsorpsiyon entalpisi eksi işaretli olduğu için, özel durumlar dışında kimyasal sorpsiyon egzotermik olmalıdır.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (1.1)$$

Bununla beraber, tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar egzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir (Berkem, 1986). Eskiden kemisorpsiynu fiziksel adsorpsiyondan ayırmak için adsorpsiyon entalpisinin değerine bakılarak, adsorpsiyon entalpisi 25 kJ mol^{-1} den daha az negatif değerler fizisorpsiyonu –40 kJ mol^{-1} den daha negatif değerler ise kemisorpsiyonu tanımladığı belirtilmekteydi. Ancak günümüzde bu ölçüt tam olarak kabul edilmeyip adsorplanan türleri belirleyen spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır (Atkins, P.W., 2001).

Adsorpsiyon bir denge prosesi olduğu için çözeltide bulunan adsorplanan madde konsantrasyonu ile katı yüzeye tutunan adsorplanan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini tayin etmek için, sabit sıcaklıkta dengede, çözeltide kalan adsorplanan madde konsantrasyonuna karşı

birim ağırlıkta adsorban madde miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusallıktan sapma gösteren bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorplanan madde miktarı, bir gram adsorplaycı başına adsorplanan maddenin kütlesi, mol sayısı veya normal koşullardaki hacmi gibi çeşitli birimler ile ifade edilebilir (Sarıkaya, Y.,1993).

1.4.1. . Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarının basınçla ya da konsantrasyonla değişimini veren eğrilere *adsorpsiyon izotermi* adı verilir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafik ile gösterimidir. Adsorpsiyonu değerlendirmenin ve yorumlamanın en iyi yolu izotermlerdir ancak, bu bize adsorpsiyonun hızı hakkında bir fikir vermez.

Adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri veya bir kaçı uygun olabilmektedir. Burada, çalışmada uygulanan adsorpsiyon izoterm eşitlikleri verilecektir.

Langmuir izotermi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen modellerin ilki olan Langmuir adsorbsiyon izotermi için izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, izoterm denklemi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir. Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli iyon konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan bir modeldir

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1/ Q_0 b \qquad (1.2)$$

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

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

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

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

C_e / q_e değerinin C_e ile değişim grafiğinin y eksenini kesim noktası 1/ Q_0b, eğimi 1/ Q_0 yi verir. b sabitinin değerine bakılarak adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi hakkında fikir edinilebilir. Eğer b sabiti büyükse adsorsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve b terimi küçük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi sonuç vermekte olduğu anlamı çıkarılmaktadır. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür (Atkins, P.W., 2001).

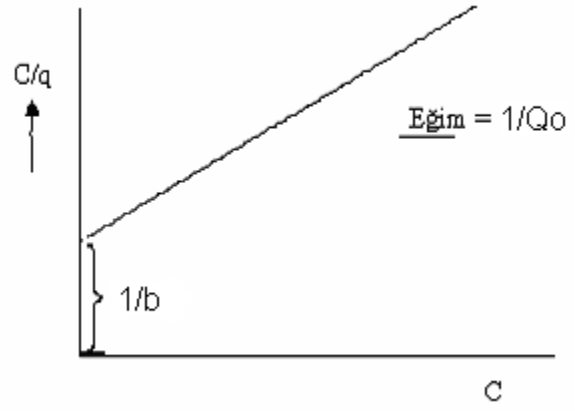
Adsorpsiyon sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Langmuir izoterm denklemi uyumlu ve iyi bir korelasyon ile ifade edilebiliyor ise aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir;

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.

2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.

3. Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşmenin olmadığı kabul edilir. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir.

Langmuir izotermi, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyon olduğu zaman uygulanabilir. Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu olmak üzere, adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir. Bu iki olayın hızı eşit olduğu zaman adsorpsiyon dengesi kurulur.



Şekil 1.14. Langmuir izoterm eğrisi.

Freundlich izotermi

Çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finaly Freundlich (1840-1941) tarafından Freundlich eşitliği türetilmiştir. Homojen olmayan katı yüzeyine çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için kullanılan konsantrasyon (C) yerine, gaz yada buhar fazında adsorpsiyonlar için basınç kullanılmaktadır. Genel olarak Freundlich modeli iyon derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Freundlich tarafından deneysel sonuçlara dayanarak türetilen eşitlik;

$$q = k C^{1/n} \qquad \textbf{(1.3)}$$

olarak yazılır. Burada;

q; 1g katının yüzeyinin adsorbe ettiği madde miktarını

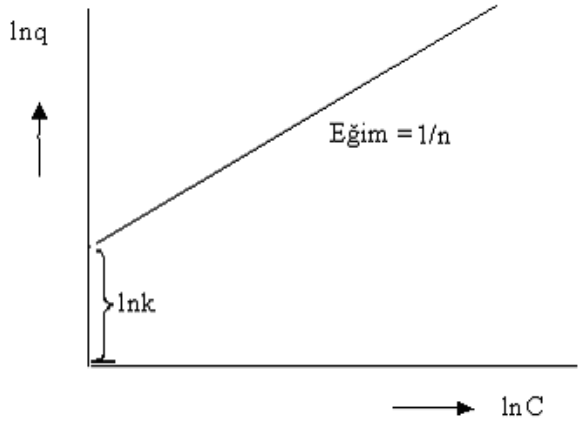
C; adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu

k; adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti

n; adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabiti değerleri göstermektedir.

Bu denklemdeki q değerinin logaritmasının (lnq), konsantrasyon değerinin logaritması (lnC) ile değişimine ait grafik çizildiği zaman, elde edilen doğrunun -y- eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırası ile ‘k’ ve ‘n’ değerleri hesaplanabilmektedir. Freundlich sabitlerinden biri olan ‘k’ değeri adsorplayıcının adsorplama yeteneği olarak ifade edilmektedir. Buna bağlı olarak diğer sabit olan ‘n’ değeri ise adsorplananın adsorplama eğilimi veya adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon ile değişimini yani yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu değerlerin yüksek olması adsorplama kapasitesinin ve adsorbentin adsorpsiyona eğiliminin yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Freundlich izotermi, Langmuir izotermi gibi adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması hali ile değil heterojen yüzeylerde sonsuz yüzey kaplama durumunu ifade etmektedir. Freundlich eşitliği aynı zamanda aşağıda gösterildiği gibi de yazılabilmektedir (Sarıkaya, Y., 1993).

$$\ln q = \ln k + 1/n . \ln C \qquad \textbf{(1.4)}$$



Şekil 1.15. . Freundlich izoterm eğrisi.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R izotermi Langmuir izoterminden daha kapsamlıdır. Langmuir izoterminden elde edilen sonuçlar sorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bir fikir vermezken, D-R izotermi sorpsiyonun fiziksel olarak mı yoksa kimyasal olarak mı meydana geldiğini ayırt etmemizi sağlar. Bunun yanında D-R izotermi tek tip gözenek yapısına sahip adsorban yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamakla beraber sorpsiyon eğrisinin karakteristik özellikleri adsorbanın gözenek yapısına göre değişmektedir. D-R izoterm eşitliği;

$$\mathbf{q = q_m.e^{-k\varepsilon 2}} \qquad \mathbf{(1.5)}$$

Bu eşitlik lineer formda yazılırsa;

$$\mathbf{lnq = lnq_m - k\varepsilon^2} \qquad \mathbf{(1.6)}$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde;

ε : Polanyi potansiyelini, (RTln(1+1/C))

q: Birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal iyonu (mol/g adsorban)

q_m: Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol iyon/g adsorban)

k: Enerji ile bağlantılı D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8{,}314.10^{-3}$ kJ mol^{-1} K^{-1})

T: sıcaklık (K)

temsil etmektedir.

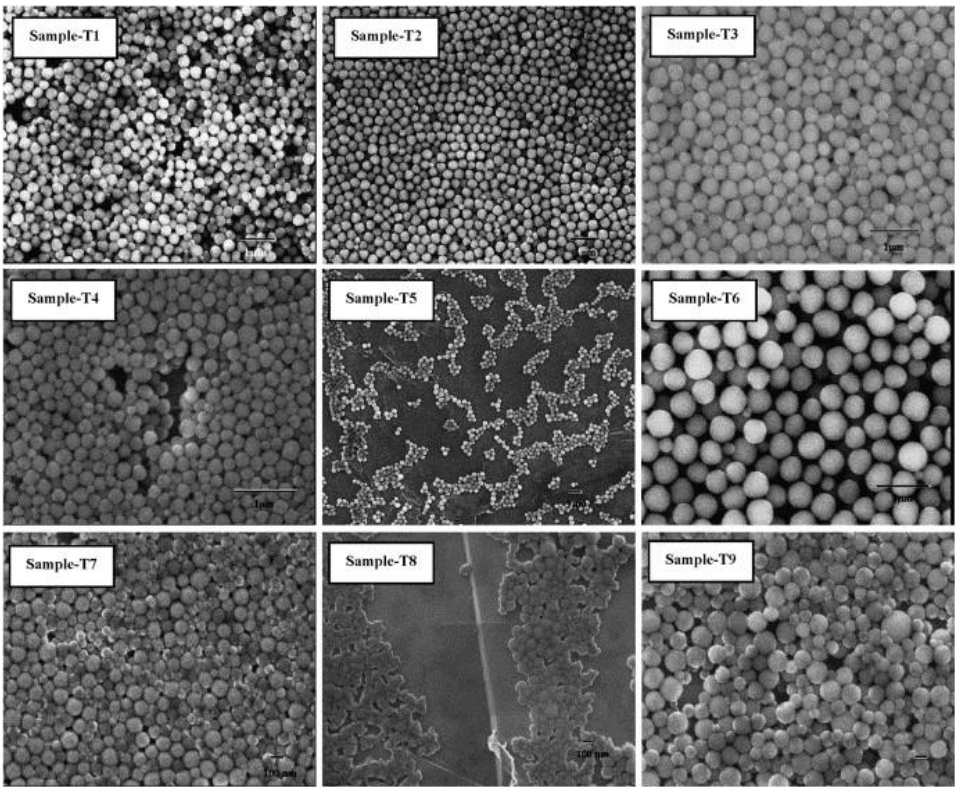
lnq değerinin ε^2 değerleri ile değişimine ait grafikte, elde edilen doğrunun –y-eksenini kesim noktasından 'q_m' değeri, eğiminden ise 'k' sabiti bulunabilir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların D-R izotermine uygulanması ile adsorpsiyonun ortalama enejjisi, E (kJ mol^{-1}), hesaplanabilir. Bu değeri hesaplamak için;

$$\mathbf{E = (2k)^{-1/2}} \qquad \mathbf{(1.7)}$$

eşitliği kullanılmaktadır. E değeri bize adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal mekanizması hakkında fikir vermektedir. Eğer E değeri, 8-16 kJ mol^{-1} değerleri arasında veya daha büyük bir değere sahipse sorpsiyon ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden kimysal olarak gerçekleşmektedir, ancak E değeri 8 kJ mol^{-1} den daha düşük ise tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir.

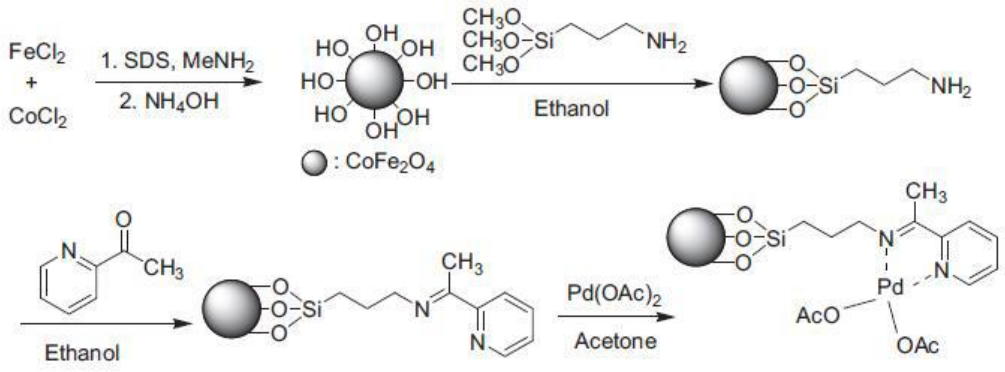
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Rao ve Ark. (2005) yaptıkları çalışmada, silika nano parçacık sentezini ultrasonic yöntemle denemişlerdir. Silika parçacıklar, etanollü ortamda TEOS'un hidrolizi ile elde edilmiştir. Çeşitli reaktanların parçacık boyutuna etkisi incelenmiştir. Reaktantolarak sıcaklık, etanol, su, amonyak ve TEOS kullanmışlardır.



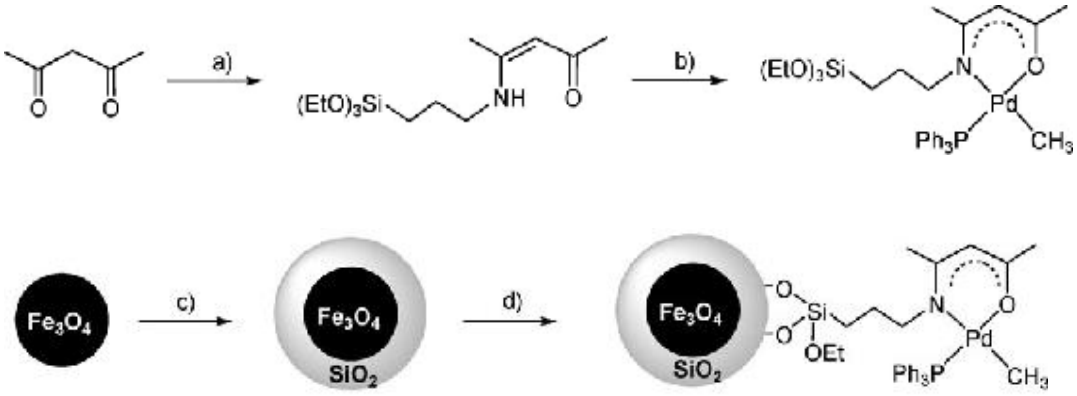
Şekil 2.1. Reaktantların farklı kullanımlarıyla molekül boyutundaki değişimin SEMgörüntüsü

Nam T.S. Phan ve ark. (2010)yaptıkları çalışmada, manyetiknanopartikülü mikro emülsiyon metoduyla sentezlemişlerdir daha sonra schiff bazını manyetik desteğe bağlamışlardır ve paladyum asetat ile metal kompleksini oluşturmuş katalizörün katalitik aktivitesine bakmışlardır.



Şekil 2.2. Schiff bazı içeren Pd katalizörünün oluşum reaksiyonu

Myung-jongjin ve Ark.(2010)yaptıkları çalışmada, SiO_2 kaplı Fe_3O_4 destekli manyetik nano Pd katalizörü oluşturarak Suzuki reaksiyonlarındaki katalitik etkinliğine bakılmıştır.



Şekil 2.3. Fe_3O_4/SiO_2 np destekli Pd katalizörünün oluşum basamakları.

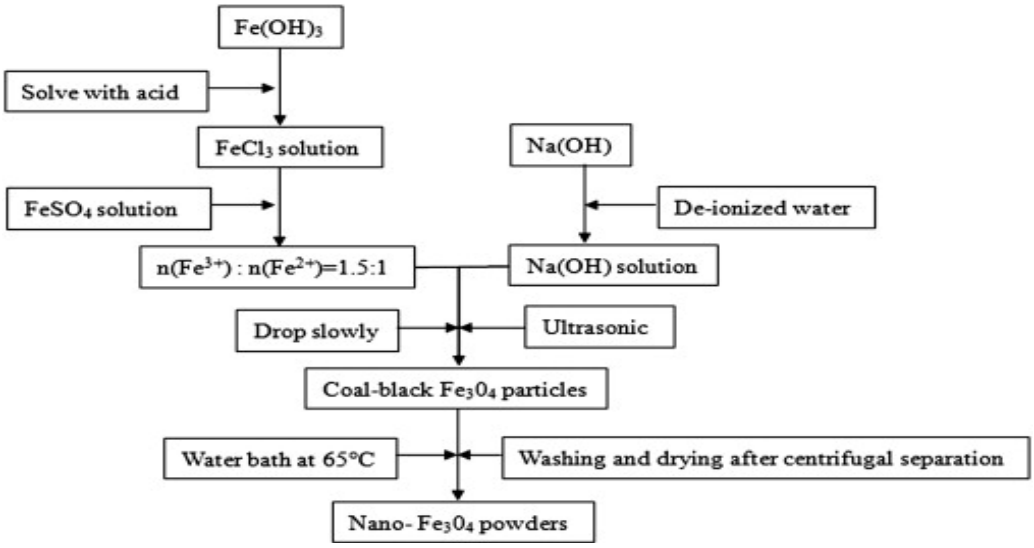
a) $NH_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$

b) CH_3CH_2OTl, $[Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2\ Me_2(PPh_3)_2]$, tetrahidrofuran

c) Tetraetilorto silikat (TEOS)

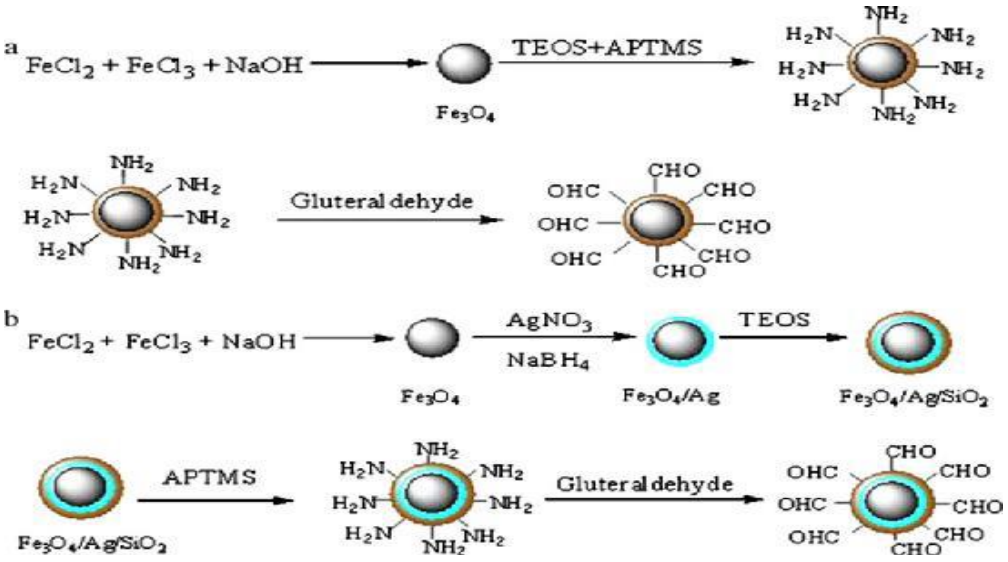
d) 2, toluen, 100 ºc, 12 sa

Wu ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, yeni bir yöntem kullanarak çevre dostu ve daha saf Fe_3O_4manyetik nanopartikülü sentezlemişlerdir. Daha sonra ultrasonic yöntemle sentezledikleri ve boyutları diğer yöntemlere göre daha küçük olan manyetik nanopartikülleri $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ile kaplamışlardır.



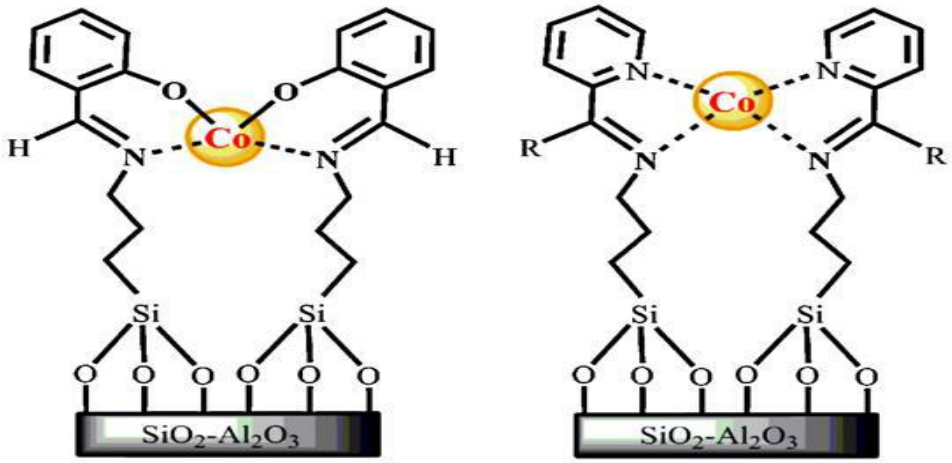
Şekil 2.4. Fe_3O_4 manyetik nanopartikülünün üretim basamakları

Wang ve Ark. (2011)yaptıkları çalışmada, Fe_3O_4 np, Fe_3O_4/SiO_2 ve $Fe_3O_4/Ag/SiO_2$ npsentezlenerek biyosensörler üzerine immobilize edilmiştir. Daha sonra FTIR, SEM, TEM, UV-vis sonuçlarını karşılaştırarak katalitik etkinliklerine bakmışlardır.



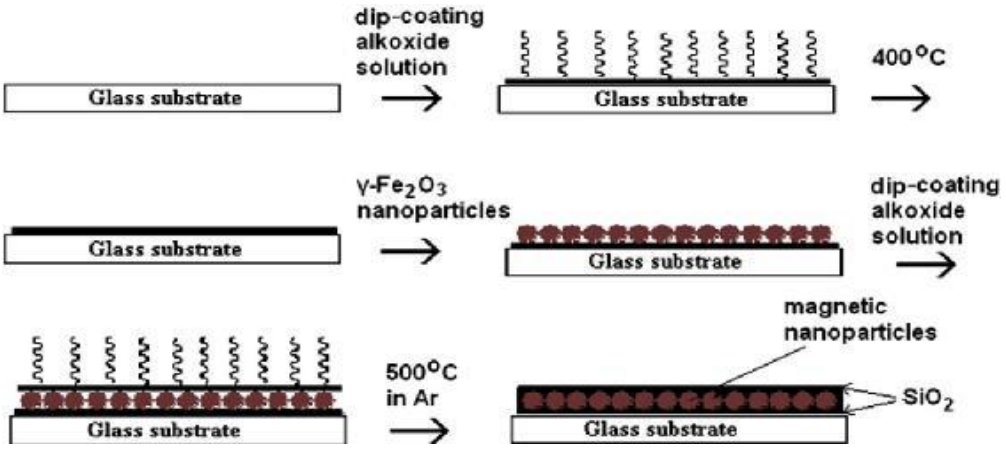
Şekil 2.5. Fe_3O_4, Fe_3O_4/SiO_2 ve $Fe_3O_4/Ag/SiO_2$ np oluşum basamakları

Arshadi ve Ark. (2011) yaptıkları çalışmada, $SiO_2–Al_2O_3$ üzerine Co(II) schiffbazlarını bağlayarak katalitik etkinliklerini incelemişlerdir.



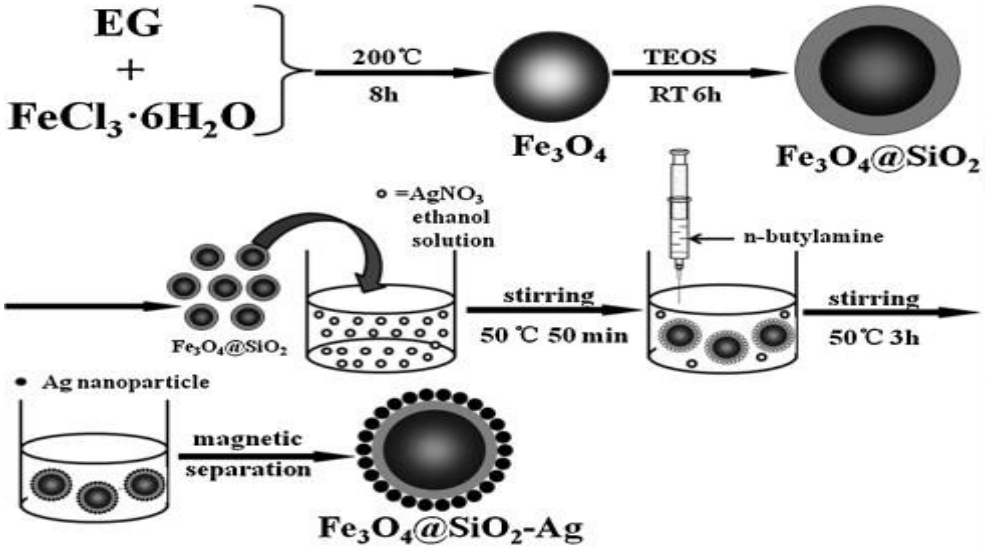
Şekil 2.6. SiO_2–Al_2O_3 üzerine Co(II) schiff bazlarının bağlanması

Baikousi ve Ark. (2011)yaptıkları çalışmada, sol-gel dip-coating yöntemiyle ince film Fe_2O_3/SiO_2 np elde etmişlerdir.



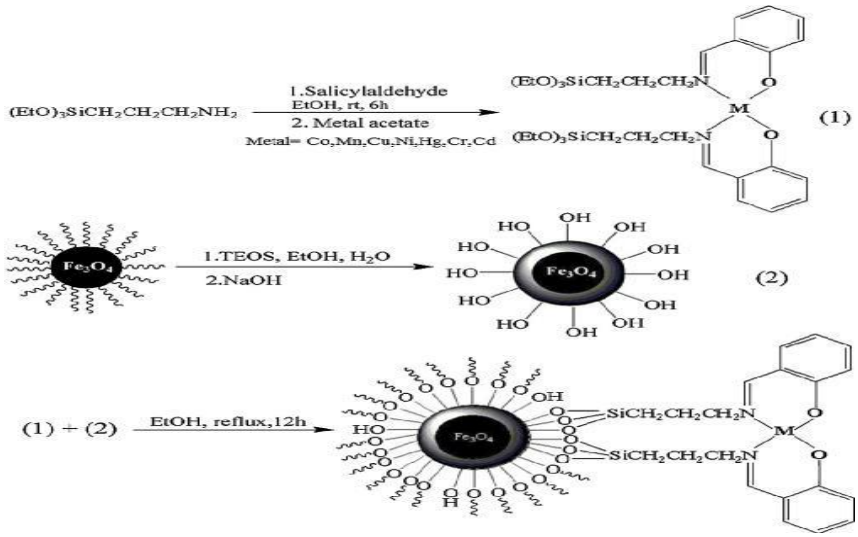
Şekil 2.7. İnce film üzerine Fe_2O_3/SiO_2 np oluşumu

Du ve ark.(2012) yaptıkları çalışmada ,manyetik Fe_3O_4 nanoparçacığını sentezleyerek sol-gel metodunu kullanarak TEOS yardımıyla SiO_2 ile kaplamışlardır. SiO_2 kaplanan Fe_3O_4 nanoparçacığını $AgNO_3$ yardımıyla Agnanoparçacıklarda pozisyonusağlanmıştır



Şekil 2.8. SiO2 kaplı Fe3O4 manyetik nanopartikülüneAgdepozisyonu prosesi

Esmaeilpour ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada Fe3O4 nanoparçacığını sentezleyerek TEOS yardımıyla SiO2 ile kaplamış ve manyetik desteği oluşturmuşlardır. Daha sonra schiffbazını oluşturmuş ve metal asetat ile reaksiyona sokmuşlardır. Oluşan schiff bazıSiO_2 kaplı Fe_3O_4 ile bağlayarak manyetik ve nano özellikte bir katalizör elde etmişlerdir. FT-IR, XRD ve TEM sonuçlarına bakmışlardır.



Şekil 2.9. Manyetik nano katalizörün oluşum basamakları

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Adsorban yüzey olarak kullanılan manyetik nanoparçacıklar demir tuzlarından çözelti ortamında sentezlenmiştir. Silanlama reaktifi, 3-(aminopropil)trimetoksisilan (%98), APTES, *Merck*, katalizör trietilamin, *Merck*, çözücü, kuru toluen, *Merck, y*ıkama çözeltisi, etanol, %99, *Merck*, Merck, hidroklorik asit (HCl), %37, Merck, amonyum hidroksit (NH_4OH), %28, Merck, hidrojen peroksit (H_2O_2), %37, Merck, etil alkol, %99, Merck, 2-propanol, %99, Merck ve metal tuzları da Merck firmalarından temin edilmiştir. Yüzey fonksiyonlandırılması için 3,4 dihidroksibenzaldehit bileşiği Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

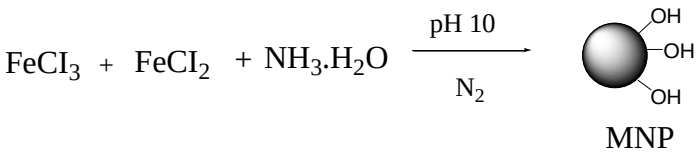
3.2. Deneysel Yöntem

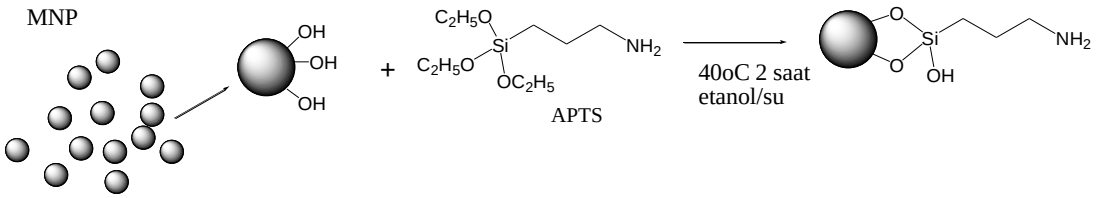
3.2.1. Manyetik Nano Parçacık Fe_3O_4 Sentezi

$FeCl_3.6H_2O$ (1.62 g) , $FeSO_4.7H_2O$ (1.39 g) belirtilen miktarlarda alınıp, 40ml suda çözünür. Daha sonra 30 dk 70 °C' de 5 ml 1 mol L^{-1} NaOH ilave edilir. Ortamda siyah parçacıklar oluşur. Bu aşama bittikten sonra 5 ml 3 mol L^{-1} NaOH eklenir. Çökme tamamlandıktan sonra nanoparçacıklar 5 kez suyla yıkanır. Mıknatısla ayrılmaları sağlanır. Son olarak parçacıklar vakum altında 60^oC de kurumaya bırakılır.

3.2.2. Yüzeyin APTES molekülü ile modifikasyonu

4.2 g Fe_3O_4 ile 150 ml etanol:su (1:1) ortamında dağıtılır. Fe_3O_4 ün miktarının ortama APTES ilave edilip (16.6 mL) 40^oC'de 3 st N_2 gazı altında karıştırılmış ve sonuçta $-NH_2$ fonksiyonel uç gruplu MNP yüzeyler elde edilmiştir (MNP-APTES) Bu yapı modifikasyonda kullanılacak olan Schiff bazı molekülü ile muamele edilmek üzere depolanır.



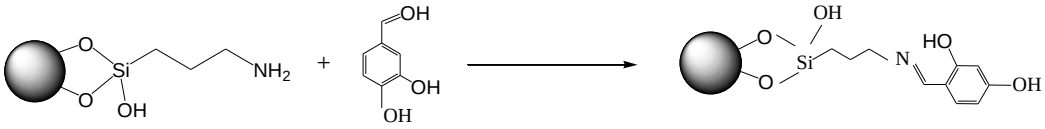


MNP-APTES

Şekil.3.1. MNP yüzeyinin hazırlanması ve amin grupları ile yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi.

3.2.3. İmin Türevi ile Yüzeyin Modifikasyonu

Bir önceki aşamada hazırlanan MNP-APTES yapısı iyon seçiciliğinde görev alacak olan 3,4 dihidroksibenzaldehit molekülü ile modifiye edilir. Bu işlem için etanollü ortamda geri soğutucu altında 24 saat bu iki bileşik kaynama sıcaklığında muamele edilmiştir.



Şekil 3.2. MNP-APTES yüzeyinin kimyasal modifikasyonu.

3.3. Yüzeyin Karakterizasyonu

Karakterizasyon işleminde FTIR, SEM ve EDX gibi tekniklerden yararlanılacaktır. Bu amaçla her bir aşamada, ayrı ayrı bu teknikler kullanılarak karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.4. Modifiye yüzeylerin iyon sorpsiyonunda kullanılması

Hazırlanan ve FTIR, EDX, SEM gibi tekniklerle karakterizasyonu tamamlanan schiff bazı immobilize edilmiş yapılar metal iyonlarına karşı sorpsiyon özellikleri bakımından test edilmiştir. Bu aşamada 0.1 g sorbent madde (MNP-ALD) 10 mL metal

çözeltisi ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Tutulan metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildilmiştir. AAS spektrofotometresimden alınan sonuçlar Eşitlik 1 kullanılarak herekli hesaplamalar yapılmıştır.

$$q = \frac{(C_o - C)V}{W} \qquad (1)$$

Eşitlikte q sorbent üzerinde sorplanan metal iyonu miktarı (mmol g^{-1}), C_o ve C metal iyonlarının sulu ortamda sırası ile başlangıç ve denge derişimleri (mmol dm^{-3}), V sulu fazın hacmi (dm^3), W sorbentin kuru ağırlığıdır (g).

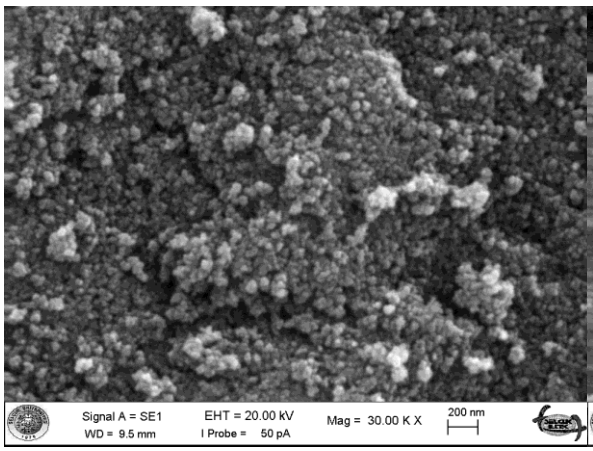
Metal iyonu sorpsiyon çalışması için 10, 20, 30, 40, 50 mgL^{-1} derişimlerinde hazırlanan metal iyonu çözeltileri kullanılmıştır. 0.1 g sorbent oda sıcaklığında bu metal çözeltileri ile muamele edilmiş ve kalan çözeltide tutulan metal miktarı AAS ile analiz edilmiştir.

4. SONUÇLAR

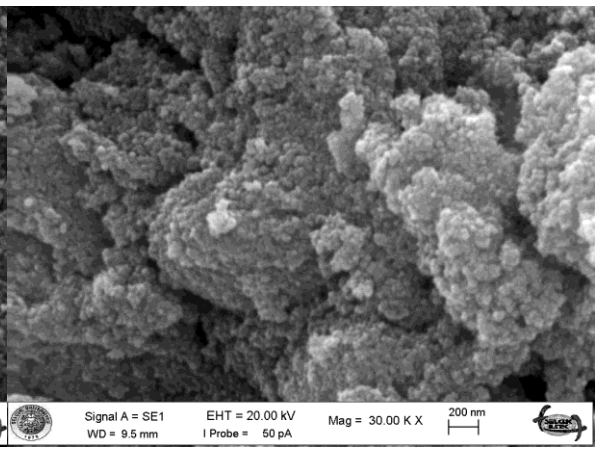
4.1. Yüzeyin karakterizasyonu

Hazırlanan yüzeyin karakterizasyonu için SEM, SEM-EDX ve FTIR cihazları kullanılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler literatürler ile karşılaştırılmış ve MNP yüzeyindeki değişimler açıklanmıştır.

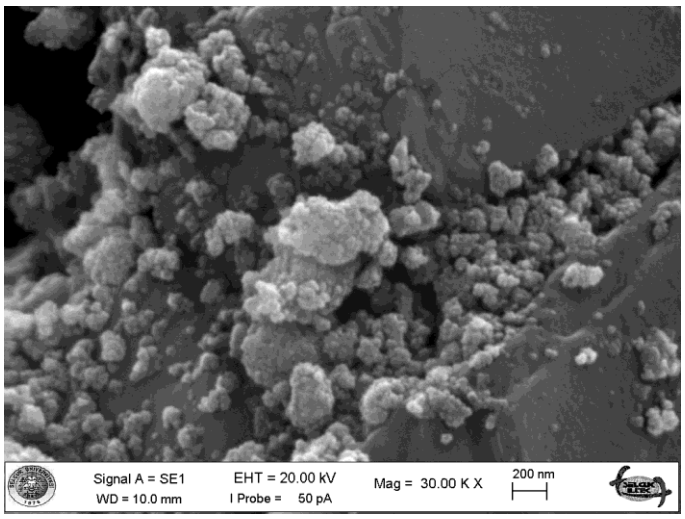
Şekil 4.1-a-c de sırası ile MNP, MNP-APTES ve MNP-APTES-AL yapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca EDX sonuçları 4.2-a-c de verilmiştir.



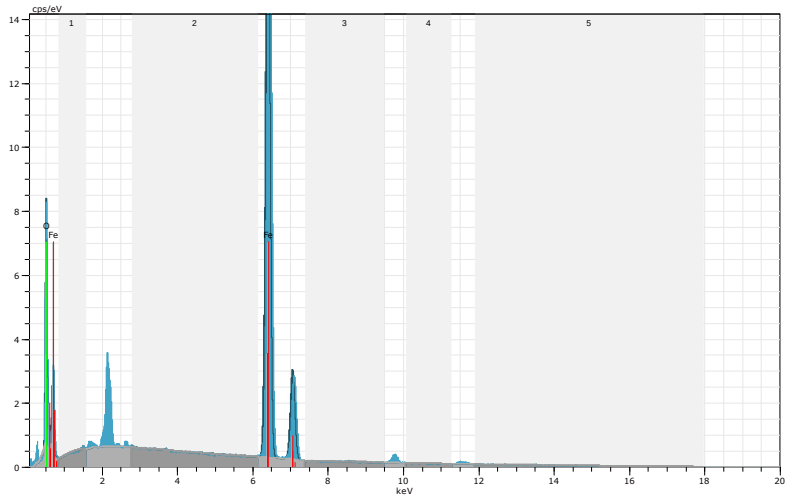
Şekil 4.1. (a) MNP ye ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.1. (b) MNP-APTES e ait SEM fotoğrafı

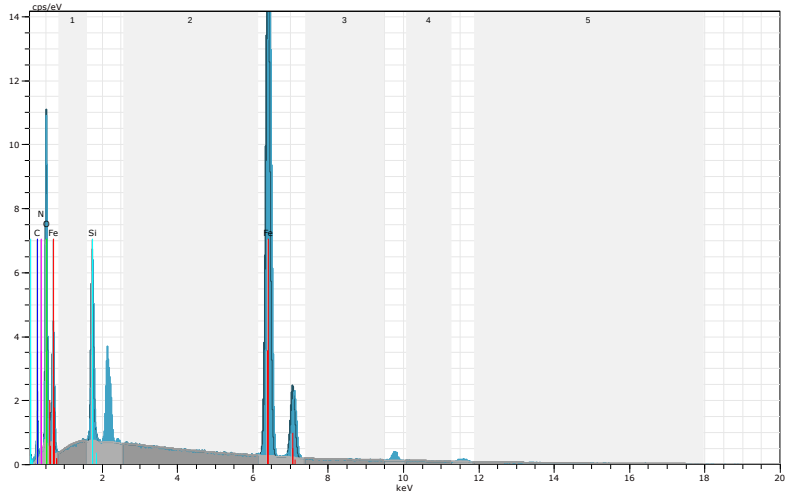


Şekil 4.1. (c) MNP-APTES-AL e ait SEM fotoğrafı.



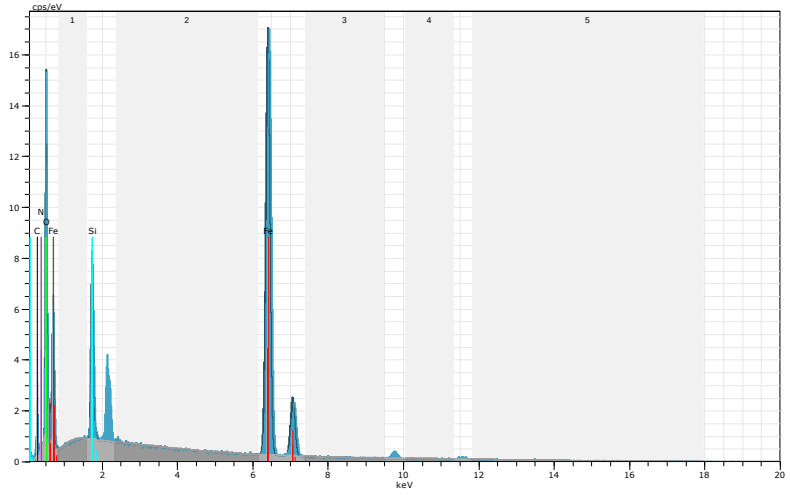
Şekil 4.2.(a) MNP ye ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları.

Element	Series
	[wt.%]
Iron	65.97
Oxygen	14.78



Şekil 4.2.(b) MNP-APTES e ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları

Element	Series
	[wt.%]
Iron	54.20
Oxygen	21.07
Carbon	3.29
Silicon	4.16
Nitrogen	1.07

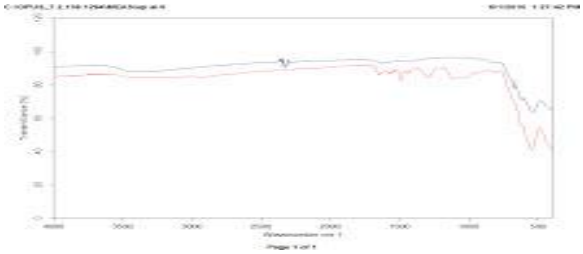


Şekil 4.2.(c) MNP-APTES-AL e ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları.

Element	Series
	[wt.%]
Iron	52.28
Oxygen	25.51
Carbon	3.85
Silicon	4.10
Nitrogen	1.21

Yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM analizi sonucunda MNP yapısı APTES ve AL bileşikleri ile fonksiyonlandırıldıktan sonra yüzeyin görüntülerinde bazı değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.1. a-b-c). MNP maddesinin fonksiyonlandırıldıklan sonra daha büyük parçacıklara dönüştüğü ve kümelenmiş grupların oluştuğu görülmüştür. Esmaeilpour ve ark. (2012) ve (2014) yaptıkları çalışmada MNP molekülünü schiff bazı kullanarak fonksiyonlandırmış ve SEM ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada da benzer olarak modifikasyondan sonra yapının daha büyük gruplar halinde kümeleştiğini ve morfolojinin çok değiştiğini belirtmişlerdir. Bu sonucun iyi bir yüzey kaplamasını gösterdiğini ifade etmişlerdir. Benzer olarak Chen ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada MNP molekülünü schiff bazı molekülü ile kaplayarak SEM ile karakterize etmişler ve benzer sonuçları bulmuşlardır. EDX analizinde (Şekil 4.2. a-b-c) MNP molekülüne bakıldığında yapıda sadece demir ve oksijen elementlerinin bulunduğu, oysa modifikasyonun ardından yapıda bu elementlerin yanında karbon, silisyum ve azot elementlerinin de bulunduğu görülmektedir. Bu sonuç modifikasyonun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir çalışma olan Choghamarani ve ark. (2015) yaptığı çalışmada yine MNP schiff bazı ile modifiye edilmiş ve ürün EDX ile analiz edilmiştir.

Fe_3O_4 (MNP), MNP-APTES ve 3,4 dihidroksibenzaldehit modifiye edilmiş MNP yapıları FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 4.3. te FTIR spektrumları görülmektedir. Bunlardan MNP ye ait spektrumda (Şekil 4.3.(a)) 565 veya 580 cm^{-1} de bulunan pik Fe-O bağının varlığındandır. APTES ve Aldehit ile modifikasyondan sonra oluşması beklenen Fe-O-Si bağı ise 588 cm^{-1} de görünmektedir. Ardından sırası ile 1049 ve 1018 cm^{-1} de Si-O-Si ve Si-O-H bağları bulunmaktadır. Ayrıca 3419 ve 1628 cm^{-1} de N-H bağlarının bulunması APTES molekülünün yüzeye bağlandığını kanıtlamaktadır. C=N bağına ait titreşimler ise 1634 ve 1624 cm^{-1} de bulunmaktadır (Feng ve ark., 2008).

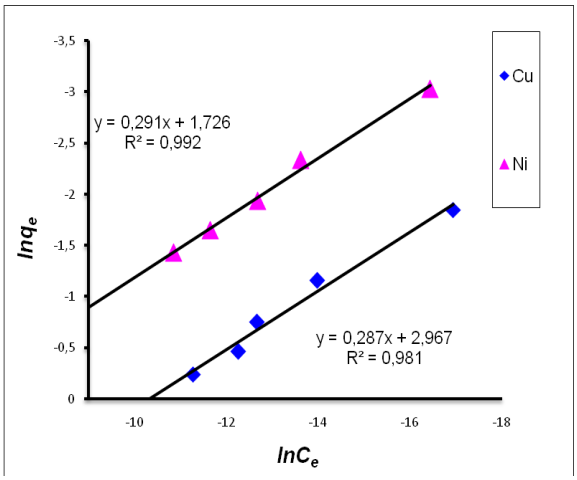


Şekil 4.3. MNP (a), MNP-Ald (b) e ait FTIR spektrumları.

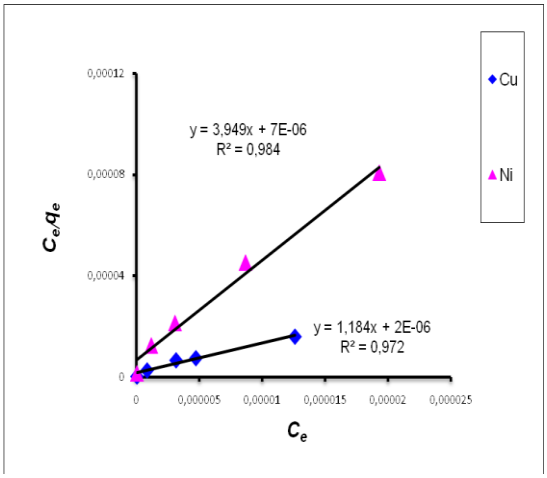
4.2. Sorpsiyon çalışması

Bakır nitrat ve nikel nitrattan farklı konsantrasyonlarda (10, 20, 30, 40 ve 50 mg L^{-1}) hazırlanan çözeltiler modifiye edilmiş MNP ile muamele edilerek, adsorban ve metal iyonu arasında meydana gelen etkileşim ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, Cu(II) çözeltisi 90 dakikalık adsorpsiyon süresi boyunca adsorbanla muamele edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi çalışılmış ve sonuçlar Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerine uygulanmış, adosrpsiyon eğrileri Şekil 4.4 (a-b-c) te gösterilmiştir. Bu izotermlerden; Langmuir modelini, adsorpsiyonun homojen yüzeyde tek tabakalı veya çok tabakalı türlerden hangisi üzerinden gerçekleştiğini, Freundlich modelini, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacı ile, D-R modelini adsorpsiyon enerjisinin değerinden yararlanarak bizim kullandığımız adsorban maddenin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon türlerinden hangisini sağladığını tespit etmek amacı ile kullanılmıştır.

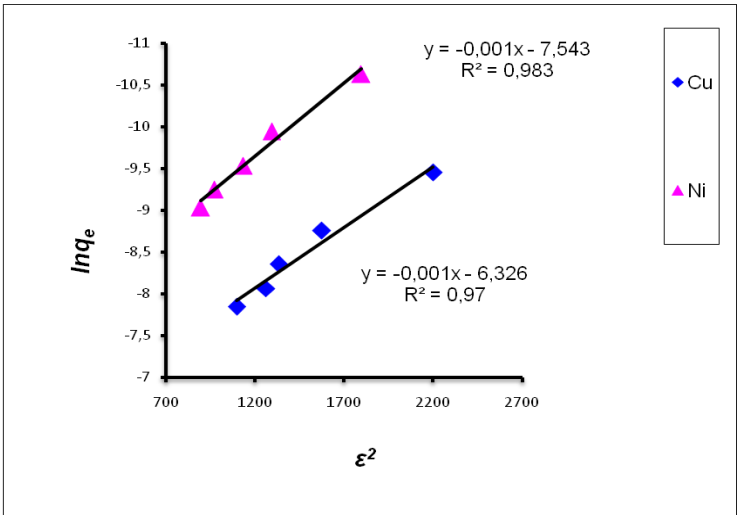
Eğrilerden hesaplanan korelasyon katsayılarına (R^2)bakıldığında her üç izotermde de bu değerin 0.9 un üzerinde olması sorpsiyonun her üç izoterme de uyduğu göstermektedir.



Şekil. 4.4(a). Freundlich izoterm eğrileri.



Şekil 4.4 (b). Langmuiz izoterm eğrileri.



Şekil 4.4 (c). D-R izoterm eğrileri.

Sorpsiyon karakteri Langmuir izotermi bakımından incelendiğinde sorpsiyonun büyük ölçüde tek tabakalı olduğu söylenebilmektedir. Bunun yanında Langmuir modelinden yararlanılarak her bir adsorban madde için 'b' sabitleri hesaplanmıştır. Bu değerin büyük olması sebebi ile besleme çözeltisinin düşük konsantrasyon aralığında tutulması halinde adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyum halinde olduğu düşünülmektedir. Aşağıda her bir adsorban için hesaplanmış olan Langmuir sabitleri tablo halinde verilmiştir;

Tablo 4.1. Langmuir sabitleri.

	b (L/mmol)	R^2	R_L	Q_0(mmol Cu/g)
Cu(II)	$5.6.10^5$	0,98	$1,2.10^{-7}$	0.25
Ni(II)	$5.92.10^5$	0,97	$1,1.10^{-7}$	0.84

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygun bir modeldir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi olan $q=k.C^{1/n}$ denklemi elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. İzoterm denklemine göre (eşitlik 1.4); lnq-lnc arasında bir grafik çizmek sureti ile elde edilen eğrinin eğiminden ve –y- eksenini kestiği noktadan sırası ile '1/n' ve 'lnk' değerleri hesaplanmıştır. 'n' heterojenlik faktörüdür ve 1/n değeri adsorpsiyonun yoğunluğu ile ilgili değerdir. 'k' değeri ise adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir. Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon

işleminin çok tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Freundlich izoterm parametreleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Tabloda verilen değerler her bir adsorban için Freunlich izoterminin de uygun olabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.2. Freundlich izoterm sabitleri.

	k	***R^2***	***n***
Cu(II)	25,53	0,98	3,43
Ni(II)	19,29	0,99	3,48

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyonun tek veya çok tabakalı olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin belirlenmesini sağlarken, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiği hakkında bir fikir vermemektedir. Homojen özellikli yüzey yapısına sahip adsorbanlar için uygulanabilen D-R izotermi adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal olarak mı gerçekleştiğini vermektedir.

Denklemdeki parametrelerin açıklaması Bölüm 1 de verilmiştir. Buna göre lnq değerine karşı polanyi potansiyeli olan ε^2 değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi ve –y- eksenini kestiği noktadan sırası ile 'k' ve 'q_m' değerleri bulunabilir. 'q_m' değeri adsorbanın maksimum kapasitesini göstermektedir. 'k' değeri ise adsorpsiyonun enerjisine bağlı bir sabittir. Aşağıda adsorban maddeler için çizilen D-R izoterm eğrileri ve bu eğrilerden yola çıkarak hesaplanan izoterm parametreleri görülmektedir;

Tablo 4.3. D-R izoterm sabitleri.

	E (kJ/mol)	***k (mol^2/kJ^2)***	***q_m (mol/g)***
Cu(II)	22.37	0.001	1.79
Ni(II)	22.37	0.001	0.53

Adsorpsiyon ortalama enerjisi, E, 16 kJ mol^{-1} üzerinde bir değer alıyorsa adsorpsiyon kimyasal bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir (Ahmad ve ark., 2002). Yapılan çalışmada da ortalama enerji değerleri yaklaşık olarak bu değerin üzerinde bulunmuş ve adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Ahmad, S., Khalid, N., Daud, M., 2002, Adsorption studies of lead on lateritic minerals from aqueous media, Sep. Sci. and Technol., 37(2), 343-362

Avşar G.,2008.Orijinal Nitelikte FlorlanmışFosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enst., Adana.

Arshadia, M. Ghiacia M., Ensafia, A.A. Karimi-Maleha, H., Suibb, S. L. (2011) Oxidation of ethylbenzene using some recyclable cobalt nanocatalysts: The role of linker and electrochemical study, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 338 71–83.

Atkins, P. W., Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001

Baukousi M., Kostoula O., 2011, Magnetic/SiO_2 nanocomposite thin films prepared by sol–gel dip coating modified method, Thin solid films, Pages 159–165

Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.

Bagheri H., Afkhami A , Tehrani M. S. a, Khoshsafar H., (2012) Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry, Talanta 97(2014) 144:1053-1061

Binning G., Quate C.F. , Atomic Force Microscope (1986) IBM San, Jose Research Laboratory, San Jose, California

Chen L., Li B. , Liu D. , (2014), Schiff Base Complex Coated Fe3O4 Nanoparticles: A Highly Recyclable Nanocatalyst for Selective Oxidation of Alkyl Aromatics Cham.Rev. 2010,110, 5332-5365

Choghamarani A. G. , Ghasemi B. , Safari Z. , Azadi G. , (2014) Schiff base complex coated Fe3O4 nanoparticles: A highly reusable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols, Catalysis Communications.

Du X., He J. , Zhu J. , Sun J. , An S., (2011). Agdeposited silica-coated Fe3O4 magnetic nanoparticles catalyzed reduction of p-nitrophenol Vol 258 Issue 7 pages 2717–2723

Esmaeilpour M., Sardarian A. R., Javidi J., (2012), Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe3O4@SiO2 nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions, Applied Catalysis A: General 445-446 (2012)359-367

Feng, B., Hong, R.Y., Wang, L.S., Guo, L., Li, H.Z. , Ding, J., Zheng, Y., Wei D.G., (2008), Synthesis of Fe3O4/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 328 52–59.

Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., ve Yokoyama, T. (2007). Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier.

Karakoç Ş. (2007) Nanobilim ve Nanoteknoloji, Ankara

Köçkar, H. (2008). Süperparamanyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu. Balıkesir.

Lu, G.,' Li, Guo, Farha O. K., B. G. Hauser, Qi' X., Wang, Y., Wang X. , Han, S., Liu, X., Chene, J. S. D., Zhang H., Zhang Q., Chen, X. , Ma, Chye, S., Loo J., Wei,

W. D., Yang, Y., Hupp, J. T. , Huo, F. , 2012, Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation, Nature Chemistry, (4) 310-316.

Nam T.S. Phan, Ha V. Le, (2010) . Superparamagneticnanoparticles-supported phosphine- free palladium catalyst for the sonogashira coupling reaction Volume 334, Issues 1–2, 4 January 2011, Pages 130–138

O'brien, P. P. (2001). Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. Chem. Mater., 13, 3843-3858. , 13, 3843-3858.

Qian, L. H. (2004). Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. Journal of Textile and Apparel, Technology and Textiles , 4, 1-7.

Parham, H. R. (2009). Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. Talanta , 80, 664–669.

Pfieffer P., Bucholt E. and Baumer O. (1931): Inner Complex salts from Hydroxy aldimines and hydroxyl ketoimines, J. Prakt. Chem. 129, 163 – 177.

Sarıkaya Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

Wang L., Sun Y., Wang J., Yu A., 2011Preparation of surface plasmon resonance biosensor based on magnetic core/shell Fe_3O_4/SiO_2 and $Fe_3O_4/Ag/SiO_2$ nanoparticles, Pages 484–490

Wu S., Sun A., Zhai F., Wang J., Xu W., 2011, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation Pages 1882–1884

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Asuhan UÇAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	KONYA - 17.06.1990
Telefon	**:**	0 505 952 10 11
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	asuhan33@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Konya Karatay Anadolu Lisesi	2008
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	-
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012	Konya Büyükşehir Belediyesi	Öğr. Koordinatörü
2013	Konya Bilim Merkezi	Gönüllü Rehber
2014 - Devam	Konya Bilim Merkezi	Sergi Rehberi

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce