

27114

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ YENİ ADSORBAN MADDELER ÜZERİNDE
BAZI ORGANİK MADDELERİN ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

S.TİBET ÖĞÜNÇ

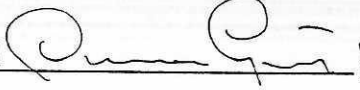
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
1999

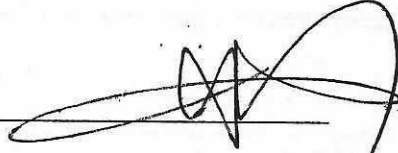
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

İş bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr. Osman Gürel




Üye: Prof.Dr. Kadim Ceylan



Üye: Doç.Dr. M.Engin Şener



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 23.3.2000 / 1999


Prof.Dr. Satılmış KAYA

Enstitü Müdürü

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KÜTÜPHANESİ

ÖZET

Bu tezde bilinen önemli endüstriyel kirliliklerden olan anilin, fenol ve p-klorfenol'ün atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla mevcut adsorban maddelere alternatif olarak yeni bazı organik-anorganik adsorbanlar sentezlenmiş ve bunların adı geçen maddeleri adsorplama yetenekleri araştırılmıştır.

Çalışmada organik maddelerin adsorpsiyonuna adsorban maddenin cinsi, organik maddenin derişimi, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında organik maddenin derişimi UV-Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Adsorban madde olarak sentezlenen maddeler organik asitlerle modifiye edilmiş ve edilmemiş titanetoksitlerdir.

Adsorpsiyon sistemleri için, adsorpsiyon deney verileri yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich ve Langmuir denklemlerine uyumları incelenerek sisteme ait adsorpsiyonun tek tabakalı ya da çok tabakalı olup olmadığı, adsorpsiyon denge sabitleri, adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyon yetenekleri belirlenmiştir. Ayrıca incelenen sistemin adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} ve ΔS°_{ads} gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmış olup sistemin adsorpsiyonu adyabatik koşullarda da incelenerek adsorpsiyon ısıları belirlenmiştir.

Çalışma sonunda modifiye edilmiş adsorbanların modifiye edilmemiş göre adsorplama yeteneklerinin çok daha fazla olduğu saptanmıştır. Ayrıca adsorbat olarak kullanılan p-klorfenolün tüm adsorban maddeler üzerindeki adsorpsiyonu, diğer organik maddelerden çok daha fazladır.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısısı, titanetoksit, fenol, p-klorfenol, anilin

ABSTRACT

This thesis study has aimed at the investigation of the adsorption properties of some new organic-inorganic adsorbents with regard to aniline, phenol and p-chlorophenol, which are among the important industrial contaminants in wastewaters.

The effects of the nature of the adsorbent, concentration of the adsorbate, adsorption period, temperature and pH were investigated. The extend of adsorption was measured by monitoring the concentration of the adsorbate spectrophotometrically. The adsorbents were unmodified titaniumoxides and titaniumoxides that were modified with various organic acids.

Adsorption isotherms for all systems were plotted from experimental data, and adsorption equilibrium constants, adsorption abilities, adsorption intensities and information on whether the adsorption is monolayer or multilayer are obtained from those which were in agreement with Freundlich and Langmuir models. From additional calorimetric measurements, thermodynamic functions such as ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° and ΔS_{ads}° were calculated.

It was found that the adsorption capacities of modified adsorbents are remarkably higher than that of the unmodified adsorbents. Furthermore, it was observed that adsorption of p-chlorophenol is considerably higher than those of phenol and aniline on all adsorbents employed.

KEY WORDS: Adsorption, adsorption isotherm, heat of adsorption, titaniumoxide, phenol, p-chlorophenol, aniline

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç.Dr. M.Engin ŞENER'e

Adsorban maddelerin sentezi konusunda her türlü yardımlarını gördüğüm, bölümümüz Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. N.Şadiye ŞENER ve Eğitim Fakültesi öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Hikmet SAYILKAN'a

Tezin deneysel aşamasında ve yazılımında bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım, bölümümüz Analitik Kimya Anabilim Dalından Arş.Grv.Dr. Sema ERDEMOĞLU ve Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd.Doç.Dr. Murat ERDEMOĞLU'na

Çalışmalarım boyunca, bana destek olan Anabilim Dalı arkadaşlarım Arş.Grv.Dr. Ahmet GÜLTEK ile Arş.Grv. M. Galip İÇDUYGU'ya ve bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencilerimizden sevgili F.Bilge EMRE'ye ve tezin yazımı için bilgisayarımı kullandığım sevgili Meltem ASILTÜRK'e

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi doktora çalışmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM'e ve özellikle yeğenlerim Serhat ve Seda'ya

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET	i
	ABSTRACT	ii
	TEŞEKKÜR	iii
	İÇİNDEKİLER	iv-vi
	ŞEKİLLER LİSTESİ	vii-ix
	TABLolar LİSTESİ	x-xi
	SİMGELER VE KISALTMALAR	xii-xiv
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR	4
2.1.	Sol-jel Prosesi	4
2.1.1.	Sol-jel prosesinin avantajları	5
2.1.2.	Sol-jel prosesinin uygulama alanları	7
2.1.3.	Metal Alkolatlar	9
2.1.3.1.	Genel bilgiler	9
2.1.3.2.	Metal Alkolatların tepkimeleri	10
2.2.	Adsorpsiyon Teorisi	14
2.2.1.	Adsorpsiyon termodinamiği	17
2.2.2.	Çözeltilerden adsorpsiyon	19
2.2.3.	Adsorpsiyon İzotermi	21
2.2.3.1.	Freundlich izotermi	21
2.2.3.2.	Langmuir İzotermi	22
2.2.3.3.	Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T) İzotermi	23
2.2.4.	Gözenekli katıların incelenmesi	24
2.2.5.	Toplam özgül gözenek hacmi ve gözeneklilik	25
2.2.6.	Özgül yüzey alanı	26

2.3.	Adsorpsiyon Uygulamaları	28
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	42
3.1.	Kapsam ve İçerik	42
3.1.1.	Adsorbanların sentezi	42
3.1.2.	Adsorpsiyon deneyleri	42
3.1.3.	Kalorimetrik ölçümler	42
3.2.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler	43
3.2.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler	43
3.2.2.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
3.3.	Adsorban Olarak Kullanılan Maddelerin Sentezi ve Hazırlanması	46
3.4.	Adsorpsiyon Deneyleri	53
3.5.	Adsorpsiyon Sistemine Ait Termodinamik İncelemeler	61
3.5.1.	İzotermik koşullarda yapılan adsorpsiyon deneyleri	61
3.5.2.	Adyabatik koşullarda yapılan adsorpsiyon deneyleri	63
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
4.1.	Ti-2MBA Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları	66
4.1.1.	Anilin adsorpsiyonu	66
4.1.2.	Fenolün adsorpsiyonu	73
4.1.3.	p-Klorfenolün adsorpsiyonu	80
4.2.	Ti-3MBA Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları	86
4.2.1.	Anilin adsorpsiyonu	86
4.2.2.	Fenol adsorpsiyonu	92
4.2.3.	p-Klorfenolün adsorpsiyonu	98
4.3.	Ti(EtO) ₄ Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları	104
4.3.1.	Anilin adsorpsiyonu	104

4.3.2.	Fenol adsorpsiyonu	110
4.3.3.	p-Klorfenol adsorpsiyonu	115
4.4.	KARŞILAŞTIRMALI SONUÇLAR	122
4.5.	İzotermik Koşullarda Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları	127
4.6.	Adyabatik Koşullarda Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları	130
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	131
6.	KAYNAKLAR	132
7.	EKLER	140

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Adsorpsiyon izotermine ait genel iki örnek tip	16
Şekil 2.2.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri	17
Şekil 3.1.	Adsorpsiyon deneylerine ait işlem şeması	54
Şekil 4.1.	Anilinin Ti-2MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözel- tide kalan anilin derişiminin zamanla değişimi	66
Şekil 4.2.	Ti-2MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş anilin çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi	67
Şekil 4.3.	Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi	68
Şekil 4.4.	Anilinin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan deriş- iminin yüzdesi	68
Şekil 4.5.	Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.6.	Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi	72
Şekil 4.7.	Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Langmuir denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.8.	Fenolün, Ti-2MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözel- tide kalan fenol derişiminin zamanla değişimi	74
Şekil 4.9.	Ti-2MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi	75
Şekil 4.10.	Adsorplanan fenol miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi	76
Şekil 4.11.	Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan fenol derişiminin yüzdesi	76
Şekil 4.12.	Ti-2MBA-fenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi	79
Şekil 4.13.	Ti-2MBA-Fenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi	79
Şekil 4.14.	p-Klorfenolün Ti-2MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan p- klorfenolün derişiminin zamanla değişimi	80
Şekil 4.15.	Ti-2MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi	81
Şekil 4.16.	Adsorplanan p-klorfenol miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi	82
Şekil 4.17.	p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan deri- şiminin yüzdesi	82
Şekil 4.18.	Ti-2MBA-p-klorfenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorp- siyon izotermi	85
Şekil 4.19.	Ti-2MBA- p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich den- lemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi	85

- Şekil 4.20. Anilinin Ti-3MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda adsorplanan derişimin zamanla değişimi. 86
- Şekil 4.21. Ti-3MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş anilin çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi 87
- Şekil 4.22. Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi 88
- Şekil 4.23. Anilinin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi 88
- Şekil 4.24. Ti-3MBA-anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi 91
- Şekil 4.25. Ti-3MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi 91
- Şekil 4.26. Fenolün Ti-3MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltilerde kalan fenol derişiminin zamanla değişimi 92
- Şekil 4.27. Ti-3MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi 93
- Şekil 4.28. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan fenol miktarının değişimi 94
- Şekil 4.29. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi 94
- Şekil 4.30. Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi 97
- Şekil 4.31. Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi 98
- Şekil 4.32. p-Klorfenolün Ti3MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltilerde kalan p-klorfenolün derişiminin zamanla değişimi 99
- Şekil 4.33. Ti3MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi 100
- Şekil 4.34. Adsorplanan p-klorfenolün miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi 100
- Şekil 4.35. p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi 101
- Şekil 4.36. Anilinin Ti(EtO)₄ adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltilerde kalan anilin derişiminin zamanla değişimi 104
- Şekil 4.37. Ti(EtO)₄ adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş anilin çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi 105
- Şekil 4.38. Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi 106
- Şekil 4.39. Anilinin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi 106
- Şekil 4.40. Ti(EtO)₄-anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi 109
- Şekil 4.41. Ti(EtO)₄-anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi 110

- Şekil 4.42. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol 111
çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi
- Şekil 4.43. Adsorplanan fenol miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak 112
değişimi
- Şekil 4.44. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişimi- 112
nin yüzdesi
- Şekil 4.45. $Ti(EtO)_4$ -fenol adsorpsiyon sisteminde Langmuir denklemine 114
göre çizilen adsorpsiyon izotermi
- Şekil 4.46. p-Klorfenolün $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda 115
çözeltide kalan p-klorfenolün zamanla değişimi
- Şekil 4.47. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol 116
çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi
- Şekil 4.48. Adsorplanan p-klorfenolün miktarının başlangıç derişimine bağlı 117
olarak değişimi
- Şekil 4.49. p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan 117
derişiminin yüzdesi
- Şekil 4.50. $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon 120
izotermi
- Şekil 4.51. $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkle- 120
mine göre çizilen adsorpsiyon izotermi
- Şekil 4.52. $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Langmuir denkle- 121
mine göre çizilen adsorpsiyon izotermi

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	15
Tablo 3.1.	Adsorpsiyonu incelenecek organik bileşiklerin λ_{max} değerleri	43
Tablo 3.2.	Deneysel çalışmada kullanılan bazı kimyasal maddelerin özellikleri	45
Tablo 3.3.	Komplekslere ait FT-IR sonuçları	47
Tablo 3.4.	Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz verileri	48
Tablo 3.5.	Hidroliz tepkimelerinde harcanan suyun ve ayrılan alkolün maksimum miktarları	49
Tablo 3.6.	Kondensasyon tepkimesinde oluşan alkolün miktarları	50
Tablo 3.7.	Hidroliz-kondensasyon ürünlerinin termal ve elementel analiz verileri	51
Tablo 4.1 a.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	69
Tablo 4.1 b.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri	69
Tablo 4.2.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, pH'a bağlı olarak değişim verileri	70
Tablo 4.3 a.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenol adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	77
Tablo 4.3 b.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm Fenol adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri	77
Tablo 4.4 a.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	83
Tablo 4.4 b.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri	83
Tablo 4.5.	Ti-2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, pH'la değişimi	84
Tablo 4.6 a.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	89
Tablo 4.6 b.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri	89
Tablo 4.7.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, pH'la değişimi	90
Tablo 4.8. a.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	95
Tablo 4.8 b.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri	95
Tablo 4.9.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, pH'la değişimi	96
Tablo 4.10 a.	Ti-3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri	102

Tablo 4.10 b.	Ti-3MBA adsorbani üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsi-	102
	yonunun, sıcaklığa bağı olarak adsorplanma yüzdeleri	
Tablo 4.11.	Ti-3MBA adsorbani üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsi-	103
	yonunun, pH'la değişimi	
Tablo 4.12 a.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun,	107
	sıcaklığa bağı olarak soğurum verileri	
Tablo 4.12 b.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun,	107
	sıcaklığa bağı olarak adsorplanma yüzdeleri	
Tablo 4.13.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun,	108
	pH'la değişimi	
Tablo 4.14 a.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun,	113
	sıcaklığa bağı olarak soğurum verileri	
Tablo 4.14 b.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun,	113
	sıcaklığa bağı olarak adsorplanma yüzdeleri	
Tablo 4.15 a.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun,	118
	sıcaklığa bağı olarak soğurum verileri	
Tablo 4.15 b.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsi-	118
	yonunun, sıcaklığa bağı olarak adsorplanma yüzdeleri	
Tablo 4.16.	Ti(EtO) ₄ adsorbani üzerinde p-klorfenol adsorpsiyonunun, pH'a	119
	bağı olarak değişim verileri	
Tablo 4.17.	Tüm adsorbanların fenol, p-klorfenol ve anilin adsorplama	123
	kapasiteleri	
Tablo 4.18.	Çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait çizilmiş bazı izotermlerden	126
	elde edilen sonuçlar	
Tablo 4.19.	Çeşitli adsorpsiyon sistemlerinin farklı sıcaklıktaki denge sabitleri	128
Tablo 4.20.	İzotermik koşullarda çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait elde	129
	edilen termodinamik özellikler	
Tablo 4.21.	Adyabatik koşullarda çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait elde	130
	edilen termodinamik özellikler	

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	Freundlich adsorpsiyon denkleminde kaymadan bulunan ve adsorpsiyon yeteneğini gösteren sabit
A	Özgül yüzey alanı
A_ö	Adsorban ile adsorbatın muamelesi sonunda elde edilen süzütünün aynı dalga boyundaki soğurumu
A_{st}	Referans adsorbat çözeltisinin maksimum soğurum verdiği dalga boyundaki soğurumu
b	Freundlich adsorpsiyon denkleminde eğimden bulunan ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
C	Adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan adsorbatın denge derişimi
C⁰	Adsorbat çözeltisinin doygunluk derişimi
C_A	Derişim cinsinden adsorplanmış madde miktarı
C_{kap}	Kalorimetre sabiti; kalorimetre ve içeriğinin sıcaklığını 10C yükseltmek için verilmesi gereken ısı miktarı
C_ö	Adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan maddenin derişimi
C_{st}	Referans adsorbat çözeltisinin derişimi
E₁	Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
E₂	Gazın yoğunlaşma ısısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_M	Elektroforetik mobilite
f	Adsorbatın bir molekülü tarafından adsorban alanı
G	Gözeneklilik
G'	Mikro ve mezo gözeneklilik

G_{mak}	Makro gözeneklilik
G_{mez}	Mezo gözeneklilik
G_{mik}	Mikro gözeneklilik
K	Adsorpsiyon denge sabiti
L	Avogadro sayısı
M	Alkali ya da toprak alkali metal
m	Adsorpsiyon sistemindeki adsorban ve adsorbatın toplam kütlesi
$M(OR)_n$	Metal alkolat
MBA	Metil bütirik asit
MEK	Metil Etil Keton
n_m	Langmuir denkleminde hesaplanan tek tabaka kapasitesi (mg/g)
N_s	Yüzey merkez yoğunluğu
p	Gazın basıncı
p^0	Gazın doyumluk basıncı
p_t	T sıcaklığında adsorplanmış gazın basıncı
Q_{ads}	Adsorpsiyon ısısı
R	İdeal gaz sabiti
r	Adsorplanan iyonun yarıçapı
R^2	Denklemin doğrusallık uyumu (korelasyon katsayısının karesi)
T	Mutlak sıcaklık

t	Zaman
$Ti(EtO)_4$	Titan(IV)etoksit
$Ti-2MBA$	Titan(IV)etoksit-2-metilbütanoat
$Ti-3MBA$	Titan(IV)etoksit-3-metilbütanoat
V_m	Yüzey bir tek tabaka ile kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri
V_{mak}	Makro gözenek hacmi
V_{mez}	Mezo gözenek hacmi
V_{mik}	Mikro gözenek hacmi
V_p	p basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi
μ	Gazın kimyasal potansiyeli
θ	Adsorban yüzeyinin adsorbat molekülleri ile örtülü yüzey kesri
Γ	Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/m^2)
λ_{max}	Adsorbatın maksimum soğurum verdiği dalga boyu
μ_{ads}	Adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli
ΔG_{ads}^0	Standart adsorpsiyon serbest entalpisi
ρ_{ge}	Katının gerçek yoğunluğu
$\rho_{gö}$	Katının görünen yoğunluğu
ΔH_k	Karışma entalpisi
ΔH_{ads}^0	Standart adsorpsiyon entalpisi ya da izosterik adsorpsiyon ısısı

ΔH_{fiz}^0

Fiziksel adsorpsiyon ısısı

 ΔS_{ads}^0

Standart adsorpsiyon entropisi

 Δt

Adsorpsiyon işlemi sırasındaki sıcaklık farkı

1. GİRİŞ

Günümüzde çevresel kirlilik ve bu kirliliğe sebep olan maddelerin toksik etkileri üzerine yapılan çalışmalar, oldukça yoğunluk kazanmıştır. Bu amaçla yeni sentezlenen ve geliştirilen bazı bileşikler, teknik ve endüstriyel gelişim için önemlidir. Dolayısıyla böyle bileşiklere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.

İnsan sağlığına zararlı olan ve çevresel atık olarak karşımıza çıkan fenol, anilin vb. organik maddelerin ya da ağır metal iyonlarının yer altı sularına çözünerek geçmesiyle meydana getirdiği kirlilik ve onların biyosfere göçü endişe verici boyuttadır. Çevreden bu tür kirliliklerin, uzaklaştırılmasını sağlamak için alternatif yollardan bir tanesi adsorpsiyondur. Bu amaçla birçok bilimsel araştırma yapılmış, bunun sonucu olarak çeşitli adsorbanların, birçok organik atık materyali veya metal iyonunu adsorplama yetenekleri, adsorpsiyon özellikleri belirlenmektedir. Bu çalışmalarda metal oksitler üzerinde kirliliği oluşturan iyon veya organik madde adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi, onların çevredeki denge derişimlerinin değerlendirilmesi için oldukça kullanışlıdır^{1,2}.

Endüstriyel ve çevresel atıklardan dolayı, organik kimyasallar-ki daha çok aromatik bileşikler- çevreye zarar verecek niteliktedir. Anilin, fenol ve bunların türevleri, zararlı organik kimyasallar arasında önemli yer tutarlar³.

Anilin ve diğer aromatik aminler, pestisit ve herbisitlerin kullanımı sonucunda veya kimyasal endüstri atıkları ve enerji teknolojilerinin yan ürünleri olarak çevreye bulaşabilir. Sübstitüye olmuş anilinlerin bir çoğu karsinogeniktir. Diğer aminler ise genel olarak toksiktir ve fizyolojik olarak çeşitli yan etkilere neden olmaktadır³. Fenoller ise lignin ve diğer bitki materyallerinin indirgenme ürünleri olarak yüzey sularında doğal olarak bulunmasının dışında fenolik pestisitler ve endüstriyel atıklar fenol kirliliği için önemli bir kaynaktır. Eser düzeydeki fenol ve türevini içeren pestisitlere ve fenolik atık sularına, uzun süre maruz kalınması kronik toksisitesinden dolayı çok önemli ve ilgi çekicidir. Bu nedenle, toksisitesi, mobilitesi ve biyoyararlığını değiştirebilmek için, çevredeki anilin ve türevlerinin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal dönüşümü oldukça önemlidir^{4,5}.

Adsorpsiyon yoluyla tutulması istenen organik maddeler "Su Ortamları İçin Tehlikeli ve zararlı Maddelerin Sınıflandırılmasında", Su Tehlike Sınıfı (STS) na göre dört bölüme ayrılmıştır. Bu sınıflandırma, alıcı su ortamı için çok tehlikeli ve

zararlı (STS4), tehlikeli (STS3), az tehlikeli ve zararlı (STS2), az tehlikeli ve zararlı (STS1) maddeler olarak belirlenmiştir. Bu sınıflandırmaya göre tezin deneysel çalışmalarında adsorpsiyonu incelenen anilin, fenol ve türevleri bu sınıflandırmada (STS3) sınıfına girecek ölçüde tehlikeli ve zararlıdır. STS3 sınıfındaki maddeler için en fazla 10 mg/L derişimine kadar izin verilebileceği belirtilmiştir⁶.

Öte yandan adsorpsiyonun çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vs. yararlanılır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olaylarının önemi büyüktür. Birçok çözeltilerin renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların saflaştırılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır⁷. Adsorpsiyon uygulamalarının önemli bir bölümünü de, istenmeyen ve insan sağlığına zararlı maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması oluşturur. Bu amaçla, çevresel ve endüstriyel atık maddeler, bazen doğal olan bazen de sentetik yoldan hazırlanmış adsorbanlar yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Literatürde bu konuyla ilgili olarak birçok çalışmaya rastlanmaktadır³.

Katı yüzeyine sıvı adsorpsiyonu çalışmalarında katı yüzey olarak metal oksitler⁸⁻¹⁵, kil mineralleri¹⁶, polimer kaplanmış yüzeyler¹⁷ kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise adsorban olarak çeşitli metal oksitler kullanılmıştır. Bu adsorbanlar, modifiye edilmemiş titanetoksit ile bunun 2-metilbütanoik asit ve 3-metilbütanoik asit ile sol-jel yöntemi kullanılarak modifiye edilmesi ile hazırlanan titanetoksit-bütanoatlardır.

Günümüzde, metallerin yerini alabilecek, olumsuz etkilere sahip plastik kullanımını ortadan kaldıracak, yüzeyleri zamanla değişikliğe uğrayan maddelerin daha uzun kullanılmalarını sağlayacak yeni özelliklere sahip seramiklerin, cam-seramiklerin ve anorganik-organik polimerlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Cam, seramik ve polimerlerin özelliklerinin, geliştirilecek yeni bileşikler üzerinde toplanmasıyla, mevcut birçok problemin çözüleceği düşüncesiyle yeni bileşiklerin geliştirilmesine çalışılmaktadır.

Son zamanlara kadar, sol-jel yöntemi ile yapılan çalışmaların çoğunluğunu seramik malzemelerinin hazırlanması, yüzey kaplamaları, katalitik uygulamalar

oluşturmuştur. Organik-anorganik polimer materyallerinin hazırlanması çalışmaları son yıllarda hız kazanan çalışmalardır. Sol-jel teknolojisi, yeni materyallerin sentezi ve bilinen materyallerin de özelliklerinin istenen yönde değiştirilerek geliştirilmesi gibi çalışmaları içermektedir¹⁸⁻³¹.

Bu amaçla yapılan çalışmada, kirlilik olarak karşımıza çıkan anilin, fenol ve türevleri gibi organik maddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırabilecek yeni bazı organik-anorganik adsorbanlar sentezlenmiş ve bunların adı geçen maddeleri adsorplama yetenekleri araştırılmıştır.

Bu konuyla ilgili yapılan diğer çalışmalar değerlendirildiğinde, çevresel kirliliği oluşturan organik maddeler arasında önemli yer tutan anilin ve fenol türevlerinin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Ancak bu çalışmaların hemen hemen hepsinde metal oksitler modifiye edilmeden kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada ise adsorban olarak modifiye edilmemiş metal oksitlerle, modifiye edilerek yeni sentezlenmiş metal oksitler kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Sol-Jel Prosesi

Geliştirilen veya yeni bulunan bazı bileşikler, teknolojik ve endüstriyel gelişmelerde çoğu zaman büyük rol oynayabilmektedir. Bu nedenle geliştirilen veya yeni bulunan bileşiklerden beklentiler gün geçtikçe artmaktadır. Bilindiği gibi her bileşiğin kullanıldığı alanlar, teknolojik gelişmelerden dolayı belirli bir zaman sonra yerini yeni ve daha gelişmiş, günün ihtiyaçlarına cevap verebilen bileşiklere bırakmaktadır. Metallerin belirli bir sıcaklığa kadar dayanıklı olmaları ve korozyona uğramaları sonucu onların kullanım alanlarının sınırlandırıldığı bilinmektedir. Cam ve seramikler (metalik olmayan anorganik maddeler) yüksek sıcaklığa dayanıklı ve sert olmalarına karşılık, kolay çatlamakta ve kırılmaktadır. Polimerlerin ise pozitif esneklik özelliklerine rağmen belirli bir sıcaklığa kadar kullanılmaları, kullanım alanlarını daraltmaktadır.

Cam, seramik ve polimerlerin özelliklerinin, geliştirilecek yeni bileşik üzerinde birleştirilmesiyle, bahsedilen bazı sakıncaların ortadan kaldırılacağı düşüncesinden birçok yeni bileşik geliştirilmiştir.

R_2SiO temel taşına sahip olan silikonların, sağlam ve sert olmaları onların iki boyutlu örgü yapılarından ileri gelmektedir. Bu bileşiklere ilk örnek silikonlardır^{18,19}. Üç boyutlu örgü yapılarından dolayı, daha sağlam ve sert yapılar oluşturacağı fikri organik gruplarla modifiye edilmiş seramiklerin (ORMOCER: Organically Modified Ceramics) ve organik-anorganik polimerlerin sentez edilmesine sebep olmuştur.

Seramik temel taşları organik bir yapı taşı ile birleştirilmek isteniyorsa, bu durumda mümkün olduğu kadar ılımlı bir tepkime ortamı seçilmelidir. Bu nedenle, ORMOCER ve anorganik-organik polimerlerin sentezinde sol-jel Prosesi seçilmiştir. Çünkü bu yöntem, sıcaklığa karşı duyarlı olan organik bir grubun, anorganik bir örgüye bağlanmasını mümkün kılar²⁰⁻³¹.

Sol-jel prosesinin tanımı yıllar önce, "çözelti içinde kolloidal faz üzerinden, seramik veya cam gibi anorganik polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasal bir işlem" olarak tanımlanmıştır³². Ancak, seramik tozlarının hazırlanması ile başlayan ilk sistematik araştırmalar son yıllarda geliştirilmiştir.

Proses, adından da anlaşılacağı gibi, nm büyüklüğünde makromoleküller veya tanecikleri içeren koloidal çözelti, yani sol üzerinden, iki fazlı (jel) konuma dönüşmeyi içerir. Bu proses ile aslında metalik olmayan anorganik maddeler sentez edildiği gibi³³⁻⁴², çözültiden kristallenme olmaksızın amorf katılar da sentez edilmektedir⁴³.

Sol-jel prosesinin genel prensipleri, çok uzun zamandan beri bilinmektedir^{32,44}. Yapılan pek çok uluslararası sempozyum ve yayında bu konudaki gelişmelere geniş yer verilmiştir⁴⁵⁻⁵⁸.

Son yıllarda, ilgili literatürlerden de anlaşılacağı gibi, yeni özelliklere sahip maddelerin (cam, seramik, kaplama maddeleri vb.) hazırlanması için yoğun bir şekilde kullanılan sol-jel prosesi genel olarak üç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; a) düşük viskoziteye sahip metal türevli (anorganik-organik) çıkış maddelerinin, uygun bir çözücüde çözülmesi ile homojen bir çözeltinin oluşturulması, b) Seramik ürünlerinin hazırlanmasında, kimyasal homojenliği sağlamak için "sol" oluşturulması ve bunun "Jel" leştirilmesi, c) Jelleşmeden sonra, istenen özelliğe uygun şekil (elyaf, film, kompozit) verilmesidir⁵⁹.

2.1.1.Sol-Jel prosesinin avantajları

Sol-jel prosesinin kullanılan diğer tekniklere göre çok sayıda avantajları vardır⁶⁰. Bu avantajlardan bir kısmını şöyle sıralamak mümkündür:

- 1) Tepkimeleri gerçekleştirmek için büyük ve karmaşık sistemler gerekmeyip, küçük tepkime kapları yeterli olmaktadır.
- 2) Tepkimelerin gerçekleşmesi için inert bir ortam gerekmemektedir.
- 3) Başlangıçta ortam sulu ya da organik çözücülüdür. Tepkimenin akışı üzerinde etkili olan parametrelerin kontrol edilmesi ile, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- 4) Diğer prosesler ile elde edilemeyen, iyi bir şekilde homojenleştirilmiş çok bileşenli sistemler hazırlanabilmektedir.
- 5) Jellerin yüksek reaktivitesinden dolayı, cam ve seramikleri hazırlanmasında alışlagelmiş proseslerde kullanılan sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Seramik ve cam sentezi için gerekli olan sinterleşme sıcaklığı düşüktür.

6) Proseste minerallerin yerine sentetik kimyasal maddelerin kullanılması, sentezlenen ürünün saflığının yüksek olmasını sağlar.

7) Tepkime sıcaklığının düşük olması, buharlaşma sonucu ortaya çıkan madde kaybının minimum olmasını sağlar.

8) Kullanım amacına uygun elyaf, film, seramik, kaplama maddelerinin vb. sentezi mümkün olmaktadır ⁶¹⁻⁶⁶.

Örneğin; sıvı çözeltilerin kullanılması, elyaf (fiber) ve ince filmlerin seri olarak üretilmesini sağlar. Jellerin kontrollü ısıtılması, gözeneklerin büyüklükleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar ⁶⁷. Gözeneklerin anorganik-organik maddelerle doldurulması sonucu kompozitler oluşur ⁶⁸. Metal-organik çıkış maddelerinin, organik gruplarla modifiye edilmesi ile de, yeni özelliklere sahip polimerler elde edilir ⁶⁹.

Bütün bunlar, sol-jel prosesinin sağladığı avantajların ve uygulama alanlarının ne kadar çok olduğunu göstermektedir. Yine bu prosesin uygulamadaki önemini daha iyi anlamak için, çok bileşenli bir seramik sistemi olan potasyumtantalyumniobat (KTN), sadece bu proses ile hazırlanabilmesi ⁷⁰, sol-jel prosesinde, ürünün ekonomik olarak elde edilmesi ve teknikte kullanımı açısından diğer tekniklerden daha iyi olması gibi avantajları sayılamayacak kadar çoktur. Örneğin, Almanya'da sol-jel prosesi ile camların kaplanmasında kullanılmak üzere maliyeti düşük olarak hazırlanan ürünler elde edilmiştir ⁷¹.

Sol-jel prosesinin bu kadar çok avantajının yanı sıra, elbette dezavantajları da vardır. Bunlar gözenekli ürünler elde etmek için, istenmeyen hidroksil veya organik grupların uzaklaştırılması sonucu, gözenek derişimi artmakta, jeller kurutulurken bu gözenekler iç içe girerek büzülebilmekte ve daralabilmektedir.

Bunun dışında, hazırlanan sistemlerin homojen olmasını sağlamak gerekmektedir. Çok bileşenli sistemlerde hazırlanan çözeltilerin homojenliğinin sağlanması, alışılmamış bir problem olarak ortaya çıkabilmektedir. Bu durum, katı maddeler arasındaki dağılımın düzenli olmayışından kaynaklanmaktadır. Geniş gözenekler homojen olmayan bir dağılım gösterebilir, jellerin sinterleşme hızını veya yoğunlaşmayı azaltabilir. Ancak bu gibi problemler genel olarak seramik bileşenlerinin hazırlandığı sistemlerde görülmüştür. Cam bileşenlerinin bulunduğu sistemlerde, homojenliğin sağlanmasında güçlük olmadığı belirlenmiştir. Örneğin;

ağı oluşturan asıl bileşen SiO_2 ise ve bir problemle karşılaşılmamışsa bu, SiO_2 'nin mükemmel jel oluşturma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, bor-silikat jelleri ya da diğerleri sorunsuz hazırlanabilmektedir. Maksimum homojenlik sağlamak için, farklı bileşenlerin ağ oluşturma hızının kontrol edilmesi gerekmektedir. Prosesin bir başka dezavantajı ise, kullanılan hammaddelerin çok pahalı olmasıdır. Ancak, Sol-Jel prosesinde hammaddeler çok küçük oranlarda kullanıldığından bunu dezavantaj olarak pek görmemek gerekir.

2.1.2. Sol-Jel prosesinin uygulama alanları

Araştırmacıların çoğu son yıllarda yaptıkları çalışmalar ile, sol-jel prosesinin uygulama alanlarına ait pek çok çalışmalar yapmışlardır^{28,52, 53, 59, 67, 68, 70, 72, 73, 74,75}

Sol-jel prosesi ile elde edilebilen ve geçerli pek çok uygulama alanı olan, çok amaçlı kullanılabilen kompozit, film, elyaf, cam, seramik; kaplama maddeleri olarak da ormocer, anorganik-organik polimerlerin sentezi için ideal bir proses olduğu daha önce de belirtilmişti.

Jel içinde dağılmış halde bulunan toz veya elyaf şeklindeki dolgu maddeleri, zamanla gözenekli kompozit haline geçer. İnce tozların kolloidal bir şekilde çözelti içerisinde dağıtılması ile ele geçecek olan ürün, jelin önemli ölçüde azalmasına neden olacağından, büyük boyuta sahip örneklerin parçalanmadan üretimini sağlar. Bu yolla silikonun çözelti içerisinde kolloidal olarak dağılması sonucu, SiO_2 çubuklar ve tüpler şeklinde (41 x 3,5 cm) başarılı bir şekilde hazırlanmıştır⁷⁶.

Metal-oksit jelleri, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılsalar dahi, gözenekli yapıları değişmeden uzun süre kalmaktadır. Bu nedenle ısı ile muamele edilmiş jeller, membran ve filtre yapımında uygun bir şekilde kullanılmaktadır.

Son yıllarda pratikte, hemen tüm ultrafiltreler organik polimerlerden yapılmışlardır. Ancak, kimyasal dayanıklılık, mekanik kuvvete karşı direnç ve yüksek sıcaklıkta kullanım açısından oksit membranlar, organik polimerik membranlara göre çok fazla üstünlüklere sahiptir.

Sol-jel prosesi ile %50 oranında gözenekli, 1-10 μm kalınlığında ve 3-4 nm gözenek çapında alumina membranlar hazırlanmış ve bunlar çok sayıda çözeltinin filtrasyonunda kullanılmıştır. Gözeneklerinin çok küçük olmasından dolayı da, bu yeni membranların gaz ayırmalarında kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla,

ince filmler üretilmiş ve yüksek sıcaklıkta uzaklaşan kimyasal gazları tutmak amacıyla kullanılmıştır⁷⁷. Ultrafiltrasyon işlemleri için, ZrO_2 ve TiO_2 gibi diğer oksitlerden, metaliksel iletkenliklerinden dolayı RuO_2-TiO_2 şeklinde birden çok bileşenli membranlar üretilmiştir^{78,79}. Bunların dışında, alkoksisilanlardan, gözenekleri büyük olan filtrelerin gözeneklerini küçültmek amacıyla, kaplama maddesi olarak kullanılan SiO_2 temel taşına sahip membranlar⁸⁰; kimyasal saflaştırma, tıp, biyoteknoloji alanında su artıklarının temizlenmesinde vb. kullanılmak üzere, ultrafiltreleri kaplamak amacıyla, küçük gözenekli membranlar⁸¹; metal alkolatların asidik ortamda hidrolizi ile ultrafiltrasyon için, gözenekleri kontrol edilebilen membranlar üretilmiştir⁸².

Sol-jel prosesi ince oksit kaplamalarının oluşumunda özellikle iki yönüyle uygunluk gösterir. Bunlardan ilki "daldırma tekniği" ile kompleks yüzeylerin kolay bir şekilde kaplanması ikincisi, metal-organik çıkış maddelerinin pahalı olmasına rağmen çok küçük miktarlarda hammadde gerektirmesidir.

Birçok sol-jel türevli kaplama maddesi, ısı muamelesiyle hazırlanmıştır. Organik polimerlerin kaplanması için gerekli olan sıcaklık çok yüksektir. Fakat son yıllarda, dayanıklı kaplama maddeleri sadece 80-90°C de kurutulduktan sonra başarıyla hazırlanmıştır⁸³.

Metal alkolatlar (Al, Zr, Ti, Si alkolatlar) kullanılarak çelik yüzeylerin, yüksek ısıya, paslanmaya ve korozyona karşı direnç göstermelerini sağlamak amacıyla, yüksek ısıya dayanıklı seramik esaslı kaplama maddeleri^{84,85} sentezlenmiştir.

Sol-jel prosesinin son yıllarda yaygın bir şekilde kullanıldığı alanlardan biri de, çok ince ve gözenek büyüklükleri kontrol edilebilen tozların hazırlanmasıdır. Bu konuda yapılan çalışmaların da çoğu patentlenmiştir.

Bütün bunların dışında sol-jel prosesinin son zamanlarda gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaya başladığı alanlar ve yapılan çalışmalar şunlardır:

Çok amaçlı iyon değiştirici olarak kullanılmak üzere titanalkolatların hidroliz ürünleri⁸⁶; iyon değiştirici, elektrik etkisini giderici kaplama maddesi ve

yalıtkan malzeme yapımında kullanılmak üzere V_2O_5 jelleri ⁸⁷; kation ve anyon değiştirici olarak kullanılan sodyumtitanat ⁸⁸ hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

Bütün bunlardan görüldüğü gibi sol-jel prosesi birçok endüstri alanında başarı ile uygulanan bir prosestir. Hemen hemen bütün endüstri alanlarında, bu proses ile sentezlenen maddeler için en büyük rolü metal alkolatlar oynamaktadır.

2.1.3. Metal Alkolatlar

2.1.3.1. Genel bilgiler

Metal alkolatlar, metal oksitlerin sol-jel yöntemiyle elde edilmesinde çok yaygın bir şekilde kullanılan çıkış maddeleridir⁸⁹. Bu amaçla kullanılan birçok elementin alkolatları (alkoksitleri) ticari olarak mevcuttur. Bradley ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalardan dolayı, bunların kimyası çok iyi bilinmektedir⁹⁰⁻⁹⁴.

1846 yılında ^{95,96} silisyum ve borun bazı alkoksit türevleri belirlenmiş, 1946 yılında da birkaç elementle (Si, B, Al, Ti, P, As, Sb, alkali metaller) devam eden alkolat kimyası, daha sonra periyodik tablodaki hemen hemen bütün elementleri kapsayacak şekilde açıklanmış olup, bunlar arasına gün geçtikçe bir yenisi daha eklenmektedir⁹⁷⁻⁹⁹.

Metal alkolatların genel formülleri $M(OR)_x$ şeklinde olup, alkol türevleri olarak incelenebilirler. Bunun yanı sıra, metal hidroksitlerinin, $M(OH)_x$, türevleri olarak da kabul edilirler⁹⁹.

$M(OR)_x$ formülü ile gösterilen metal alkolatlar için çoğu zaman "metal-organik bileşikler" terimi kullanılmaktadır¹⁰⁰. Bunları organometalik bileşiklerden ayıran, organik grubun metale, oksijen atomu üzerinden bağlanmış olmasıdır.

Metal alkolatlarda, $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$ bağı mevcuttur. Oksijen atomunun elektronegativitesinin büyük olmasından dolayı bu bağın polaritesinin büyük olacağı tahmin edilebilir. Bağın polarizasyon derecesi, metal atomunun elektronegativitesine, büyüklüğüne ve alkil gruplarında görülen dallanmaya bağlı olarak deęiřmektedir⁹⁹⁻¹⁰¹.

Metal alkolatlarda, elektronegatif olan alkolat grubu(OR), metal atomuna kuvvetli nükleofilik saldırı yapmaktadır. Bu da metal alkolatların reaktif olmalarını sağlar. Havanın neminden dahi kolayca etkilenebilecek kadar reaktifirler. Bu yüzden

hazırlanmaları ve kullanılmaları çok dikkat gerektirmektedir. Metal alkoksitlerin reaktiviteleri arasında farklılıklar görülebilmektedir. Geçiş elementlerinin elektronegativitelerinin düşük olması, metalin elektrofilik karakterinin artmasına neden olmaktadır. Farklı koordinasyon gösteren çoğu geçiş metallerinde, koordinasyon genişlemesi olacağından, çıkış maddelerinde dolu koordinasyon pek istenmez.

2.1.3.2. Metal Alkolatların tepkimeleri

Alkollerle tepkimeleri

Sol-jel prosesinde en fazla yapılan işlemlerden biri, metal alkolatların, alkoller içerisinde çözünmesi işlemidir. Metal alkolatlar, hem benzer alkolat grubu içeren alkollerde, hem de farklı organik grup içeren alkollerde çözünmektedir.



Alkoksitler arası tepkime

(Alkoksitler arası moleküler birleşim)

Sol-jel prosesi ile, çok bileşenli camların, cam-seramiklerin sentez edilmesinde kullanılan "alkoksitler arası moleküler birleşim" tepkimesi, ilk olarak Dislich ve sonra da Mukherjee tarafından geliştirilmiştir.



(M: alkali veya toprak alkali metal)

Kelat ligandlar ile tepkimeleri

Sol-jel prosesinde, metal alkoksitlerin oksitlere dönüşümünü sağlayan en önemli tepkime, bunların hidroliz edilmesidir. Farklı elementlerden oluşan farklı alkoksitlerin suya karşı reaktiviteleri de farklıdır. Bundan dolayı, çok bileşenli homojen sistemlerin hazırlanması çok zordur. Böyle bileşikler; iki bileşenli alkoksitlerin kullanılması, uygun çıkış maddelerinin seçilmesi veya sisteme farklı

reaktiviteye sahip katkı maddeleri ilave edilmesi ve bunların ard arda hidroliz edilmesi ile hazırlanabilmektedir.

Glikoller ile tepkimeleri

Glikoller dihidroksi bileşikler olup, metal alkoksitler ile kolayca tepkime verecek kadar reaktiftirler. Birçok metal alkoksit (B, Al, Si, Ge, Sn, Se, Te, Sb, Fe(III), Ti, Zr, Nb, Ta, U, La) glikoller ile, glikolat veya aşağıdaki tepkimeye göre, alkoksit-glikolat karışımı türev oluştururlar.

Organik asitler ile tepkimeleri

Metal alkoksitler organik asitler ile kolay bir şekilde tepkimeye girerek aşağıda gösterildiği gibi, alkol ve metal açılırları oluştururlar:



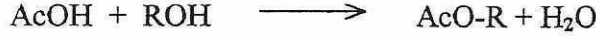
Bu tepkime Doeuff¹⁰²⁻¹⁰⁴ ve Sanchez^{105, 106} ile arkadaşları tarafından, Ti(OBu)_n'yi asetik asit ile modifiye ederek, alkolatın hidrolizini kontrol altına alabilmek amacıyla çok fazla kullanılmıştır.

Bu reaksiyonlarda asidin alkole oranının, 1:1'e çok yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapı analizi ile ilgili çalışmalarda da, asetik asidin iki dişli ligand olarak metale bağlandığı ve metalde koordinasyon genişlemesi olduğu belirlenmiştir.

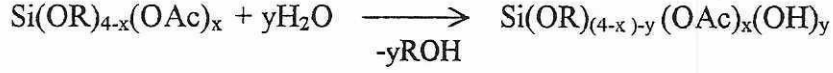
Asetik asit iki dişli ligant olduğundan, bu grup su ile kolayca uzaklaşmamakta ve ilk saldırı alkolat grubuna yapılmaktadır. Bu yüzden de, hidroliz ve kondensasyon tepkimeleri kontrol altına alınabilmektedir. Benzer özellikler Si(OEt)₄ ile asetik asit arasındaki tepkimede de görülmüştür. Ancak bu tepkime daha zor yürümektedir. Çünkü, silisyum üzerine yapılan nükleofilik saldırı titanyuma göre daha zor olmaktadır.



Tepkimesinde, x değeri birden küçük bulunmuştur. Tepkime de görülen asetik asitin fazlası, uzaklaşan alkol ile tepkimeye girerek;



Şeklinde esterleri oluşturmaktadır Ortamda oluşan su da, Si(OR)_4 'un hidrolize uğramasına neden olmaktadır.



Metal alkolatların hidrolizi

Daha önce de belirtildiği gibi, metal alkolatlar hidrolize karşı çok hassas bileşiklerdir. Bu yüzden, sentezleri yapılırken ortamdan nemin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Metal alkolatların aşırı derecede kolay hidroliz olmaları, kimyasal özellikleri ile doğrudan ilgili olup hızlı bir şekilde, hidroksit veya hidrat oksitlerin oluşumuna neden olur.

Metal alkoksitlerin hidroliz edilmesi ile seramiköksit maddelerinin hazırlanmasında çok hızlı gelişmeler olmaktadır.

Sol-jel prosesinde hidroliz tepkimesi, alkoksitlerin, oksitlere dönüşümünü sağlayan asıl tepkime olup yeni monomer veya oligomer türlerin oluşumunu sağlar.

Metal alkolatların hidrolizi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Hidroksit türler oluşur oluşmaz, hidrat oksitlerin veya hidroksitlerin oluşumunu sağlayan kondensasyon tepkimesi oluşur.



Paralel gerçekleşen yukarıdaki üç tepkimeyi birbirinden ayırmak mümkün değildir. Hidroliz reaksiyonu yanı sıra hemen kondensasyon tepkimesi başlar.

Hidroliz prosesi üzerine termodinamik parametreler değişik etkiler yapmaktadır. Çözücü, sıcaklık, kompleks ligand ve pH en önemli parametrelerdir. Hidroliz hızı, sol ve jel özelliklerini etkileyen en önemli basamaklardan biridir.

2.2. Adsorpsiyon Teorisi

Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Başka bir ifadeyle bir fazdaki materyalin, diğer bir materyale hareketi genellikle sorpsiyon olarak tanımlanır. Sorpsiyon, sadece yüzeyde ise adsorpsiyon, materyal sorbe olduysa ve faz boyunca dağıldıysa absorpsiyon adını alır¹⁰⁷.

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına *adsorpsiyon*, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir¹⁰⁸.

Bir katı yüzey üzerine adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fiziksel durumuna göre; gaz adsorpsiyonu¹⁰⁹⁻¹²⁹ ve sıvı adsorpsiyonu olmak üzere iki bölümde incelenebilir. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon şekline göre ise yine iki kısma ayrılır; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)'dur. Bu iki tür arasındaki en belirgin farklar Tablo 2.1.de sıralanmıştır. Tablodan çıkarılan sonuçlardan, fiziksel adsorpsiyon, kondensasyon gibi bir fiziksel proses karakteristiğidir, oysa kimyasal adsorpsiyon bir kimyasal tepkime sonucu ortaya çıkar. Fiziksel adsorpsiyon için adsorpsiyon ısı; buharlaşma ısı olurken, kemisorpsiyon için ısı; kimyasal tepkime enerjisidir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta, kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi, yani adsorpsiyon *serbest entalpisi*, ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani *adsorpsiyon entropisi*, ΔS de çoğunlukla eksi işaretlidir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
- Adsorpsiyon ısısı, 40 kJ/mol dan daha düşüktür	- Adsorpsiyon ısısı, 80 kJ/mol dan daha büyüktür
- Adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbatın kaynama noktasından daha düşüktür	- Adsorpsiyon daha çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelir
- Çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelir	- Çoğunlukla tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir
- Aktivasyon enerjisi gerektirmez	- Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir
- Adsorpsiyon miktarı, çoğunlukla adsorbentin özelliklerine bağlıdır	- Adsorpsiyon miktarı, hem adsorbente, hem de adsorbata bağlıdır ⁷ .

Adsorpsiyon serbest entalpisinin daima, adsorpsiyon entropisinin ise çoğunlukla eksi işaretli olmasından dolayı

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \Delta S$$

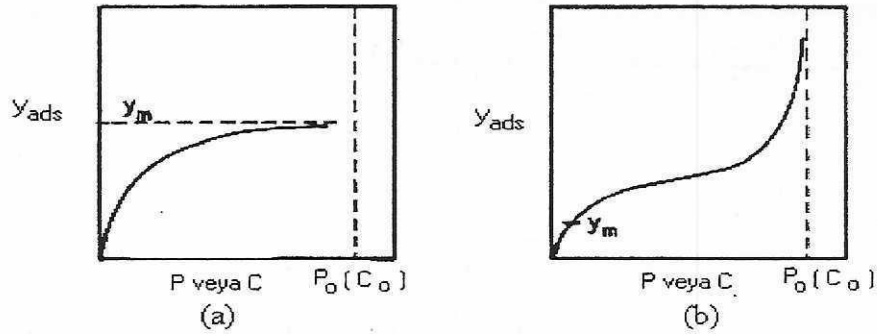
eşitliği uyarınca *adsorpsiyon entalpsi* ΔH 'nin, çoğunlukla eksi işaretli olmasına yol açmaktadır. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani *ekzotermik* olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmeler-den doğmaktadır¹⁰⁸.

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır¹³⁰. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon, bir tabakalı ya da çok tabakalı

yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Adsorpsiyon deney verilerinden elde edilen adsorpsiyon eğrileri, Şekil 2.1.'deki eğrilerden birine uyabilmektedir. Şekil 2.1.a. da görüldüğü gibi tek tabakalı adsorpsiyonda adsorplanan adsorbatın basıncı (ya da derişimi) aniden artar ve sınır değerde kalır.

Langmuir tipi adsorpsiyon izotermelerinin bu şekilde olduğu bilinmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, tek tabakalı adsorpsiyon ile sınırlıdır ve benzer bir eğriye sahiptir Şekil 2.1.b. de gösterilen adsorpsiyon izotermi ise, çok tabakalı adsorpsiyona aittir. Örneğin, amonyanın aktif kömür üzerine adsorpsiyonu; tek tabakalı adsorpsiyon, azotun silikajel üzerine adsorpsiyonu ise çok tabakalıdır. Gözeneksiz katılarda, çok tabakalı adsorpsiyona rastlanır⁷.



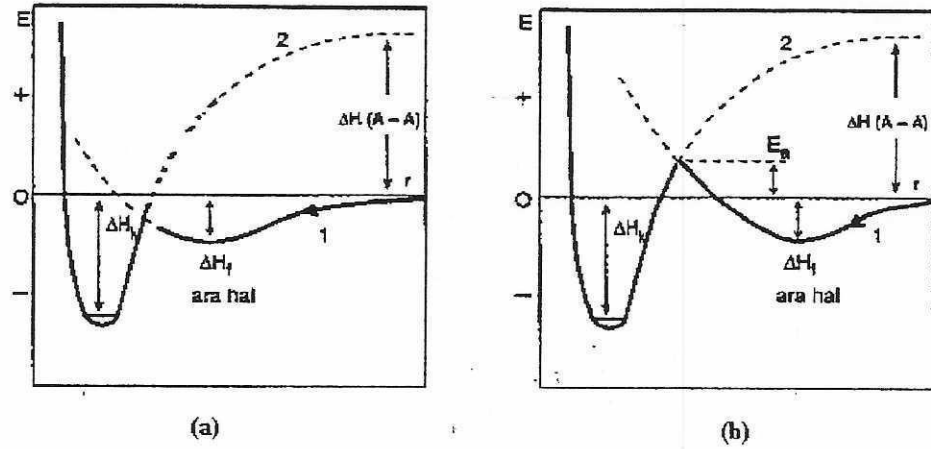
Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermelerine ait genel iki örnek tip:

a) Tek tabakalı adsorpsiyon b) Çok tabakalı adsorpsiyon.

Y_m ; tek tabaka şeklinde adsorplanan miktar,

$p_0(C_0)$; doyunluk basıncı(derişimi)

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorban yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 2.2.de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorban yüzeyine doğru çekilirken, önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_{fiz} fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır¹⁰⁸.



Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri

a) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon b) Aktiflenmiş fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 2.2.a.'da aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, b'de ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu bir kimyasal adsorpsiyon verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_{kim} şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir⁷.

2.2.1. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi, serbest entalpi değişimleri ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı, termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın $\mu_a = \mu^0 + R \cdot T \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırayla

$$\mu_a = \mu^0 + R \cdot T \ln (p/p^0)$$

$$\ln (p/p^0) = [(\mu_a - \mu^0)/(R \cdot T)] = \Delta G^0/(R \cdot T)$$

$$\Delta G^0 = R \cdot T \cdot [\ln (p/p^0)] = -R \cdot T \cdot \ln K$$

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K=1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 adsorpsiyon standart serbest entalpisini göstermektedir. Son iki bağıntı kullanılarak Gibb-Helmholtz denklemi ile

$$(\partial \ln K / \partial T)_n = - (\partial \ln p / \partial T)_n = \Delta H^0 / R \cdot T^2 = q_{iz} / R \cdot T^2$$

şeklindeki van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve *izostérik adsorpsiyon ısı* adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon standart serbest entalpsi ve adsorpsiyon standart entalpsi arasındaki

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

eşitliğinden *adsorpsiyon standart entropisi* bulunur.

Adsorbanın bir gramında, adsorbatın miktarı kütle, mol ya da adsorbanın gaz ya da buhar olması halinde normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorbat miktarı için genellikle x/m oranı ya da y değeri kullanılmaktadır. Buradaki m , deneylerde kullanılan adsorbanın kütlesini, x ise bu kütledeki adsorbatın kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir.

Adsorbanın kütlesindeki artma ya da adsorbanın kütlesindeki azalma ölçülerek adsorbatın madde miktarına geçilebilir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki, gazın basıncındaki azalmadan, ya da sabit sıcaklık ya da basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan adsorbatın miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir.

Genellikle bir gram katıda tutunan maddenin molar miktarı ya da normal koşullara indirgenmiş hacmi adsorbat miktarı olarak alınır. ve sırayla n (mol/g) ve V (cm³/g) şeklinde gösterilir. Büyük ölçüde, adsorban ve adsorbatın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorbat miktarı gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi

ikisine de bağımlıdır. Çözelti adsorpsiyon sırasında adsorbat miktarı çözelti derişimine bağılıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın görevi ne ise, çözülden adsorpsiyon sırasında da derişimin işlevi de aynıdır.

Adsorban ve adsorbat yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağılıdır. Bu durumda, adsorbat miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere *adsorpsiyon izotermi* denir. Gaz fazından ya da çözülden adsorpsiyon için adsorbat miktarı denel yoldan belirlenerek sırayla

$$n \text{ (mol/g)} = f(p) \text{ ya da } n \text{ (mol/g)} = f(p/p^{\circ})$$

$$n \text{ (mol/g)} = f(C) \text{ ya da } n \text{ (mol/g)} = f(C/C^{\circ})$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki p , denge basıncını p° , adsorbat sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p° değeri sıfır ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, C çözülden adsorpsiyon sırasında denge derişimini, C° ise aynı çözültinin doygunluk derişimini göstermektedir.

2.2.2. Çözülden adsorpsiyon

Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon, katı yüzeyinin modifiye edilmesinin temel sorun olduğu birçok pratik durumda (örneğin, dispersiyonların stabilizasyonu için liyofobik maddelerin kullanılması) ve çözülden istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasını gerektiren işlemlerde çok önemlidir (örneğin şeker çözeltisinin aktif karbonla berraklaştırılması gibi). İyon adsorpsiyonunun özel bir hali olan iyon değiştiriciler, elektrolit çözeltisinden iyonların adsorpsiyonunu sağlamaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi, kromatografide oldukça önemlidir.

Çözülden adsorpsiyonun teorik davranışları, gaz adsorpsiyonundan daha karmaşıktır: çünkü çözülden adsorpsiyonda, çözelti ile çözülen ya da adsorpsiyon site(merkez)leri için sıvı karışımının bileşenleri arasında yarış vardır. Örneğin ikili sıvı karışımı bir katı ile temas ettirilsin. Sıfır adsorpsiyon, katı yüzeyinde bulunan bileşenlerin her ikisi de bulursa, katı yüzeyine kadar sabit bir karışım bileşimine karşılık gelir. Eğer yüzey bileşenlerinden bir tanesinin oranı, çözültideki orandan

büyükse, bileşen pozitif olarak adsorbe olur ve bundan dolayı diğer bileşen negatif olarak adsorplanır. Bu nedendir ki adsorpsiyon izotermi görünür çözeltideki derişimlerdeki değişimden hesaplanır. Belirli kabuller altında, adsorpsiyon izotermi bilinen adsorpsiyon izotermiyle birlikte buhar adsorpsiyon verilerinden hesaplanabilir.

Çözeltiden adsorpsiyon davranışı, katının ve çözelti bileşenlerinin polar ya da apolar olmasına göre kalitatif olarak önceden belirlenebilir. Polar bir adsorban, polar olan adsorbata kuvvetlice adsorplarken, apolar adsorbata ise zayıfça adsorplar ve karşılıklı olarak da apolar bir adsorban, apolar adsorbata kuvvetlice adsorplarken, polar adsorbata ise, zayıfça adsorplar. İlave olarak, polar çözünen madde apolar çözücünden kuvvetli adsorplanır (düşük çözümlükten dolayı), ve polar çözücünden adsorpsiyonu daha düşüktür¹⁰⁷.

Bir çözeltide çözünmüş bir madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılır;

- 1) Yüzey gerilimdeki değişiklikten iki gelen adsorpsiyon;
- 2) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

1) Yüzey Gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Gibbs şu sonucu bulmuştur: yüzey gerilimi azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimi artıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

2) Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiriyle temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif bir tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi katı, diğeri elektrolit çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir⁷.

2.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorbat miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasında ki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Gaz ya da sıvının katı yüzeyine adsorpsiyonu genellikle adsorpsiyon izotermine göre tanımlanır. Adsorpsiyon izoterminin ayrıntıları; sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin derişimi (ya da basıncı) ile sıvının (ya da gazın) adsorplanan miktarının (ya da hacminin), değişiminin nasıl olduğunu gösterir⁷.

Deneysel olarak çözültiden adsorpsiyonun araştırılması, gaz adsorpsiyonundan daha basittir. Bilinen adsorban katı, bilinen hacimdeki çözülti ile verilen sıcaklıkta, süzüntü(süpernatant) derişimi daha fazla değişmeyinceye kadar karıştırılır. Bu derişim bilinen çeşitli kimyasal veya radyokimyasal analizler, kolorimetri, kırılma indisi ölçümleri gibi yöntemlerle belirlenir. Deneysel veriler her birim adsorban kütlesinin verilen sıcaklıktaki adsorplanan çözültini miktarına karşı denge derişimleri bilinen adsorpsiyon izotermi kullanılarak grafiğe geçirilir¹⁰⁷.

2.2.3.1. Freundlich izotermi

Belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin, gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich izotermi denilen tamamen ampirik şu bağıntıyı önermiştir¹³¹.

$$n = a \cdot p^b$$

Burada n, birim kütledeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı, p adsorplanan gazın kısmi basıncı, a ve b ampirik sabitlerdir. Eğer çözülti adsorpsiyonu söz konusu ise, denklem şöyle yazılır;

$$n = a \cdot C^b$$

$$\log n = \log a + b \cdot \log C$$

Bu izoterm, gaz ve çözültiden çözünenin adsorpsiyonu için uygun olarak kullanılabilir⁷.

2.2.3.2. Langmuir izotermi

1916'da Langmuir, tek tabakalı formda adsorpsiyon prosesi için, bir model önermiştir. Önerilen model, birçok kimyasal adsorpsiyon ve Şekil.1.a' ya uyan fiziksel adsorpsiyonlar için doğrudur. Temel varsayımları şunlardır:

- 1- Katı yüzeyinde adsorpsiyon merkezleri (site) yerleşmiş durumdadır.
- 2- Adsorbatın molekülleri ile bu merkezlerin fraksiyonu yani kesri adsorpsiyon için kullanılmış olur. Bu fraksiyon, θ ile gösterilir.
- 3- Katı substratın yüzeyindeki her bir merkeze, bir adsorbat molekülü tutunabilir.
- 4- Adsorpsiyon ısısı, her bir merkez için aynıdır ve θ ' dan bağımsızdır.
- 5- Farklı merkezlerdeki moleküller arasında etkileşim olmaz⁷.

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır. n değeri, sınıra erişir ki bu, tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır¹⁰⁷.

Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Eğer p , gazın basıncını, k_a ve k_d 'de adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayılarını gösterecek olursa;

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot \theta,$$

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

ile gösterilir. Dengede,

$$k_d \cdot \theta = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

$$\theta = (k_a \cdot p) / [k_d + (k_a \cdot p)] \quad (b = k_a / k_d, \text{ adsorpsiyon katsayısı ise})$$

$$\theta = (b \cdot p) / [1 + (b \cdot p)]$$

$$1 / \theta = 1 + [1 / (b \cdot p)]$$

$1/p$ 'ye karşı, $1/\theta$ grafiğe geçirilirse grafikten θ bulunabilir. n_m ile gösterilen tek tabakalı olarak adsorbat (birim adsorbanın kütleindeki) miktarı, n ise herhangi bir basınçta (ya da derişimde) adsorplanan miktar (birim adsorban için) ise $\theta = n/n_m$ ve olmak üzere; tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan Langmuir izotermine ait eşitlik elde edilmiş olur⁷.

$$p/n = (1 / b \cdot n_m) + (p / n_m)$$

$$C/n = (1/b \cdot n_m) + (C/n_m)$$

2.2.3.3. Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T) İzotermi

B.E.T izotermi; şu varsayımlar üzerine kurulmuştur.

- Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır.

$$V_p = (V_m C \cdot p) / (p_t - p) [1 + (C-1) p/p_t]$$

Bu B.E.T izotermi denklemdir. Bu bağıntıda V_p , p basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi; P_t , T sıcaklığında adsorplanmış gazın buhar basıncı; V_m , yüzey bir tek tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c ise verilen herhangi bir sıcaklıktaki bir sabittir.

$$c = e^{(E_1 - E_2) / (R \cdot T)}$$

E_1 : birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

E_2 : gazın yoğunlaşma ısısıdır.

2.2.4. Gözenekli Katıların İncelenmesi

Gözenekli katılar toz, granül ya da pelletlenerek şekillendirilmiş halde olabilirler. Tanecik büyüklüğü, gözenekli yapıyı büyük ölçüde etkilememektedir. Bununla birlikte toz halindeki gözenekli katıların tanecik boyut dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Taneciklerin küçülmesi sırasında ortaya çıkan dış yüzey alanı artışı gözeneklerin iç yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalmaktadır. Katılar içinde yüzeye bağlantısı olan yani "açık gözenekler" çoğunlukta olduğu halde yüzeye bağlantısı olmayan yeni "kapalı

gözenekler” de bulunabilmektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe az da olsa yüzey alanındaki artış bu kapalı gözeneklerden bir kısmının açılmasından da kaynaklanmaktadır.

Çoğu katılarda makro-, mezo-, ve mikro-gözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda mikrogözenekler, bazı katılarda mezogözenekler, bazı katılarda ise makrogözenekler çoğunluktadır. Makrogözeneklerin adsorplama gücü çok azdır. Makrogözeneklerin duvarlarının yüzeylerinden kaynaklanan alan, mikro-, ve mezogözeneklerden kaynaklanan alan yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Mikro ve mezogözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makrogözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklıkta taneciklerin birbirine kaynarak sinterleşmesinden dolayı önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kalkmaktadır. Benzer şekilde yeterince yüksek basınçta daha çok tanecikler arasındaki boşluklardan kaynaklanan makrogözenekler, mezo- ya da mikrogözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilir. Asit ve bazlarla işlenerek bir katı içinde mikro- ve mezogözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir. Tozların hazırlanma yöntem ve koşullarının taneciklerin şekil ve boyutu yanında gözenekli yapısına da etkisi büyüktür.

2.2.5. Toplam özgül gözenek hacmi ve gözeneklilik

Bir adsorbanın bir gramı içinde bulunan mikro-, mezo-, ve makro-gözeneklerin hacimleri toplamına *toplam özgül gözenek hacmi* denir.

Toplam gözenek hacminin, katının görünen hacmine oranı *gözeneklilik* olarak tanımlanır. Görünen hacim ile gözenek hacmi arasındaki farka *gerçek hacim* denir. Buna göre katı kütlesinin görünen hacmine bölünmesiyle *görünen yoğunluk*, gerçek hacme bölünmesiyle ise *gerçek yoğunluk* bulunur. Gerçek yoğunluğu görünen yoğunluğa eşit olan katılar gözeneksizdir.

Herhangi bir sıvı ile doyurulan katının tutabildiği sıvının hacmi toplam gözenek hacmine eşittir. Civa gibi ıslatmayan bir sıvıya zorla daldırılan katı ile yer değiştiren sıvının hacmi katının görünen hacmini vermektedir.

Bir katının toplam özgül gözenek hacmi ve gözenekliliği helyum-civa yöntemiyle belirlenmektedir. Bu yöntem uyarınca katı ile yer değiştiren helyum gazı

ve civa hacimleri sırasıyla ölçülür. Atmosfer basıncı altında yapılan deney sırasında helyum gazı katıdaki tüm gözeneklere girebildiği halde civa hiçbir gözeneğe girememektedir. Buna göre katının bir gramı ile yer değiştiren civanın hacmi helyum gazının hacminden daha büyük olacaktır. Başka bir deyişle, yer değiştiren civanın V_{Hg} şeklinde simgelenen hacmi görünen hacme, yer değiştiren helyumun V_{He} ile gösterilen hacmi ise gerçek hacme eşit olur. Buna göre, V ile simgelenen toplam özgül gözenek hacmi ve G ile simgelenen gözeneklilik sırayla

$$V = V_{Hg} - V_{He} = 1/\rho_{gö} - 1/\rho_{ge}$$

$$G = V_{Hg} - V_{He}/V_{Hg} = V/v_{Hg} = V \cdot \rho_{gö}$$

Buradaki ρ_{ge} ve $\rho_{gö}$ sırayla katının gerçek ve görünen yoğunluklarını göstermektedir. Toplam gözenek hacmi, toplam gözeneklilik ve gözenekliliklerle katının G_k kesri arasında

$$V = V_{mik} + V_{mez} + V_{mak} = V' + V_{mak}$$

$$G = G_{mik} + G_{mez} + G_{mak} = G' + G_{ma}$$

$$G + G_k = G_{mik} + G_{mez} + G_{mak} + G_k = G' + G_{mak} + G_k = 1$$

eşitlikleri yazılabilir.

Buradaki V_{mik} , V_{mez} , V_{mak} sırayla özgül mikro-, mezo ve makrogözenek hacimlerini,

$V' \rightarrow$ özgül mikro, mezogözenek hacimleri toplamı

G_{mik} , G_{mez} , $G_{mak} \rightarrow$ mikro-, mezo-, ve makro gözeneklilikleri,

$G' \rightarrow$ mikro ve mezogözenekliliklerin toplamını gösterir.

2.2.6. Özgül yüzey alanı

Gözenekli yapıları ne olursa olsun tüm katıların özgül yüzey alanları azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden standart olarak kabul edilen BET Yöntemi ile belirlenmektedir. BET izoterm doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerinin ortak çözümünden bulunan n_m tek tabaka kapasitesi

$$A = n_m \cdot L \cdot a_m$$

eşitliğinde kullanılarak özgül yüzey alanına geçilir

Langmuir, de Boer-Lippens, DRK, Harkins-Jura ve Kiselev denklemleri ile de azotun 77K'deki adsorpsiyon izoterminden özgül yüzey alanına geçilebilmektedir.

Silindirik varsayılan gözeneklerin özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve ortalama gözenek yarıçapı arasında $\langle r \rangle = 2V/A$ eşitliği yazılabilmektedir.

2.3. ADSORPSİYON UYGULAMALARI

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum oluşturulmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vs. yararlıdır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı maddeler, bazı iyonları kolaylıkla adsorplar. Örneğin baryum sülfat çöktürülmesinde çözeltide bakır, kadmiyum ve başka metal iyonları varsa çökme esnasında bunlar da baryum sülfat çözeltisiyle birlikte sürüklenirler. Aynı şekilde bazı anyonlar ve örneğin nitrat iyonları da adsorplanırlar. Bu nedenle sülfat iyonunun çöktürülmesinde reaktif olarak baryum nitrat kullanılmaz. Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif 'kömür' en iyi bir adsorbandır. Kum filtreleri ile suların saflaştırılması, kumun sudaki bakteri ve sıvıda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır⁷.

Adsorpsiyon uygulamalarının önemli bir kesrini, istenmeyen ve insan sağlığına zararlı maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması oluşturur. Bu amaçla, çevresel ve endüstriyel atık maddeler, bazen doğal olan bazen de sentetik yoldan hazırlanmış adsorbantlar yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Literatürde bu konuyla ilgili olarak birçok çalışmaya rastlanmaktadır.

Endüstriyel ve çevresel atıklardan dolayı, organik kimyasallar-ki daha çok aromatik bileşikler- çevreye zarar verecek niteliktedir. Anilin, fenol ve bunların türevleri, organik kimyasalların bu yönüyle önemli bir kısmını oluştururlar.

Anilin ve diğer aromatik aminlerin kaynağı, pestisit ve herbisitlerin kullanımı sonucu çevreye bulaşması, kimyasal fabrika atıkları ve enerji teknolojilerinin yan ürünleri olabilir. Anilin ve fenol atıkları, kömüre dönüşüm prosesinden oluşan kirlenme çalışmalarında yüksek dereceli bileşikler listesindedir. Anilin atıkları; fenil karbomat, açılanilit, fenil üre ve fenilkarbomat pestisitlerinin, ürün yada yan ürünü olarak serbest bırakılabilirler. Anilin türevleri, diğer olası çevresel anilin kirliliklerinden ve boya fabrikalarında, ara ürün olarak meydana gelebilir. Sübstitüye olmuş anilinlerden birçoğu karsinojeniktir. Anilin ve toluidin, metilanilin ve diğer aromatik aminler genel olarak toksiktir ve fizyolojik olarak çeşitli yan etkilere neden olmaktadır.

Bu nedendir ki; toksitesi, mobilitesi ve biyoyararlığını değiştirebilmek için, çevredeki anilin ve türevlerinin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal dönüşümü oldukça önemlidir³.

Fenoller, lignin ve diğer bitki materyallerinin indirgenme(azaltım) ürünleri olarak yüzey sularında doğal olarak bulunur. Yine, fenolik pestisitler ve endüstriyel atıklar fenol kirliliği için önemli bir kaynaktır. Metilfenol, etilfenol, klorofenol ve fenol, topraktan sızan sularda bulunmaktadır. Bunlar ve diğer sübtütiye fenoller, insan sağlığına direk bir tehdit oluşturmaktadır. Eser düzeydeki pentaklorfenol, fenol içeren pestisitlere, fenolik atıksularına uzun süre maruz kalmak kronik toksitesinden dolayı, ilgi çekicidir⁴.

Mangandioksit kullanılarak, anilin ve diğer aromatik indirgenlerin, sulu ortamdaki adsorpsiyonlarında redoks reaksiyonları araştırılmıştır. Mangandioksit reaksiyonu ile toprak/su örneklerinde, anilin ve diğer aromatik aminlerin dönüşümü için bir yol öne sürülmüş ve bu dönüşümün pH'a bağlılığı incelenmiştir. Burada mangandioksit gibi kuvvetli yükseltgen bir ajan, toprak/tortu ortamında moleküler oksijenin yanında sorumlu olabilir. Mangandioksit, organik bileşiklerde çözünebilir ve indirgenebilir, organizmaya yararları olan bir oksittir.

Sübtütiye olmuş fenoller ile mangan (III) ve mangan (IV) oksitin reaksiyonuna ait kinetik çalışmalarda fenolik kirlenmenin abiyotik azalmasında manganoksitlerin önemini tayin etmek için gözden geçirilmiştir. Yapılan çalışmada manganoksitle sübtütiye fenollerin oksidatif olarak azalmasında yapı~reaktivite ilişkisini izah edilmiştir¹³³.

Katı yüzeyine sıvı adsorpsiyonu çalışmalarında, katı yüzey olarak metaloksitler; TiO₂, Al₂O₃, ZnO, CaCO₃, MgO, CaO, SrO, BaO vb.⁸⁻¹⁵ kil mineralleri; kaolinit, montmorillonit vb¹⁶, polimer kaplanmış yüzeyler^{17,134} kullanılmaktadır. Gözenekli materyaller; sıklıkla iyon değiştirici, katalist ve adsorbent olarak kullanılmaktadır. Kristal düzenine sahip zeolitler, silikajeller, gözenekli camlar, kullanılan diğer gözenekli materyallerdir¹³⁵.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentin, çok küçük toz halinde dolayısıyla, yüksek özgül yüzey alanına sahip olması istenir. Genel olarak adsorpsiyona çözücü, adsorbatın doğası, sıcaklık, adsorbatın tanecik büyüklüğü gibi parametrelerin etkisi incelenmektedir^{8, 136-138}.

İnsan sağlığına zararlı olan ve çevresel atık olarak karşımıza çıkan fenol, anilin vb. organik maddelerin ya da ağır metal iyonlarının oluşturduğu kirliliğin, çevreden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını sağlamak için, birçok bilimsel araştırma yapılmış, bunun sonucu olarak çeşitli adsorbanların, birçok organik atık materyali veya metal iyonunu adsorplama yetenekleri, adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır:

Fenol ve klorfenollerin adsorpsiyonu, Chitin ve Chitosan gibi sorbent materyalleri üzerinde HPLC (High-Performance Liquid Chromatografy) kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden adsorpsiyon yetenekleri yığın ya da dizin (kolon) denemeleri aracılığı ile belirlenmiştir.

Adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla, Langmuir ve Freundlich denklemleri en çok kullanılan izotermelerdendir. Freundlich denklemi, Langmuir denklemine göre deneysel uygulanabilirliği daha fazladır. Genel olarak, denge şartları sağlanarak gerçekleştirilen adsorpsiyondan sonra, katı faz ve adsorplanan ligant arasındaki dağılım belirlenerek, adsorpsiyon izotermi çizilir. Çözeltide adsorbat miktarı (C) ile adsorbanın birim kütledeki adsorbat miktarı olan n arasındaki Freundlich'e ait amprik formül,

$$n = a \cdot C^b$$

olarak verilmiştir. Denklem doğrusallaştırıldığında

$$\log n = \log a + b \cdot \log C$$

elde edilmiştir. Bu formüldeki a Freundlich sabiti ve b ise parametre üssüdür $\log C$ 'ye karşı $\log n$ grafiğe geçirildiğinde eğim, b ve kayma ise, a'yı verir. Kayma yani a değeri adsorpsiyon yeteneğini, eğimden bulunan b ise adsorpsiyonun derişime bağlılığını verir. a değeri büyük olduğu zaman adsorpsiyon yeteneği yüksek olur. Buna göre Jae -Seong Rhee ve arkadaşları her iki sorbentte de (Chitin ve Chitosan) artan klor sayısı ile a değerlerinin de arttığını, sorbentlerin kendi arasında kıyaslandığında ise Chitosanın a değerlerinin tüm adsorplanan klorfenollerde daha fazla olduğunu ortaya koymuşlardır. Chitosan sorbentinin polar amin grubu içerdiği

için hidrofilik yapıdadır, bundan dolayı aktif merkezlerinin hidrojen bağı ile adsorpsiyonu gerçekleştirmiş olabileceği düşünülmüştür.

Kısaca Chitin ve Chitosan gibi sorbentlerin, çevre örneklerindeki klorfenoller için ön deriştirme amaçlı kullanılabileceğini göstermişlerdir ⁵.

Bazı metaloksit ve hidroksitlerinde, 4-nitrokatekol, 4-nitro-2-aminofenol ve 4-nitro-1,2-fenilendiaminlerin adsorpsiyonu ve bu adsorpsiyona metal oksitlerin özelliklerinin etkileri Dharni Vasudevan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada üç farklı ligant kombinasyonu olan fenolatlarla ve altı farklı (hidr)oksit mineralin adsorpsiyonu araştırılmış, adsorpsiyonun ligant derişimine, yüzey yüklemesine, ortamın pH ve iyonik şiddetine bağı olduğu gösterilmiştir. 4-nitrokatekolün Ti (IV), Fe(III), Al(III) yüzeylerine, 4-nitro-2-aminofenol Ti (IV) ve Fe(III) yüzeylerine adsorpsiyonu kuvvetli, 4-nitro-1,2-fenilendiaminlerin Al(III) yüzeyine adsorpsiyonu oldukça zayıftır.

Deneyisel çalışmalarında, adsorbat olarak adsorpsiyon yetenekleri iyi olan büyük yüzey alanlı TiO_2 (doğada bulunan üç farklı türü), Al_2O_3 ve Fe_2O_3 (Geotit, Hematit) kullanılmıştır. Çözelti kimyası ile ilgili çalışmalar, organik ve anorganik ligantlarla, metal iyonu arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun yük, yarıçap, elektronik konfigürasyonu, koordinasyon sayısı ve geometrisi ile karakterize edildiğini göstermiştir. Yüzey kimyası ile ilgili çalışmalar ise adsorpsiyonun yine benzer şekilde, proton miktarına, metal iyonuna, ve ligand cinsine bağı olduğunu göstermiştir. İlave olarak, metal iyon ve proton adsorpsiyonuna, anyon (OH^- , O^{2-}) içeren mineralin kristal yapısı, yüzey alanı, merkez (site) yoğunluğu ve porozitesi etki ettiği de belirtilmiştir.

Tek adsorban mineral kullanılması ile ölçülen adsorpsiyon miktarının; pH'a, ligant derişimine, yüzey yüklemesine ve iyon şiddetine bağı bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bunlardan yararlanarak bu adsorpsiyona ait bir yüzey kompleksasyon modeli açıklanabilmiştir. Mineralin yüzey özelliklerinin de adsorpsiyona etki ettiği bilinmektedir. IR tekniğı kullanılarak yapılmış birçok çalışmada adsorpsiyon özelliklerinin, mineralden minerale farklılık gösterdiği belirtilmiş ve bağlanma düzeni ile adsorpsiyon stokiyometrisine ait bilgilerin de sağlanabileceğı bildirilmiştir ¹³⁹⁻¹⁴⁰.

Organik kimyasalların topraklara, planlı yada dikkatsizce boşalımları, onları taneli doğal organik maddelerle ve mineral yüzeyleriyle temas durumuna getirir. Kontamine (kirlenmiş) sular, gözenekli ortamdan sızarken, taneli doğal organik maddelerde; faz paylaşımı, iyon değişimi¹⁴¹ ve mineral yüzeylerinde adsorpsiyon¹⁴², gibi organik kimyasalların hareketini yavaşlatan çeşitli süreçler bulunabilir.

Mineral yüzeyine adsorpsiyonun, hareketi yavaşlatmak üzere yeterince güçlü olmadığı durumlarda bile hala organik kirletici azaltımının hızında (ve yolunda) şiddetli bir etki yapabilmektedir. Çözünürlük sınırlamaları yüzünden fenollerin^{4,14}, anilinlerin¹⁴³ ve merkaptanların^{144,147}, Fe(III) ve Mn (III,IV) tarafından oksitlenmesi zorunlu olarak mineral yüzeyine adsorpsiyonu da kapsamak durumundadır. Bazı durumlarda, karboksilli asit esterlerinin ve fosforotoat pestisitlerinin hidrolizi, Al(III)- Fe(III)-, ve Ti(IV)- içeren minerallerin yüzeyine adsorpsiyon yoluyla hızlandırılabilir¹⁴⁸. Bu nedenle organik bileşiklerin adsorpsiyonunu kapsayan yeni bilgiler, yüzey kimyasal tepkimeleri anlayışının gelişimine katkıda bulunacaktır.

Katı yüzeylerin heterojenliğinin karakterizasyonu için, adsorpsiyon enerji dağılımı, gözenek boyut dağılımı, gözenekli katıların tanecik büyüklüğü gibi özellikler çok önemlidir. . Bu amaçla, Sheng ve arkadaşları organokillerin yüzey heterojenliğinin karakterizasyonu için çeşitli molekül büyüklüğündeki aromatik hidrokarbonlarla, organokillerin adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, trimetilamonyum (TMPA) Ca^{2+} katyonu ile hazırlanmış beş farklı smektit üzerinde benzen, toluen, p-ksilen, etilbenzen ve n-propilbenzen adsorpsiyonu belirlenmiştir. Organokiller, inorganik katyon(Ca^{2+} ve Na^+) içeren doğal kil mineralinin organik katyonlarla muamelesi ile elde edilmektedir. Organokiller yer altı sularında organik bileşiklerin oluşturduğu kirlilikler için seçici sorbent olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudan aromatik hidrokarbonların, karışım halindeki Ca/TMPA ve TMPA-smektit ile uzaklaştırılması için farklı adsorpsiyon eşitliklerinin (Langmuir, Dubinin-Raduskevich, DA) uygulanabilirliği değerlendirilmiş olup, heterojen adsorbanlar olarak bilinen organo-smektitlerin adsorpsiyonun enerji dağılımı, adsorplanma kesri ve mikro gözenek hacim dağılımı karakterize edilmiştir. Mikrogözenekli aktif karbon ile katı yüzeyinin

ayrıntılı heterojenliğini veren adsorpsiyon enerji dağılımı kapsamlı olarak çalışılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon eşitliği, bu tip deneysel verilerde çok sık kullanılmaktadır. Langmuir adsorpsiyon teorisi, birçok tek tabakalı adsorpsiyon sisteminde teorinin basitliği nedeniyle çok fazla kullanılmaktadır. Buna rağmen pratik adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir eşitliğinin uygulamalarında bazı güçlükler de ortaya çıkabilmektedir¹⁴⁹.

Quinton ve arkadaşları, basit bir silan yapısında olan propiltrimetoksisilanın (PTMS) ince filmini, polikristalin alüminyum ve demir oksit üzerinde XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) kullanarak incelemişlerdir. Katı yüzeyinde organosilanların adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için, demir ve alüminyum oksit yüzeyine, uygun bir model olarak belirlenen organosilan kullanılarak, bir seri sistematik adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. İki oksit yüzeyinden elde edilen adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında, bazı farklılıklar ortaya çıkmıştır. Buna göre, PTMS' nin demir oksit yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir tipi izoterm verirken, alüminyumoksit yüzeyindeki adsorpsiyonu beklenenden farklı çıkmıştır. Sonuçlar, basit organo silanlar ve tek bileşenli yüzeyler için, metal üzerinde kaplanmış silanın oluşumu, kompleks bir reaksiyon şeklinde ve ayrıca bu oluşumun metal oksit yüzeyinin doğasına bağlı olduğunu göstermiştir¹⁵⁰.

Son zamanlarda, atık materyallerden, yer altı sularına çözünerek geçen ağır metal iyonlarının oluşturduğu kirlilik ve onların biyosfere göçü, çok fazla endişe vericidir. Metal oksitlerdeki iyon adsorpsiyon reaksiyonlarının modelleme çalışmaları, iyonların davranışları ve onların çevredeki denge derişimlerinin değerlendirilmesi için oldukça kullanışlıdır. Modelleme çalışmaları, zararlı iyonların uzaklaştırılıp atılması, kazanımı ve değerli iyonların zenginleştirilmesi gibi iyon adsorpsiyon tasarımlarına uygulanabilir. Model hesaplamaları özel iyonlar için etkili adsorbantın seçilmesine, uygun ve etkili pH'nın ve adsorbantın seçilmesine olanak sağlar. Ayrıca kirliliği meydana getiren iyonların sızıntısını önlemek üzere, bariyer olarak düşünülen tabakaların tasarımında, en etkili bariyer malzemesinin seçimi ve bariyer (koruyucu) tabaka özelliklerinin (yoğunluk, kalınlık vs) saptanmasında bilgi sağlayabilir.

Pekçok modelleme yaklaşımları arasında bulunan Frumkin izotermi, lateral (yanal ara) etkileşimleri termodinamik kabullerle değerlendirip ve fazlar arasında ideal elektriksel çift tabakasını gerektirmediğinden çevredeki ve endüstrideki gerçek oksitlere (gerçek oksitler; çok iyi tanımlanamayan ve elektriksel çift tabaka kabulüne uymayan oksitlerdir) uygulanabilmektedir.

Tamura ve arkadaşları daha önceki çalışmalarında, Frumkin izoterminin, iyon değiştirici reçine ve metal oksit üzerinde, tek değerlikli iyon adsorpsiyonuna uygulanabilirliğini göstermişlerdir. Aynı kişilere ait diğer bir çalışmada ise, metal oksit üzerine iki değerlikli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için çözelti iyonları ve yüzey hidroksil protonları arasında (1:1), (1:2) değişimlerini kabul etmişlerdir. Etkin adsorban olarak bilinen MnO_2 ve Fe_2O_3 gibi iki metal oksit üzerine Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} gibi bir dizi iki değerlikli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu modellendirilmiştir. İki değerlikli ağır metal iyonlarının, homojen çözeltilerde farklı reaktivitelerle hidrokso- kompleksi oluşturduğu (hidroliz) ve her iki metal oksit için, iyonların adsorpsiyon ilgileri hidrokso kompleksi oluşturma eğilimine bağlı olduğu açıklanmıştır. Ayrıca hidroliz ile adsorpsiyon arasında bir ilişkinin olduğu, dolayısıyla genel olarak metal oksitler üzerine, iki değerlikli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için bu ilişkinin genelleştirilebileceği belirlenmiştir. Diğer araştırmacılar tarafından metal iyonlarının, oksijen donör atomları aracılığı ile kovalent bağlara benzer bir bağlanma ile deprotone yüzey hidroksil kenarları ve hidroksil iyonlarına bağlanabildiği kabul edilir ^{1, 2}. Bu bağlanma düşüncesi yine Tamura ve arkadaşlarının, bir seri farklı metaloksit yüzeyinde Co^{2+} iyon adsorpsiyon özelliklerinin Frumkin izotermi ile modellenerek incelendiği bir başka çalışmada farklı olarak açıklanmıştır. Yapılan çalışmada Co^{2+} iyonlarının elektrostatik temas adsorpsiyonu yoluyla negatif yüklü deprotone olmuş yüzey kenarına bağlandığını açıklamışlardır. Model parametreleri yardımıyla metal oksitlerin Co^{2+} iyonunu adsorplama yeteneğinin $Al_2O_3 < Fe_2O_3 < TiO_2 < Fe_3O_4 < MnO_2$ şeklinde olduğu belirlenmiş ve adsorplama yetenekleri, metaloksitlerin örgüsündeki metal iyonlarının elektronegativiteleri ile iyi bir uyum içerisinde. Co^{2+} iyonun adsorpsiyonu;

- 1- yüzey hidroksil merkezlerinin (site) deprotonasyonu ,
- 2- negatif yüklü olan deprotone olmuş merkezlere (site), Co^{2+} iyonun bağlanması gibi işlem basamaklarından oluşur.

Kovalent bağdan sorumlu olan donör elektron yoğunluğu, muhemen elektronega-tivitenin artması ile protonlarla azalır dolayısıyla, işlem basamağı (1) artar, bu sırada işlem basamağı (2) yavaş bir şekilde değişir. Donör elektron yoğunluğundan bağımsız olan işlem basamağı (2) ise iyonik bağ oluşumu ile (elektrostatik temas adsorpsiyonu) oluşur ¹⁵¹.

İyon değiştirici reçineler, ön deriştirme yapılacak metal iyonlarını ve organik bileşikleri ayırmak için kullanılır. Aktifleştirilmiş kömür, sudaki organik bileşikleri ve metal iyonlarını kolaylıkla uzaklaştırmak için uygun olabilmektedir. Ancak iyon değiştirici reçineler ve aktifleştirilmiş kömür maliyet açısından hiç de uygun değildir. Yong Soon Chung ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, endüstriyel ve laboratuvar atık sularında ucuz fiyatlı adsorbanlar ile ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde optimum adsorpsiyon koşulları belirlenerek zeolit, aktifleşmiş kömür ve çeşitli ağaç talaşlarında $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Ni(II)$ ve (Pb) metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, optimum adsorpsiyon koşulları belirlenirken talaşlarda ağır metal iyonlarının dağılım katsayısına (K_d ; birim kütledeki adsorban madde üzerine adsorplanan metal iyonunun kütesinin, alınan hacimde geri kalan metal iyon miktarına oranlanmasıyla elde edilir) pH etkisi incelenmiştir. Odun talaşında ağır metal iyonlarının dağılım katsayılarının yüksek olmasından dolayı odun talaşı, iyi bir adsorban özelliği taşımaktadır. Bu nedenle odun talaşını içeren kolonlarla, endüstriyel ve laboratuvar atık sularındaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasının mümkün olacağı gösterilmiştir ¹⁵².

Adsorpsiyon çalışmaları yapılırken, metal oksit süspansiyonlarının analizleri iletkenlik ölçümleri, iyon kromatografisi ve UV-Vis spektrofotometrisi kullanılarak yapılmıştır. Test edilen oksitlerin tanecik morfolojisi "Transmission Electron Microscopy" kullanılarak belirlenmiştir.

Metal oksidin adsorpsiyonuna ait modelleme yapılabilmesi için, dört farklı verinin bilinmesi gerekmektedir. Bunlar; yüzey parametreleri, yüzey alanı, yüzey merkez (site) derişimi (S_T) ve yüzeylere ait protonasyon / deprotonasyon sabitleri (K_{a1}^s ve K_{a2}^s) dir. Yüzey alanı (m^2/g); BET teorisi esası ile kuru örneklerde N_2 adsorpsiyonundan ve S_T ; yüzey merkez(site) derişimi (mol/L), maksimum florür adsorpsiyonunun miktarından (F_{max}) hesaplanır. K_{a1}^s ve K_{a2}^s değerleri ise literatürden bulunur.

Adsorpsiyon stokiyometrisi ve intrinsik adsorpsiyon denge sabiti (K_{intr}^s), FITE-QL 3.2 bilgisayar programı ile belirlenmiştir¹⁵³.

Yüzey merkez yoğunluğu (N_s), metal(hidr)oksit üzerine florür adsorpsiyonundan bulunur. Adsorplanan florür derişimi; toplam florür derişiminden, süzütünün derişimi çıkartılarak bulunur. Deneysel verilerden adsorplanan maksimum florür miktarı (F_{max}), lineerleştirilmiş Langmuir denkleminde bulunur ve birimi mol/m^2 olarak ifade edilir. S_T ise bir litre süspansiyon başına düşen yüzey merkezinin mol sayısıdır ve her bir deney için F_{max} , BET yüzey alanı, yüklenen adsorban metal(hidr)oksit miktarı kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey merkez yoğunluğu (N_s), nm^2 başına düşen toplam merkez sayısıdır ki bu değer F_{max} ve N_A hesaplanır. Buna göre

$$N_s = \frac{(F_{max})N_A}{1 \times 10^{18}}$$

ile formüllendirilir.

Bir metal ile bu metal iyonunun (hidr)oksit minerali üzerinde, aromatik ligant adsorpsiyonunun farklılığı; bunların yüzey alanı, site (merkez) yoğunluğu, ve protonasyon dengelerindeki farklılıklardan ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle metal (hidr)oksit mineralinin stokiyometrisi, kristal ve yüzey yapısının farklılıkları, adsorpsiyonu anlamlı bir şekilde değiştirmektedir¹⁵⁴.

Metaloksit üzerinde, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında, iyonun denge derişimi şöyle bulunur. Adsorban madde ile metal iyonu, belirli bir süre temas ettirildikten sonra elde edilen süspansiyondaki katı ile çözelti birbirinden

ayrılır. Bu çözeltide adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan iyon derişimi, denge derişimini verir.

M^{2+} 'nin denge derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Birim yüzey alanındaki adsorplanan M^{2+} iyon miktarı yani adsorpsiyon yoğunluğu (Γ , mol/m²); adsorpsiyon miktarının metal oksit örneklerinin yüzey alanı ile oranlanması sonucu elde edilir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon izotermi, istenen pH'da metalin denge derişimine karşı, Γ nun grafiğe geçirilmesi ile çizilmiştir¹.

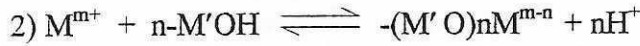
Toprak bilimi, su kimyası, jeokimya, analitik kimya ve nükleer enerji teknoloji gibi çeşitli uygulama problemlerine ait araştırmalar oksitler tarafından ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu ile yapılmıştır.

Çözeltideki metal iyonu ile katı yüzeyler arasındaki adsorpsiyon şekli, iki faz arasındaki elektrostatik çekim ile izah edilmektedir. Buna göre yüzey kompleksasyon modelleri modifiye edilerek kullanılabilir.

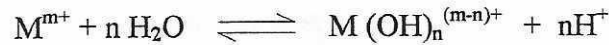
Metal iyonu adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için deneysel olarak elde edilen sonuçlar şu proses ile izah edilebilir;

1) M^{m+} metal iyonları ile yüzey hidroksit gruplarının ($M'OH$) protonları yer değiştirir.

Yüzey şeletasyonu yada yüzey kompleksasyonu oluşur.



Metal iyonunun hidrolizini adsorpsiyon takip eder.



Hidrasyonun amacı, metal iyonu yüzeye daha kolayca yaklaşabilsin diye su ve metal iyonu arasındaki karşılıklı etkileşimini zayıflatmaktadır.

3) Metal iyonları ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimdir

Metal iyonunun adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi ile ilgili olarak Tamura ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Co^{2+} iyonunun magnetit yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$C/n = (C/n_m) + 1/(bn_m)$$

C: Çözeltinin denge derişimi (mol/kg çözücü)

n: Verilen derişim için her birim adsorbanın birim kütlesindeki, adsorbatın miktarı(mol/m²)

n_m: Adsorbanın birim kütlesindeki adsorbatın doygunluk miktarı (mol/m²)

b : Adsorpsiyon şiddeti (kg /mol)

C'ye karşı (C/n) grafiğe geçirildiğinde, eğimden n_m değeri bulunabilir. Bulunan n_m değeri, ilgilenilen adsorpsiyon için doygunluk kapasitesidir, birimi mg/g'dir. $f = 1/n_m \cdot L$ formülü kullanarak (L: Avogadro sayısı olmak üzere), adsorbatın bir molekülü tarafından tutulan alanı (f) bulmak mümkündür. Langmuir modelinin varsayımlarına göre, n_m'nin artması tek tabakalı adsorpsiyon ile sınırlıdır. Adsorpsiyon miktarının metal oksit örneklerinin yüzey alanı ile oranlanması sonucu elde edilen ve birim yüzey alanındaki adsorplanan M²⁺ iyon miktarı yani adsorpsiyon yoğunluğu (Γ, mol/m²)'nun logaritmik ifadesi ile log Co(II) derişimine karşı grafiğe alınırsa izotermler elde edilmiştir. Ayrıca yüzey kompleksasyon modelleri, sunulan terimlerle modifiye edilip çözeltideki metal iyonu ile katı yüzeyler arasında elektrostatik etkileşimin söz konusu olduğu gösterilmiştir¹⁵⁵.

Alkali metal iyonlarının sorpsiyonu bazik şartlarda çalışılmış ve bu amaçla adsorban materyal olarak kullanılan demiroksitler, Fe(III) ve Fe(II) tuz çözeltileri 2:1 oranında kullanılarak yaş yöntemle hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda alkalik metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait bir seri elde edilmiştir. İlk önce Li⁺ < Na⁺ < K⁺ ~ Cs, ikinci seri olarak geçiş metallerinin sorpsiyon kapasiteleri; Cu⁺² > Zn⁺² > Ni⁺² > Mn⁺² sıra ile elde edilmiştir. Sorpsiyon tuz çözeltilerinin varlığı ile çok önemli sonuçlar vermektedir. Geçiş metal iyonlarının, hidroliz olmuş türler olarak sorpsiyonunun gerçekleştiği, Fe⁺² ve Fe⁺³ sorpsiyonu kompleks olduğu söylenmiştir¹⁵⁶.

Yapılan bir diğer çalışmada ise, TiO₂, ZrO₂, NiFe₂O₄ ve Al₂O₃ yüzeylerinde Co(II)'nin adsorpsiyonu, Tewari ve grubu tarafından çalışılmış, adsorpsiyona, oksit taneciklerinin elektroforetik mobilitesi, pH ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Co(II) denge derişimleri, elektroforetik mobilite (EM) değerlerine karşı grafiğe geçirilirse,

EM'nin sıfıra geldiği nokta, adsorpsiyon serbest enerjisinin değeridir. Bir iyon için adsorpsiyon yoğunluğu

$$\Gamma_{Co} = 2r C \exp(-\Delta G_a^0/RT)$$

Γ_{Co} : Stern yüzeyindeki adsorpsiyon yoğunluğu

r : Adsorplanan iyonun yarıçapı

C : Çözelti birim hacmindeki iyonun mol sayısı

ΔG_a^0 : Adsorpsiyonun serbest enerjisi

$$\Delta G_a^0 = z e \Psi_\delta + \Delta G_s^0$$

$z e \Psi_\delta$: Elektrostatik etkileşim terimi

ΔG_s^0 : Yüzey ile kimyasal bağ oluşumu yada spesifik etkileşimin serbest enerjisi

Elektroforetik mobilitenin (EM), sıfır olması sonucu $\Delta G_a^0 = \Delta G_s^0$ eşit olur. Oksitler için EM'nin sıfır olduğu noktada Γ_{Co} , C , ΔG_s^0 değerleri (A) denklemden hesaplanır^{156, 157}

Oksit yüzeylerinde sulu çözülden metallerin adsorpsiyonu, birçok doğal ve mühendislik sistemlerinde etkili eser taşınımı için önemli bir proses olarak tahmin edilmekte ya da bilinmekteydi. Bu tip çalışmalar, çevredeki atıklardan metallerin alınması, doğal su sistemlerindeki su kolonu ve tortular arasındaki etkileşimi, atık sularındaki eser metallerin geri kazanımı ve ortadan kaldırılması ile su oluşum operasyonları için adsorpsiyonun kullanılması gibi örnekleri içine alır.

Amorf demiroksihidroksit üzerinde, Pb, Cu, Zn, Cd metallerine ait iyonlarının adsorpsiyonu; adsorban derişimi, metal iyon derişimi ve pH'ın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Adsorbat derişimlerinin, geniş bir aralığı için adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi gibi adsorpsiyon izotermi ile tanımlanmıştır. Bu izotermi çözüldüdeki adsorbatın denge derişimine karşı adsorpsiyon yoğunluğu (Γ , birim yüzeyde adsorplanan metal), grafiğe geçirilerek elde edilir. Oksit/sulu çözelti arayüzlerinde metal iyon adsorpsiyonu için deneysel veriler Freundlich izotermi kullanılarak yorumlanır. Freundlich

izoterminin varsayımları gereği, adsorpsiyon yoğunluğu artarken adsorpsiyon serbest enerjisinin logaritmik olarak azaldığı yapılan bu çalışmada gözlenmiştir ¹⁵⁸.

Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla, deney sonuçlarının modelleme yapılarak yorumlanması ile ilgili çalışmalar literatürde oldukça yer kaplamaktadır. Adsorpsiyon, oksit/su ara yüzeyinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşimlere bağlıdır. Bu ara etkileşimlerden sorumlu olarak, difüz tabaka modeli gibi az parametrelili göreceli olarak basit modellerden, üçlü tabaka modeli gibi birçok parametre içeren çok karmaşık modellere kadar, çeşitli karmaşıklık seviyelerinde değişik modeller bulunmaktadır. Organik ligant adsorpsiyonunda, pH ve iyon şiddet etkisinin (i) yüzey kompleks oluşum stokiyometrisinin, (ii) ligantlar, protonlar ve yüzey merkezleri(site) için kütle-denklik eşitliklerinin ve (iii) oksit/su ara yüzeyindeki iyon değişimlerini, bulk çözeltideki derişimlere bağlayan Poissen-Boltzman terimlerinin doğrudan bir sonucu olduğunu göstermek için, bir difüz tabaka modeli kullanılmaktadır. Bu yaklaşımların uygulamalarını göstermek için 2-piridin metanol ve çeşitli sübtütiye aminofenollerin TiO_2 , Al_2O_3 ve $FeOOH$ ¹⁵⁹ üzerine adsorpsiyonunu inceleyen deneyler yapılmıştır. Oksit yüzey protonasyonu birkez tam olarak sağlandığında tek bir reaksiyon stokiyometrisi ve tek bir tutunma (fitting) parametresi olarak yüzey karmaşık oluşum sabiti seçimi yoluyla pek çok durumda ligant adsorpsiyonu etkin olarak modellenenmektedir.

Stone ve arkadaşları; ligant adsorpsiyonunda çok büyük etkiye sahip olan sistem parametrelerinin tanımlanması ve deneysel olarak gözlemlenmiş olguları temsil etmek üzere bir modeldeki gerekli karmaşıklık düzeyine karar verilmesi üzerinde odaklanmış olan bir çalışma yapmışlardır. Ayrıca yapılan bu çalışmada mineral yüzeylerine özellikle taneli doğal organik madde miktarının düşük olduğu yüzeyler arası ortamda adsorpsiyonun önemini değerlendirmek üzere bilimsel temeller sağlamayı amaçlamaktadır ^{160,161}.

Oksit/su ara yüzeyindeki organik madde adsorpsiyonu çalışmalarında Fourier Transform Infrared (FTIR), Attenuated Total Reflection (ATR) spektroskopisi Lineer dichroism (LD), UV-visible spektrofotometre; eser element düzeyindeki metal iyon adsorpsiyonu çalışmalarında, Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi kullanılmaktadır ^{162,163}.

Fizik, kimya ve biyolojide özellikle tersinmez bir adsorpsiyon olay meydana geliyorsa; yani bir substart üzerine rastgele ve dizin(sıralı) şeklindeki adsorpsiyon prosesi mevcutsa bu proses Random Sequential adsorpsiyon ile modellenebilir. RSA genel olarak;

- Tek boyutlu polimer zincirlerinin yükseltgenmesinde
- Polimer filmlerinin oluşumunda
- Katı substratlarda kolloidal taneciklerin adhezyonu
- Yaşam hücrelerindeki proteinlerin adsorpsiyonu için doğal yüzey olan fosfolipitlerdeki proteinlerin adsorpsiyonunda
- Biyolojik membranlardaki taneçikler
- Ekolojik sistemlerde örneklerde gözlemlenebilir ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kapsam Ve İçerik

3.1.1. Adsorbanların sentezi

Birer aromatik hidrokarbon olan anilin, fenol ve p-klorfenolün adsorpsiyonunda kullanılacak maddelerin sentezi sol-gel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, titanyum(IV)etoksit ile 2-metilbütanoik asit veya 3-metilbütanoik asit arasında gerçekleşen süstütisyon reaksiyonu sonucu, iki farklı titanetoksibütanoat kompleksi elde edilmiştir. Daha sonra, 2-metilbütanoik asit veya 3-metilbütanoik asit ile modifiye edilmiş titanetoksibütanoat kompleksleri ve titanetoksitin hidrolizi ve onu takip eden kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş, ardından kurutma, uygun tanecik büyüklüğüne öğütme ve ısı işlem sonunda adsorban tozlar elde edilmiştir.

3.1.2. Adsorpsiyon deneyleri

Yukarıda sözü edilen adsorbanların anilin, fenol ve p-klorfenolü adsorplama yetenekleri incelenmiş ve adsorpsiyona adsorbatın türü, adsorbatın derişimi, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon ortamının pH ve sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmanın devamında, adsorbatın her bir adsorban üzerindeki adsorpsiyonuna ait izotermelerin Langmuir, ve Freundlich denklemlerine uyumları araştırılmıştır.

3.1.3. Kalorimetrik ölçümler

Labaratuvarımızda özel olarak hazırlanan yalıtılmış bir kap yardımıyla (daha önceden belirlenmiş optimum adsorpsiyon koşullarında) adsorbatların her bir adsorban üzerindeki adsorpsiyonu sırasında, sisteminin sıcaklık değişimi belirlenmiş ve buna göre adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır.

3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç Ve Kimyasal Maddeler

3.2.1. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Deneysel çalışmada adsorban olarak kullanılan organik bileşiklerin, adsorpsiyon sonunda çözeltideki derişimlerini ölçmek ve maksimum soğurum dalga boylarını belirlemek için Shimadzu UV-1601 UV-Visible Spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrofotometrede çalışma koşulları kullanılan maddelerin maksimum dalga boylarına uygun olarak dalga boyu aralığı 200-400 nm olarak seçilmiş ve ölçümler, hızlı tarama modunda yapılmıştır.

Tablo 3.1. Adsorpsiyonu incelenecek organik bileşiklerin λ_{max} değerleri (max. soğurum dalga boyları)

Madde	Dalga Boyu
Anilin	280 nm
Fenol	269 nm
p-Klorfenol	280 nm

Ayrıca, elde edilen adsorban tozların yapısını aydınlatmak ve adsorpsiyon işlemi sonunda muamele edilmiş tozların bozunup bozunmadığını tespit etmek için, Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre ile IR ölçümleri alınmıştır.

Diğer Yardımcı Aletler

- Beckmann termometresi
- Saf su cihazı (Jencons marka, Autostill 4000 X model)
- pH – metre (Jenway marka, 3010 model)
- Mikro pipet ve uçları (Volac marka)
- Micromembran filtreler (0,2 μ m; 7 bar max. Steril/pyrogen-free Schleicher&Schuell FP 030/3)
- Magnetik Karıştırıcı

3.2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbat olarak kullanılan anilin, fenol ve p-klorfenol aromatik yapıda bileşiklerdir. Aromatik amin grubuna giren anilinin, elektron yoğunluğunun çokluğu nedeniyle yükseltgenme eğilimi fazladır. Bu nedenle anilin, ılımlı şartlarda dahi rahatlıkla yükseltgenebilir. Ayrıca $-NH_2$ grubundaki azotun ortaklanmamış elektron çiftine, proton bağlanabileceğinden anilin bir bazdır ve asitlerle tuzları meydana getirir. Anilin, su buharı ile damıtılabilir. Yeni damıtıldığı zaman renksizdir, fakat bir süre hava ile temas ederse yükseltgenme sonucunda rengi koyulaşır¹⁶⁷. Yükseltgenerek bozulan anilin geri soğutucu altında Zn tozu ile 30-35 dk kaynatıldıktan sonra adi damıtma yöntemi ile damıtılarak saflaştırılır¹⁶⁸. Konulduğu kabın ağzı çok sık açılıp kapatılmadığı ve kapalı iken hava ile teması tamamen kesildiği takdirde anilin yaklaşık 3-4 hafta bozunmadan kullanılabilir. Çözeltinin bozunup bozunmadığını kontrol etmek için, iki haftada bir aynı derişimde olmak üzere yeni damıtılmış anilinin soğurumu, referans alınarak test ölçümleri yapılmıştır. Endüstride anilin, nitrobenzenin çoğunlukla metalik Fe ya da Sn ile katalitik olarak indirgenmesiyle elde edilir.

Fenol de, anilin gibi yükseltgen olan sübtütisyon araçları ile bozunur. Fenol ve anilinin kolayca yükseltgenerek bozunma nedeni, bir heteroatom olan oksijen ve azotun ortaklanmamış elektron çiftlerinin mezomeriye girmesidir. Dolayısıyla, halkada elektron yoğunluğu artmış olur; böylece "daha kolay yükseltgenebilir" bir özellik kazanır. Fenollerin asitlikleri alkollerinkinden hatta suyunkinden bile daha yüksektir. Sodyum hidroksit ile tuz oluşturarak çözünürler. Bunun nedeni de, yukarıda bahsedildiği gibi fenoldeki oksijen atomunun ortaklanmamış elektron çiftlerinin aromatik mezomeriye girmeleri sonucu, oksijen atomu üzerinde kısmi pozitif bir yük meydana gelerek O-H bağı gevşer ve fenol, zayıf asidik karakter kazanır. Fenole benzer olarak p-klorfenol de, yukarıda bahsedilen özelliklere yakın özelliktedir¹⁶⁷.

Tablo 3.2. Deneysel çalışmada kullanılan bazı kimyasal maddelerin bazı fiziksel özellikleri

Madde	Kapalı Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (kg/L)	Sudaki Çözünürlüğü (g/L)	Erimme Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Marka
Anilin	$C_6H_5NH_2$	93,13	1,02	34	-6	184	Merck
Fenol	C_6H_6O	94,11	-	90	40	180	Merck
p-Klorfenol	C_6H_6ClO	128,56	-	27	-	217	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	119,38	1,49	8	-63	61	Merck
2-Metilbütanoik asit	$C_5H_{10}O_2$	102,14	0,94	20	-	176-177	Merck
3-Metilbütanoik asit	$C_5H_{10}O_2$	102,13	0,93	41	-33	177	Merck
Titanyum(IV)-etoksit	$C_8H_{10}O_2$	228,15	1,09	-	-	150-155	Merck

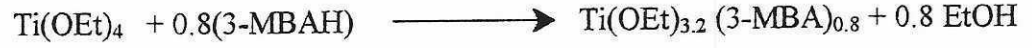
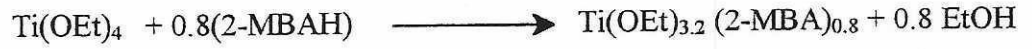
3.3. Adsorban Olarak Kullanılan Maddelerin Sentezi Ve Hazırlanması

Ti(OEt)₄ Bütanoat Komplekslerinin Sentezi

0.01 mol Ti(OEt)₄, 5 mL CHCl₃ içinde çözülerek 10 dk kadar karıştırılır. Daha sonra yaklaşık olarak Ti(OEt)₄'in her molüne 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,5; 1,6; 2,0 ve 2,5 mol olmak üzere 2-metilbütanoik asit, sabit bir hızda ve damla damla, çözeltiliye yavaşça eklenir. Tepkimenin önemli ölçüde ekzotermik karakterde olması nedeniyle, asidin hızlı ilavesiyle ürün jelimsi bir yapıda olur. Tepkimenin tamamlanmasından sonra, oda sıcaklığında bu karışım bir saat süreyle karıştırılır. Çözücü ve ayrılan alkol, vakum altında uzaklaştırılır ve sarımsı, viskoz bir sıvı ele geçer. 2-metilbütanoik asit sübstütisyonundan sonra deney, aynı sıra ile 3-metilbütanoik asit sübstütisyonu için tekrarlanır. Böylece Ti(OEt)₄'den 2-metilbütanoik asit ve 3-metilbütanoik asit ile modifiye edilmiş iki titanalkoksit-bütanoat kompleksi elde edilmiş olur. Ürünler üzerinde yapılan element analizleri, ¹H-NMR, FT-IR ve kromatografik analizler bileşiklerin [Ti(OEt)_{3,2}(2-MBA)_{0,8}] ve [Ti(OEt)_{3,2}(3-MBA)_{0,8}] formülünde olduğunu göstermiştir¹⁶⁹.

Kompleksleşme tepkimelerinin stokiyometrisi, bu tepkimeden ayrılan alkol miktarı izlenerek belirlenebilir. Kromatografik ölçümler, 1 mol Ti(OEt)₄ ile değişik miktarlardaki 2-metilbütanoik asit ve 3-metilbütanoik asitin muamelesi sonucunda, ayrılan etanolün maksimum miktarının 0,8 mol olduğunu göstermiştir. Ayrıca kompleksleşme reaksiyonunda artan alkol miktarı bir saat sonra sabit kalmıştır. Bu da tepkimenin, ancak bu süre sonunda dengeye ulaştığını göstermektedir.

Öte yandan tüm komplekslerin modifikasyonunda, gazkromatografisiyle belirlenmiş olandan daha düşük oranında asit kullanıldığında FT-IR spektrumlarında C=O bantları görülmemekte; bu oran aşıldığında ise tepkimeye girmeyen aside ait C=O bantları ortaya çıkmaktadır. Böylece FT-IR sonuçları, gaz kromatografisi sonuçlarını desteklemekte ve bu tepkimeye ait stokiyometrinin, aşağıda verilen gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Ayrıca asimetrik ve simetrik COO' in titreşim frekanslarının farklılığından dolayı, 2-metilbütanoik asit ve 3-metilbütanoik asitin, iki dişli şelat ligantları gibi metale bağlandığı anlaşılmıştır. Komplekslerin titreşim frekansları ve frekans farkları ($\Delta\nu$) Tablo3.3. de verilmiştir.

Tablo 3.3. Komplekslere ait FT-IR sonuçları

Kompleks	ν (COO) _{asim}	ν (COO) _{sim}	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Titan(IV)etoksit-2-metilbütanoat	1557	1455	102
Titan(IV)etoksit-3-metilbütanoat	1565	1484	81

Elde edilen komplekslerin aşağıda verilen ¹H-NMR spektrum sonuçları, bunların yapıları ile tutarlıdır.

Ti(OEt)_{3.2}(2-MBA)_{0.8} :

4.2 ppm (q; 6.4H; OCH₂CH₃);

2.3 ppm (br q; 0.8H; CH₃CH₂CH(CH₃)COO);

1.9-1.4 ppm (q; 1.6H; CH₃CH₂CH(CH₃)COO);

1.5-0.8 ppm (m; 14H; OCH₂CH₃ ve CH₃CH(CH₃)COO)

Ti(OEt)_{3.2}(3-MBA)_{0.8} :

4.0 ppm (q; 6.4H; OCH₂CH₃);

2.2 ppm (br d; 1.6H; CH₃CH(CH₃)CH₂COO.);

1.7 ppm (m; 0.8H; CH₃CH(CH₃)CH₂COO);

1.3-0.8ppm (m; 14H; OCH₂CH₃ ve CH₃CH(CH₃)CH₂COO)

Yukarıdaki verilere destek olan, elementel analiz sonuçları Tablo 3.4. de verilmiştir.

Tablo 3.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Verileri

Bileşik	Bulunan (%)			Hesaplanan (%)		
	C	H	Ti	C	H	Ti
Ti(OEt) _{3.2} (2-MBA) _{0.8}	45.88	8.59	17.70	45.76	8.57	17.56
Ti(OEt) _{3.2} (3-MBA) _{0.8}	45.81	8.60	17.60	45.76	8.57	17.56

Hidroliz Tepkimeleri

Bileşiklerin hidroliz tepkimelerinin hepsinde su, damla damla ve yavaşça ilave edilir. Çünkü ön denemelerde, suyun tamamının aniden ilave edilmesi ile aşırı derecede ince toz halinde ürün elde edildiği, bunun da daha sonraki işlem basamaklarında sorun yarattığı gözlenmiştir. Ti(OEt)₄ ve bunun bütanoat komplekslerinin hidroliz-kondensasyon tepkimelerinde açığa çıkan alkol miktarları 30 dk'dan sonra sabit kalmaktadır. Bu nedenle bu bileşiklerin kompleksleşme tepkimeleri için hidroliz süresi 30 dk olarak seçilmiştir.

Ti(OEt)₄'ün hidrolizi

0,01 mol Ti(OEt)₄'in katalizörsüz hidrolizi, 5 mL MEK deki her mol Ti(OEt)₄ için 1; 2; 3 ve 4'er mol su damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 30 dk kadar karıştırılmıştır. Tepkimeye giren suyun yüzdesi Karl-Fisher titratörü ile ölçülmüş ve tepkimeden ayrılan alkol miktarı gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir. Suyun ilavesinden sonra aniden oluşan koloidal karışım, tepkimenin başlangıcında jelleşmeye doğru geçiş göstermiştir. Katı ürün, çözücü ve tepkime sonrasında ayrılan alkolün vakum altında uzaklaştırılması ile elde edilmiştir.

Bütanoat Komplekslerinin Hidroliz Tepkimesi

Titan alkoksit bütanoat komplekslerinin hidrolizi, her birim mol alkoksitlerin 1; 2; 3 ve 4 mol su kullanılarak katalizlenmeden başarılmıştır. Oda sıcaklığında çözelti 30 dk karıştırıldıktan sonra tepkimeye girmeyen su, yine Karl-Fisher titratörü

ile ölçülmüştür. Jelleşme, suyun ilavesinden 10-15 dk sonra meydana gelir. Geri kalan sıvı faz vakum altında uzaklaştırılarak katı ürün elde edilir. Karl-Fisher titratörü ile tepkimeye giren suyun yüzdesi ile gaz kromatografisi ile tepkimeden ayrılan alkol miktarı belirlenmiş ve bu değerler Tablo 3.5. de verilmiştir.

Tablo 3.5. Hidroliz Tepkimelerinde Harcanan Suyun Ve Ayrılan Alkolün Maksimum Miktarları

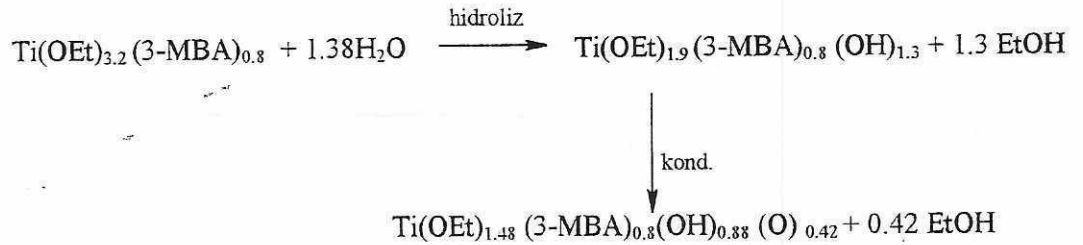
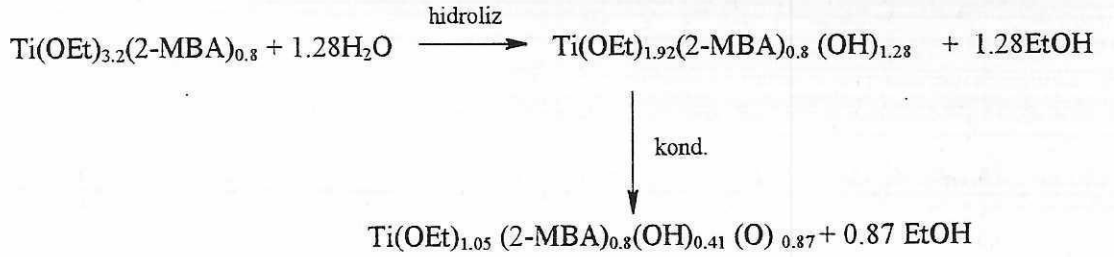
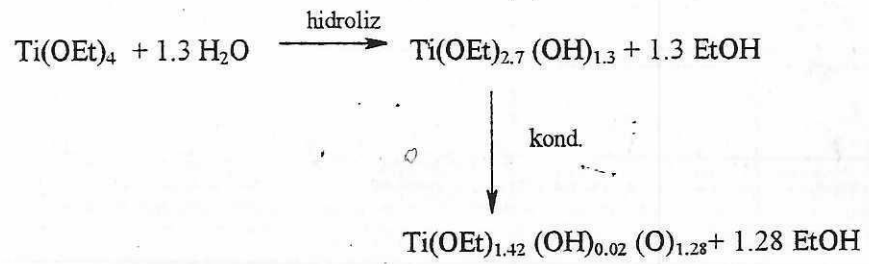
Bileşik	Harcanan Su Miktarı (mol/mol Ti)	Ayrılan Alkol Miktarı (mol/mol Ti)
Ti(OEt) ₄	1.30	2.58
Ti(OEt) _{3,2} (2-MBA) _{0,8}	1.28	2.15
Ti(OEt) _{3,2} (3-MBA) _{0,8}	1.30	1.72

Ti(OEt)₄ ve bunların komplekslerinin, hidroliz-kondensasyon ürünleri termal analize tabi tutulmadan önce 40°C de vakumda kurutulmuştur. Hidroliz işleminde ayrılan alkol miktarı mol bazında harcanan sudan daha fazladır. Böylece kondensasyon tepkimesinin, alkolün uzaklaşması ile mümkün olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Tablo 3.6'da kondensasyon tepkimelerinde oluşan alkol miktarları gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Kondensasyon Tepkimesinde Oluşan Alkolün Miktarları

Bileşik	Alkol Miktarı (mol/mol Ti)
Ti(OEt) ₄	1.28
Ti(OEt) _{3,2} (2-MBA) _{0,8}	0.87
Ti(OEt) _{3,2} (3-MBA) _{0,8}	0.42

Kondensasyon tepkimesinde ayrılan alkol miktarı, hidroliz sonucu oluşan alkolünkinden daha düşüktür. Bunun sebebi muhtemelen hidrolizden önce metale bağlanan alkoksitin miktarının, hidroliz ürünü miktarından büyük olmasıdır. Hidrolizde ayrılan alkol metaldeki hidroksit grubu ile hidrojen bağının oluşturarak kondensasyonu zorlaştırır. Hidrolizde artan suyun miktarı, alkoksit zincirinin uzunluğu ile artar, alkoksitin dallanmışlığı artınca azalır. Bileşiklerin hidroliz-kondensasyon tepkimeleri aşağıda gösterilen mekanizmadadır.



Hidroliz-kondensasyon ürünlerinin oluşumundan sonra oda sıcaklığında, ürünlerin termal sabitleri, Termogravimetri (TG) ile belirlenmiştir. Ürünlerdeki organik grupların termal bozunmasından dolayı, genel olarak yükselen sıcaklıklarda ürünlerde büyük kütle azalması gözlenir. Bu termal bozunma, metal oksitlerin oluşumu ile sonlanır. Elde edilen hidroliz-kondensasyon ürünlerinin termal ve elementel analiz verileri Tablo 3.7. de verilmiştir.

Tablo 3.7. Hidroliz-kondensasyon ürünlerinin termal ve elementel analiz verileri

TG		Elementel Analiz			
		Hesaplanan (%)		Bulunan (%)	
Bileşik	Kütle Azalması (%)	TiO ₂	Ti	TiO ₂	Ti
Ti(Oet) _{1.42} (OH) _{0.02} (O) _{1.28}	24.00	76.00	45.56	71.90	42.30
Ti(Oet) _{1.05} (2-MBA) _{0.8} (OH) _{0.41} (O) _{0.87}	37.70	62.30	37.35	62.48	38.10
Ti(Oet) _{1.48} (3-MBA) _{0.8} (OH) _{0.88} (O) _{0.42}	42.50	57.50	34.47	57.42	34.23

Adsorbanların Hazırlanması

Hidroliz kondensasyon ürünlerinden adsorbanlar aşağıdaki yolla hazırlanır: Ürünler 100°C de vakumda kurutulur ve sonra öğütücüde ince toz haline getirilir. Daha sonra 175-200 mesh büyüklüğünde eleklerden geçirilerek elde edilen tozlar, 60 dk süre ile kül fırınında 150 °C de bekletilir.

Adsorban olarak kullanılmak üzere, nasıl sentezlendiği ve hazırlandığı yukarıda ayrıntısıyla açıklanan bu maddelerin kimyasal adları, adsorpsiyon deney sonuçlarının yazılımı sırasında kolaylık olması açısından aşağıdaki gibi kısaltılmıştır:

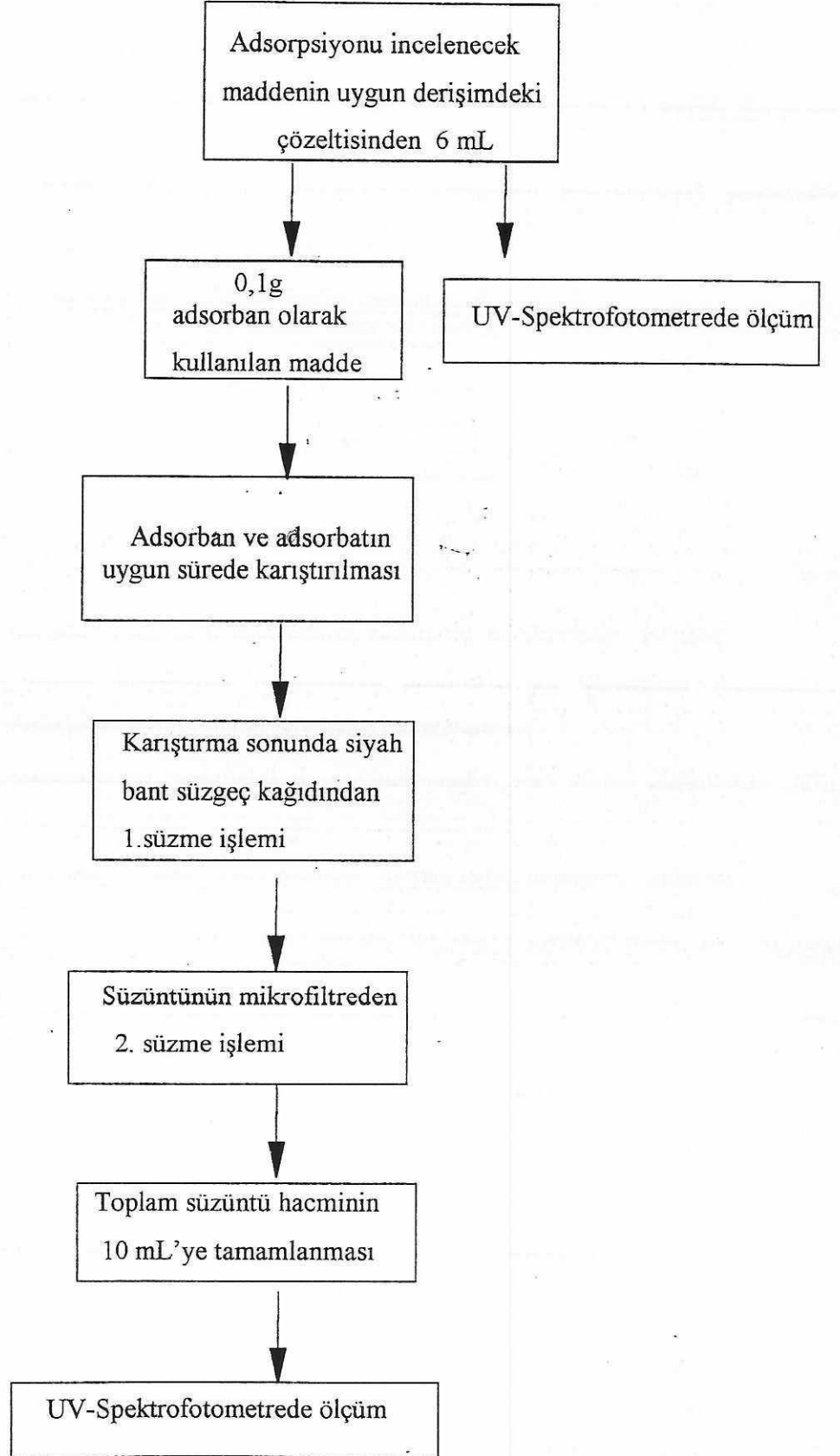
Titan(IV)etoksit-2-metilbütanoat : Ti-2MBA

Titan(IV)etoksit-3-metilbütanoat : Tİ-3MBA

Titan(IV)etoksit : Ti(EtO)₄

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Gerçekleşen adsorpsiyonun kantitasyonu için adsorban tozuun kütlesinin kullanılan adsorbat derişimi de göz önünde bulundurularak uygun bir aralıkta seçilmesi gerekir. Ön denemeler, uygun değerin 0,1g olduğunu göstermiş ve böylece bu değer adsorpsiyon deneylerinin tümünde adsorban miktarı olarak kullanılmıştır. Adsorbat çözeltilerinin iyonik şiddetinin aynı olması amacıyla çözeltiler 0,1 M NaNO_3 içerecek şekilde hazırlanmıştır. Çalışılan adsorban, belirlenmiş olan derişim ve koşullarda hazırlanan 6 mL adsorbat çözeltisi ile gereken sürede karıştırılarak muamele edilmiştir. Adsorpsiyon temas süresi sonunda, adsorplanan organik madde miktarını doğru bir şekilde belirlemek için adsorban ve adsorbat birbirinden süzme işlemiyle ayrılmıştır. Süzme işlemi önce siyah bant süzgeç kağıdından ardından da mikrofiltreden geçirilerek yapılmıştır. Adsorpsiyon ile ilgili hesaplamalarda, çözelti derişimi yanında adsorplanan miktar da istendiğinden, süzme işlemi sırasında kullanılan cam malzeme ve filtreler yıkanmıştır. Yıkama sırasında kullanılan suyun hacminin, her seferinde farklı olabileceği dikkate alınarak bütün süzüntüler saf suyla 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu işlemin ardından ele geçen süzüntünün derişimini belirlemek üzere UV-Spektrofotometresinde ölçüm basamağı başlamıştır. Bu amaçla adsorpsiyon özellikleri incelenecek olan adsorplanan organik maddenin çeşitli derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin, geniş bir dalga boyu aralığında soğurum taraması yapılmış ve her bir adsorplanan organik maddenin, maksimum soğurum verdiği dalga boyu belirlenmiştir. Daha sonra amaçlanan adsorpsiyon deneyinin içeriğine uygun olarak hazırlanmış adsorbat çözeltisinin maksimum dalga boyundaki soğurumu belirlenmiştir. Bu işlemler Şekil 3.1 de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon deneylerine ait işlem şeması

Adsorban tozla muamele edilmiş adsorbatın süzöldükten sonra ele geçen çözeltisi her seferinde 10 ml'ye tamamlandığı için süzöntünün absorbanı seyrelme nedeni ile beklenenden 6/10 oranında daha küçük çıkar. Bundan dolayı seyrelme hatasını gidermek amacıyla süzöntünün soğurumu 10/6 ile çarpılmıştır. Adsorpsiyon işleminin ardından elde edilen süzöntünün soğurumu doğrultularak maddenin adsorplanan derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$C_{\delta} = \frac{[(10/6) \times A_{\delta}] \times C_{st}}{A_{st}}$$

C_{st}: Çalışılan koşullarda hazırlanmış adsorbata ait çözeltinin derişimi

A_{st}: Çalışılan koşullarda hazırlanmış adsorbata ait çözeltinin maksimum absorban verdiği dalga boyundaki absorbanı

A_đ: Adsorban ile adsorbatın muamelesi sonucu elde edilen süzöntünün aynı dalga boyundaki soğurumu

C_đ: Adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan maddenin derişimi

Buradan adsorbatın adsorplanmış derişimi;

C_A: Adsorplanmış adsorbatın derişimi

C: Adsorbatın adsorpsiyon öncesindeki derişimi olmak üzere

$$C_A = C - C_{\delta}$$

bağıntısından bulunur.

Ön Denemeler

Adsorpsiyon deneylerinde hangi adsorbat kullanılarak adsorpsiyon deneyi yapılacaksa, adsorpsiyonunun olup olmadığını tespit etmek için o maddenin ait biri oldukça küçük diğeri yeterince büyük iki farklı derişimde sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı derişimlerdeki organik maddelerin soğurumları UV-

Spektrofotometreden okunmuştur. Adsorpsiyonun dengeye geldiği süreyi belirlemek için, düşük ve yüksek derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinden 6'şar mL alınarak adsorban ile üç farklı sürede (30 dk, 60 dk, 24 st) muamele ettirilmiş ve bu süreler sonunda elde edilen süzüntünün soğurumu, UV-Spektrofotometresinden okunmuştur. Böylece elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı süre, 60 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon üzerine derişim dışındaki parametrelerin etkisi incelenirken, kullanılan adsorbat derişimi için iki sınır derişimdeki çözeltiden, düşük derişimde olanın adsorpsiyon sonucu yüksekse ise daha yüksek derişimin; yüksek derişimde olanın adsorpsiyon sonucu düşük ise ise daha düşük derişimin uygun olacağı belirlenmiştir. Buna göre; anilin ve p-klorfenol için 100 ppm, fenol için ise 15 ppm uygun derişim olarak belirlenmiştir.

Böylece ilgilenilen sistem için, adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği, kabaca hangi derişim aralığının uygun olacağı ve adsorbat-adsorban sisteminin, dengeye ulaştığı süre bu şekilde belirlenmiş olup, ön denemeler bu çerçevede incelenen tüm adsorban ve adsorbatlar için yapılmış ve adsorpsiyon deneyleri bu sonuçlara göre yönlendirilmiştir.

Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Adsorpsiyon özellikleri incelenirken tüm parametreler her bir adsorban ve adsorbat için çalışılmış ve deneysel işlemler, adsorpsiyon deneylerinin temelini oluşturan işlem şemasına göre yapılmıştır.

Uygun sürenin belirlenmesi

Ön denemeler sonunda belirlenen derişimde olmak üzere, adsorbatın sulu çözeltisi hazırlanır. Adsorbatın kullanılan derişimdeki soğurumu, daha önceden belirlenen maksimum dalgaboyunda okunur. Daha sonra çözelti ile adsorban aynı koşullar sağlanmak üzere (adsorban madenin kütlesi, adsorbatın türü, derişimi ve alınan hacmi aynı olmak üzere) 2; 15; 30; 60 dk gibi sürelerde adsorpsiyonu incelenmiştir. Böylece adsorbatın adsorpsiyonunun maksimum olduğu süre tespit edilmiştir. Kullanılan tüm adsorban ve adsorbat sistemleri için zamana karşı Bölüm 3.4 deki adsorpsiyon deneylerinin işlem şemasında (Şekil 3.1) belirtildiği gibi bulunan adsorbatın adsorplanmış derişimi, grafiğe geçirildiğinde logaritmik eğri bir

plato ile sonlanır. Platonun elde edildiği minimum süre uygun süre olarak belirlenmiştir. Bu süreler diğer değişkenler incelenirken adsorpsiyon süresi olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin etkisi

Çalışılan adsorban-adsorbat sistemi için uygun süre belirlendikten sonra; adsorbatın 5; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 100 ppm'lik çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler, adsorpsiyonu diğer parametreler sabit kalmak üzere belirlenen uygun sürede, adsorban ile sabit hızda karıştırılarak işlem şemasına göre çalışılmıştır.

Adsorbatın adsorpsiyonu ile ilgili ön denemelerden, derişim aralığı kabaca belirlenmiştir. Buna göre ön denemelerdeki düşük derişimde adsorpsiyonu çok fazla olan adsorbatlar için, derişim alt sınırı daha büyük seçilerek üst sınır da buna bağlı olarak daha büyük alınmıştır. Örneğin, anilin adsorpsiyonuna ait deneylerde 250, 500 ppm derişimler de çalışıldığı halde diğer maddeler 100 ppm'e kadar çalışılmıştır. Adsorban ile muamele edilmemiş farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinin soğurumları, ve adsorban ile muamele edilmiş farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinin soğurumları UV-spektrofotometreden okunmuştur. Bu veriler yardımıyla derişime karşı adsorplanmış adsorbatın miktarı ve adsorbatın adsorplanma yüzdesi hesaplanmış ve derişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi

Adsorbatın, adsorban üzerindeki adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelenirken her bir adsorbatın ön denemelerinden belirlenen derişiminde hazırlanan çözeltileri; belirlenen uygun sürede ve istenilen sabit sıcaklıkta adsorban ile temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi aynı koşullarda; derişim, adsorpsiyon süresi, adsorban ve adsorbat türü aynı olmak üzere iki farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Seçilen sıcaklık değerleri 25 ve 50 °C'dir. Sıcaklık etkisi incelenirken adsorpsiyon deneyleri, özel olarak yaptırılmış çift cidarlı bir cam kap içerisinde yapılmıştır ve bu kabın dış cidarından termostatik su banyosunda ayarlanan sıcaklıkta su, adsorpsiyon deneyi sırasında sürekli geçerek adsorpsiyon ortamının sabit sıcaklıkta kalmasını sağlar.

Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Tüm adsorban-adsorbat sistemleri için adsorpsiyona etki eden parametreler incelenirken pH etkisi de çalışılmıştır. Bu amaçla çözeltiler hazırlanmadan önce, kullanılan adsorbatların kimyasal özellikleri dikkate alınmıştır. Adsorbatlar için çalışılacak pH aralıkları kimyasal özelliklerine bağlı olarak belirlenmiştir. Örneğin, anilin bazik karakterde özellik gösterdiği için pH etkisi bazik bölgede çalışılmış ve pH değerleri 7, 8, 9 olarak belirlenmiştir. Fenol ve türevi olan p-klorfenol ise asidik karakterde olduğu için pH etkisi asidik bölgede çalışılmış ve pH değerleri 3, 5, 7 olarak belirlenmiştir.

Ön denemeler sonucu belirlenen uygun derişimdeki adsorbat çözeltileri, pH ayarlaması yapılarak hazırlanmıştır. Daha sonra, sadece pH farklı ancak diğer özellikleri aynı olan çözeltiler hazırlanmış ve adsorban ile uygun sürede temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda adsorplanan adsorbatın derişiminin pH ile değişimi incelenmiştir.

Adsorpsiyon İzotermi

Çeşitli adsorbat-adsorban sistemleri için adsorpsiyona etki eden parametreler çalışılmış ve bu sistemlere ait adsorpsiyon izotermi aşağıdaki denklemlere göre çizilmiştir.

Bu çalışmada deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıdaki türetilen denklemlerden, daha çok çözeltiden adsorpsiyon için kullanılanlar seçilmiştir. Her bir adsorpsiyon sistemi için deneysel veriler yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermi, bu adsorpsiyon denklemlerine uyumları incelenmiştir. Adsorbat ve adsorbanların özelliklerine göre bir adsorpsiyon sistemi için bu eşitliklerden biri yada birkaçı uygun olabilmektedir.

Langmuir Denklemi

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{K \cdot n_m} + \frac{C}{n_m}$$

denklemine göre;

C : Denge derişimi yani adsorpsiyon sonrasında adsorplanmadan kalan derişim

n : Birim kütledeki adsorbanda, adsorplanmış adsorbat miktarı

K : Adsorpsiyon denge sabiti

n_m : Tek tabaka kapasitesi (birim kütledeki adsorban için)

Buna göre elde edilen adsorpsiyon verilerinden C ve n verileri düzenlenerek C'ye karşı C/n grafiğe geçirilir. Langmuir denklemine uyan bir adsorpsiyon söz konusu ise elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırayla $1/n_m$ ve $1/K \cdot n_m$ niceliklerinin değerleri incelenerek tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitlik yardımıyla, sistemin fiziksel adsorpsiyon, tek tabakalı adsorpsiyon olup olmadığı gibi bilgiler aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu veriler kullanılarak çizilen grafikten doğru elde edilemiyorsa, bu sistemin izoterme uygun olmadığı sonucuna varılır.

Freundlich Denklemi

Burada n, birim kütledeki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı, C adsorplanan adsorbatın denge derişimi, a ve b ampirik sabitlerdir.

$$\log n = \log a + b \log C$$

Adsorpsiyon deney verileri yardımıyla, $\log C$ 'ye karşı $\log n$ grafiğe geçirildiğinde eğim b, kayma ise $\log a$ değerini bunun yardımıyla da a sabiti bulunur. a, Freundlich denkleminin sabitidir ve adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini, b ise adsorpsiyonun derişime bağlılığını göstermektedir.

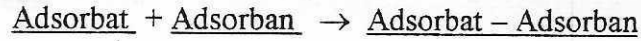
Eğer, bu verilerle grafikten doğru elde edilemiyorsa, sisteminin adsorpsiyonu için bu eşitliğin uygun olmadığı sonucuna varılır.

3.5. Adsorpsiyon Sistemine Ait Termodinamik İncelemeler

3.5.1. İzotermik koşullarda yapılan adsorpsiyon deneyleri

İzotermik koşullarda adsorpsiyonu incelemek için adsorpsiyon üzerine, sıcaklığın etkisinin incelendiği deneysel düzenek kullanılmıştır. Bu deneylerde iki farklı sıcaklıkta her bir adsorbat-adsorban sisteminin adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon sonrasında süzüntüde kalan adsorbat derişimi ve adsorplanan adsorbat derişimi kullanılarak termodinamik büyüklükler belirlenmiştir.

Bu termodinamik büyüklükler ΔG^0 , ΔH^0 , ve ΔS^0 dir. Bu büyüklüklerin hesaplanması için kullanılan formüller ve hesaplama şekilleri aşağıda gösterilmiştir.



t= 0	a_0	0
t dengede	a_0-a_1	a_1

a_0 : Adsorbatın başlangıç derişimi

a_1 : Adsorbatın adsorplanan derişimi

Adsorpsiyon denge sabiti,

$$K = \frac{\text{Adsorplanan adsorbatın derişimi}}{\text{Adsorplanmadan kalan adsorbatın derişimi}}$$

Adsorpsiyonun incelendiği her bir sıcaklık için K değerleri belirlenerek

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

formülünden iki farklı sıcaklık için iki ΔG^0 değerleri hesaplanır. Bu sıcaklıklara ait denge sabitleri yardımıyla van't Hoff eşitliği kullanılıp bu sıcaklık aralığında ΔH^0 'ın değişmediği kabul edilerek izosterik adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon

standart entalpisi (ΔH°) bulunur. İki farklı sıcaklık değeri için bulunan, K değerleri kullanılarak;

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

bağıntısından ΔH° hesaplanır. Bu kez her bir sıcaklık için ΔS°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

formülünde yerine konularak hesaplanır.

Hesaplama örneği;

Ti-2MBA-Fenol adsorpsiyon sistemi için;

298 K' deki Adsorplanan fenol derişimi = 5,3 ppm

Çözeltide kalan fenol derişimi = 9,7 ppm

323 K' deki Adsorplanan fenol derişimi = 1,2 ppm

Çözeltide kalan fenol derişimi = 13,8 ppm

298 K'deki $K_1 = (5,3/9,7) = 0,546$

323 K'deki $K_2 = (1,2/13,8) = 0,087$

Adsorpsiyon standart serbest entalpisi ,

$$\Delta G^\circ_{298} = - R \cdot T \cdot \ln K$$

$$= - 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 0,546 = +1499,3 \text{ j/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{323} = - 8,314 \cdot 323 \cdot \ln 0,087 = + 6558,7 \text{ j/mol}$$

Adsorpsiyon standart entalpisi,

van't Hoff eşitliği kullanılarak

$$\ln (0,087/0,546) = (\Delta H/8,314) \cdot (1/323-1/298)$$

$$\Delta H^\circ = -58741,6 \text{ J/mol}$$

Adsorpsiyon standart entropisi,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = [-58741,6 - (1499,3)]/298 = -202,15 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta S^{\circ}_{323} = [-58741,6 - (6558,7)]/323 = -212,17 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

3.5.2. Adyabatik koşullarda yapılan adsorpsiyon deneyleri

Kalorimetrik deneyler, laboratuvarımızda hazırlanmış polistirenle yalıtılmış bir düzenekte yapılmıştır. Bu kabın iç kısmına, hacmi yaklaşık 10 ml olan bir tüp sıkıştırılarak yerleştirilmiştir. Düzenegın üst kapağı da polistiren köpükten yapılmış olup, kapak üzerine sıcaklığın hassas ölçümünü sağlayan 0,001 duyarlılıkta bir Beckmann termometresinin ve adsorban tozun ilave edileceğı huninin yerleştirileceğı uygun çapta delikler açılmıştır. Kapak kapatıldıktan sonra adyabatik kap, dış kısmından kalın lastik bantlarla bağlanarak yalıtımın etkili olmasına özen gösterilmiştir.

Deney öncesinde, Beckmann termometresi deneyin başlangıç sıcaklığı olan 27°C'ye göre ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi ise, civa seviyesinin termometrenin alt kısmına getirilmesi ile yapılmıştır.

Kullanılan adsorbatın ön denemelerde belirlenen derişiminde hazırlanan sulu çözeltisi, adsorpsiyona sıcaklık etkisinin incelendiğı cam düzenekte istenen sıcaklığa getirilmiştir. Kalorimetre kabına bir kez bu sıcaklıktaki adsorbat çözeltisinden konularak ortamın istenen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra, kalorimetre kabı boşaltılmış ve hızlı bir şekilde yeniden sıcaklığı ayarlanmış çözelti konularak polistiren kapak kapatılmıştır. Beckmann termometresinde zamana karşı adsorbatın sıcaklıkları, dakikada bir kez olmak üzere okunmuştur. Üst üste üç kez aynı değer okunduğı zaman, ortam sıcaklığı sabit kabul edilmiştir. Beckmann termometresinde okunan sabit sıcaklık not edildikten sonra adsorban süratle ilave edilmiştir. Daha önceki deneylerde belirlenmiş olan uygun süre esas alınarak karıştırma yapılmış ve bu sürenin sonundaki sıcaklık okunarak, adsorpsiyon sırasındaki sıcaklık farkları belirlenmiştir.

Adsorpsiyon ısısı hesaplanmadan önce teorik olarak bulunan karışma entalpi değerlerinden yararlanılarak, adsorpsiyon sisteminin ve kalorimetrenin kap sabiti hesaplanmıştır.

q : Adsorpsiyon ısısı (ΔH°_{ads})

m: Adsorpsiyon sistemindeki adsorban ve adsorbatın toplam kütlesi

C_{kap}: Kalorimetre kabı sabiti

Δt : Adsorpsiyon işlemi sırasındaki sıcaklık farkı

olmak üzere adsorpsiyon ısısı

$$q = \Delta H^{\circ}_{ads} = C_{kap} \cdot \Delta t$$

bağıntısından hesaplanmıştır.

Hesaplama örneği:

Ti-2MBA- Fenol Adsorpsiyon sistemi için

Kalorimetre kap sabitinin hesaplanması:

Karışma entalpisı,

200 mol H₂O + 1 mol H₂SO₄ karışımı için $\Delta H_k = -75,80$ kJ

Adsorpsiyon sisteminde karışımı oluşturan bileşenlerin mol sayıları, yukarıda verilen oranların 1/500'ü kadar oranda kullanılmıştır. Buna göre, sisteme ait karışma entalpisı

Δt : 4,03 °C (Su ve H₂SO₄ karışımı için)

$\Delta H_k = -75,80 / 500 = 0,152$ kJ olarak bulunmuştur.

$C_{kap} = (\Delta H_k) / \Delta t$

$C_{kap} = (0,1516) / 4,03 = 0,0376$ kJ /°C = 37,6 J/°C

Deneyde kullanılan adsorbatın hacmi = 6 mL,

Adsorbat içeren çözeltinin hacmine karşılık gelen kütlesi = 6,089 g,

Deneyde kullanılan adsorbanın kütlesi = 0,100 g,

Fenolün başlangıç derişimi = 15 ppm,

Adsorplanan fenolün derişimi = 4,63 ppm,

$\Delta t = 0,75 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ti-2MBA- fenol adsorpsiyon sistemi için)

Buna göre, $m_{\text{ads. fenol}} = (0,0046 \cdot 6,089) / 1000 = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ g}$

$$n_{\text{ads. fenol}} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ g} / 94,11 = 2,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$q = 37,6 \cdot 0,75 = 28,2 \text{ J}$$

$$q = 28,2 / 2,98 \cdot 10^{-7} = 9,46 \cdot 10^7 \text{ J/mol}$$

olarak hesaplanır.

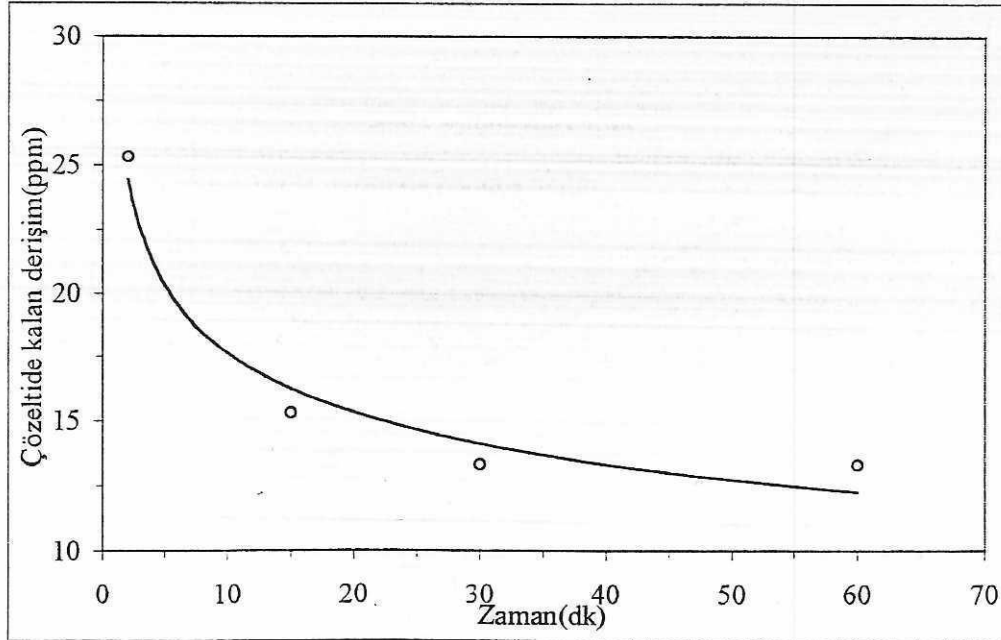
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ti-2MBA Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları

4.1.1. Anilin adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

Anilinin 100 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi, incelenen adsorban toz olan Ti-2MBA ile Bölüm 3.4 de anlatıldığı gibi muamele edilerek, uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. Anilin-Ti-2MBA adsorban sistemine ait deney sonuçları kullanılarak çizilen, zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişimi grafiğinden, uygun sürenin 30 dk olduğu görülmektedir. Grafiğe göre adsorbatın Ti-2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonu sonunda çözeltide adsorplanmadan kalan anilin derişimi, önce zamanla hızlı bir şekilde azalmakta daha sonra bu değişim sabit bir değere ulaşmaktadır. Yaklaşık olarak 15-20 dk sonunda, zaman artışının adsorpsiyona pek bir katkısının olmadığı gözlenmiş, buna rağmen adsorpsiyonun tamamen sabit kaldığı süre uygun süre olarak kullanılmıştır (Şekil 4.1.)

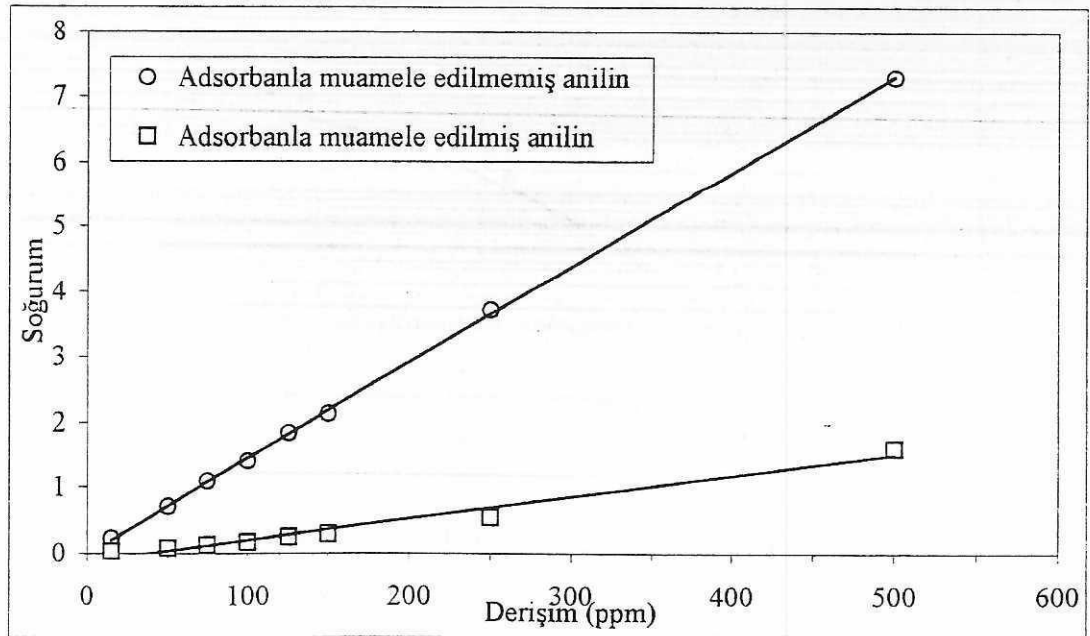


Şekil 4.1. Anilinin Ti-2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan anilin derişiminin zamanla değişimi

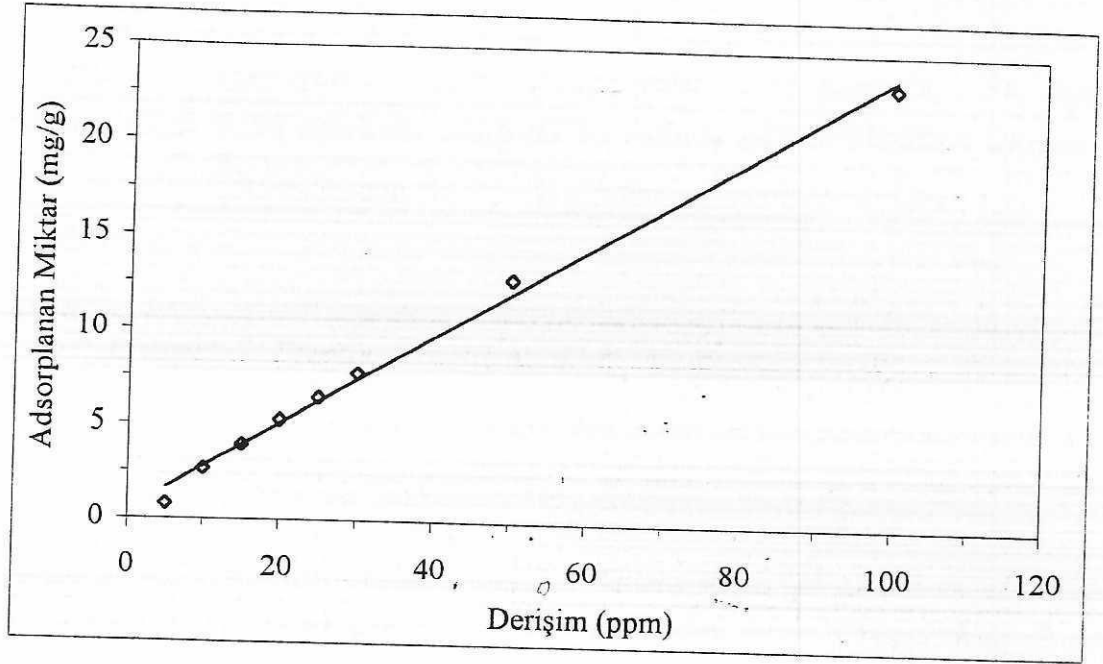
Adsorpsiyon Üzerine Anilin Derişiminin Etkisi

15 ile 500 ppm arasında çeşitli derişimlerde hazırlanan anilin sulu çözeltileri, 0,1 g Ti-2MBA ile uygun süre olan 30 dk süre ile muamele edilmiştir (Elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.2. de sunulmuştur). Deneylerde UV-spektrofotometresinde soğurumun okunamadığı derişimler için adsorplanma yüzdesi hesaplanırken, aletin okunabilirlik sınırı olan 0,001 soğuruma karşılık gelen anilin derişiminin çözeltide bulunabileceği dikkate alınarak adsorplanma yüzdesi bir alt sınır ile verilmiştir.

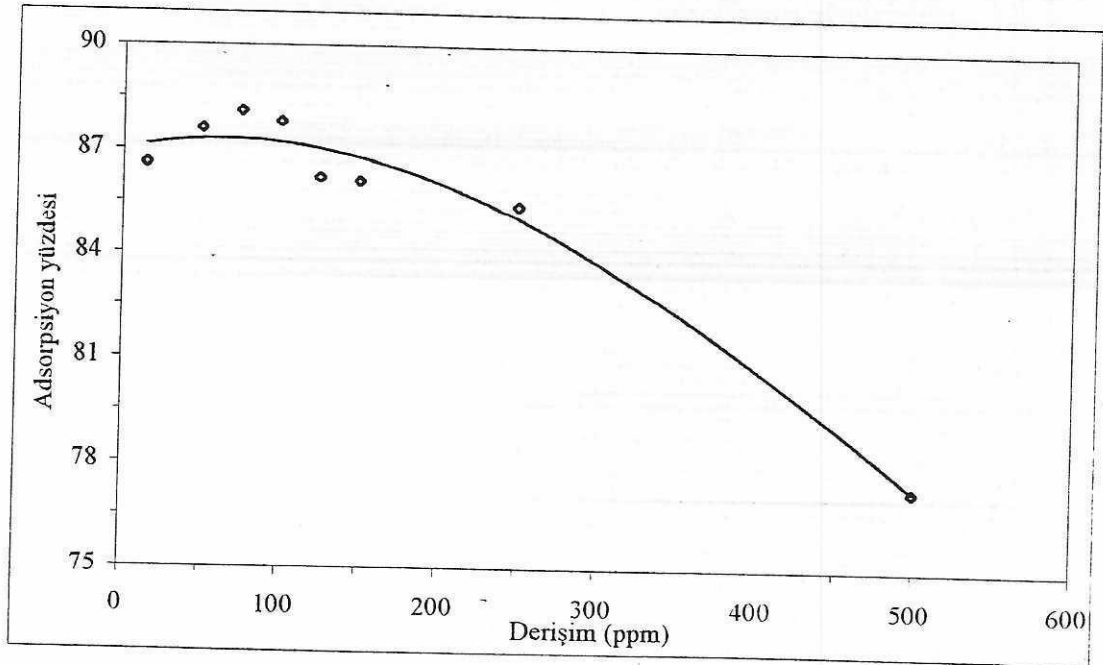
Ti-2MBA ile muamele edilmiş anilin soğurum artışı muamele edilmemiş anilin soğurum artışı kadar doğrusal olmaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, artan anilin derişimi ile adsorplanan anilin miktarı da artış göstermektedir (Şekil 4.2.). Artan anilin derişimi ile adsorplanan anilin derişimi de doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 4.3). Adsorpsiyon sitemlerine ait adsorpsiyon kapasitesini belirlemek üzere 200 ppm adsorbat 24 süre ile adsorban ile muamele edilerek bulunmuştur. Ti-2MBA-anilin sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 10,46 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Ti-2MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş anilin çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.3. Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağı olarak değişimi



Şekil 4.4. Anilin başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Anilinin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesine ait grafik, adsorpsiyonun 250 ppm derişime kadar % 85 civarında, 500 ppm derişimde dahi % 75 dolayında olduğunu, bu nedenle anilinin Ti-2MBA adsorban tozu üzerinde adsorpsiyonunun oldukça iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4).

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

100 ppm anilin ile 0,1g Ti-2MBA 30 dk süre ile karıştırılarak adsorpsiyonu 25 ve 50°C'deki adsorpsiyon miktarları izlenmiştir. Oda sıcaklığından 50°C' ye çıkılırken anilin adsorpsiyonunun, sıcaklıkla dikkate değer bir ölçüde değişmediği gözlenmektedir (Tablo 4.1 a-b)

Tablo 4.1 a. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı
1,394	0,170
1,335	0,160 (25°C)
1,335	0,140 (50°C)

Tablo 4.1 b. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	87,8	88,0	89,5

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

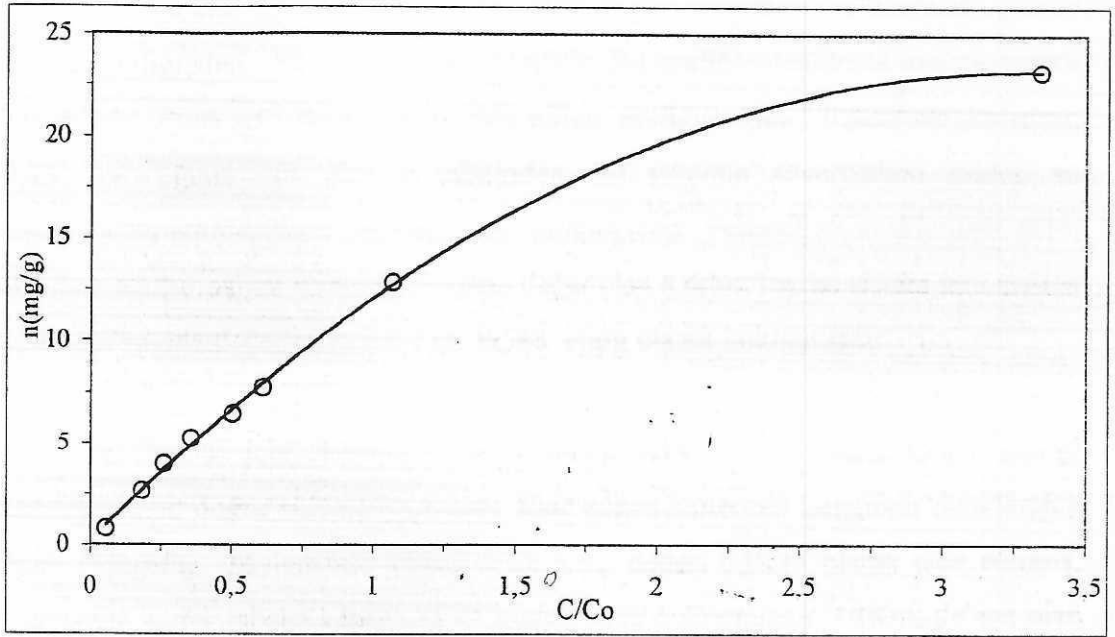
Anilin ve Ti-2MBA adsorban tozun adsorpsiyonunun pH etkisi incelenirken adsorbat derişimi 100 ppm, adsorpsiyon süresi 30 dk olarak alınmış ve pH'ı 7,8 ve 9 olan anilin çözeltileri kullanılmıştır. pH'ı 7 ve 9 arasındaki süzüntüde okunan soğurum değerleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Anilinin sulu çözeltilisinin adsorpsiyonunun pH >8 den sonra artmaya başladığı söylenebilir.

Tablo 4.2. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, pH'a bağlı olarak değişim verileri

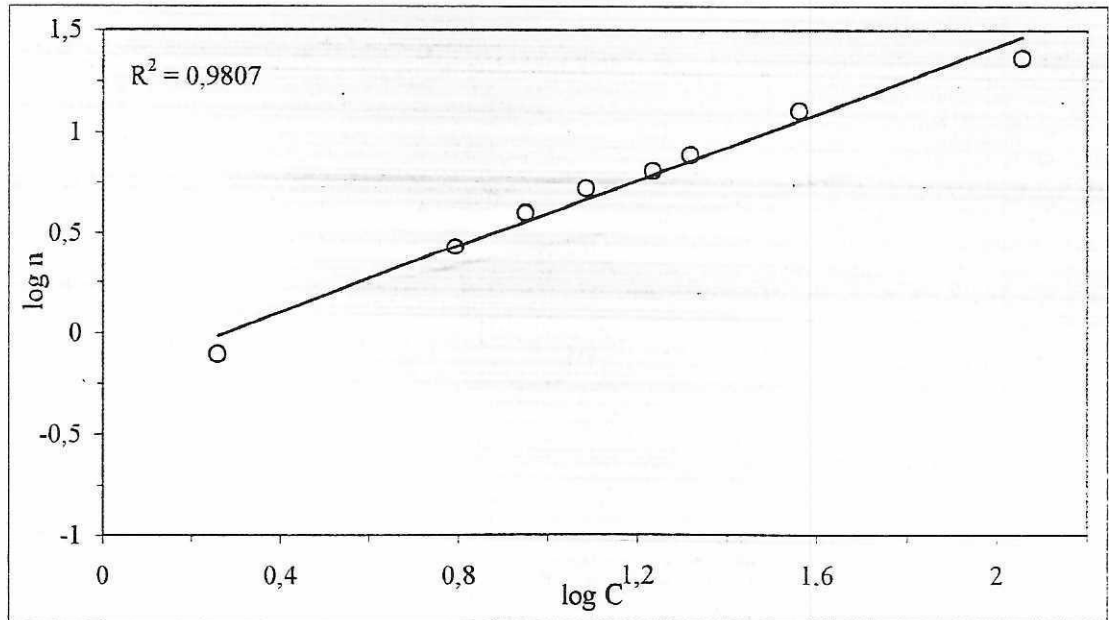
	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 7	1,448	0,696	51,9
pH = 8	1,459	0,750	48,6
pH = 9	1,456	0,560	61,5

Adsorpsiyon İzotermi

Deneyssel olarak elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi, C , denge derişimi, C^0 , doygun çözeltilinin derişimi (çözünürlüğü), n , birim adsorban üzerinde adsorplanan adsorbatın derişimi olmak üzere, C/C^0 a karşı n grafiğe geçirildiğinde ele geçen izotermilerin genel olarak 6 tipte incelendiği bilinmektedir. Adsorpsiyon verileri kullanılarak her bir sistemin ilgilenilen izotermi çizilerek yorumlanmıştır. Şekil 4.5. görüldüğü gibi Ti-2MBA-anilin sistemi için monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği düşünölmektedir. Gözenek yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığı zaman, gözenekler tümöyle dolduğu için adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır.



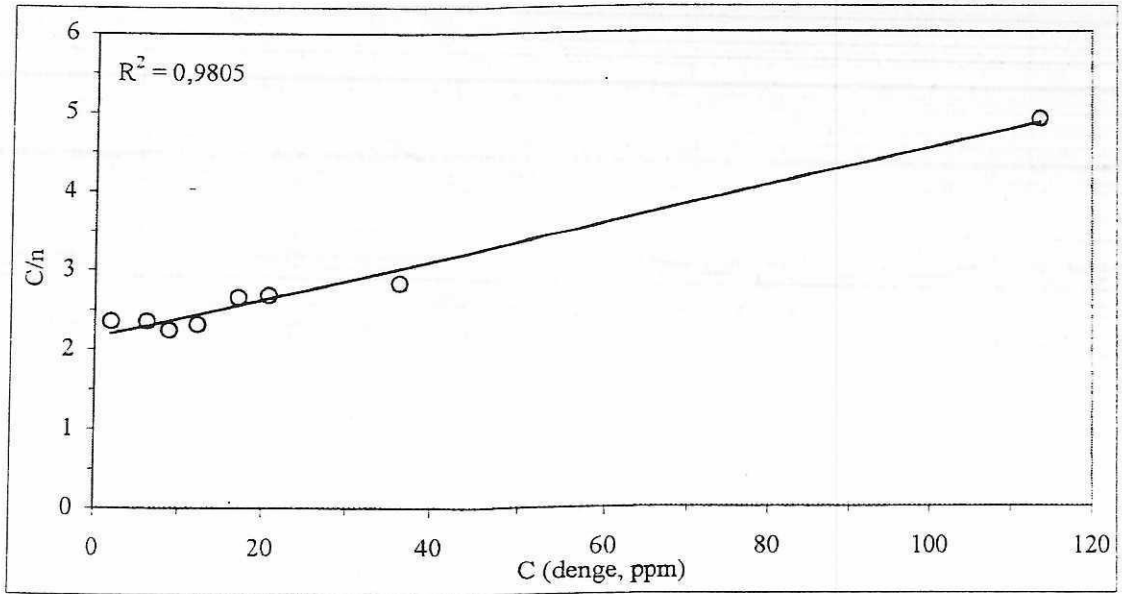
Şekil 4.5. Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6. Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich denklemine göre $\log C'$ 'ye karşı $\log n$ değerleri kullanılarak çizilen izoterm grafiğinden, bir doğru elde edilmiştir. Bu grafiğin denkleme uyumu yeterli derecededir. Buna göre Şekil 4.6. de elde edilen grafiğin eğimi; 0,8266 ve kayması; -0,23' tür. Eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonunun derişime bağılılığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izotermin kayma değerinden (-0,23); 0,588 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için, Langmuir denklemine göre, C' ye karşı C/n grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Elde edilen izotermin Langmuir denklemine uyum gösterdiği söylenebilir (Şekil 4.7). $1/n_m$ değeri 0,0238 olarak elde edilmiş, dolayısıyla n_m tek tabaka kapasitesi 42 mg/g olarak bulunmuştur. $1/(K \cdot n_m)$ 'e eşit olan grafiğin kayma değeri ise 2,15 ve bu değerden de sistemin adsorpsiyon denge sabiti (K); 0,011 olarak bulunmuştur.

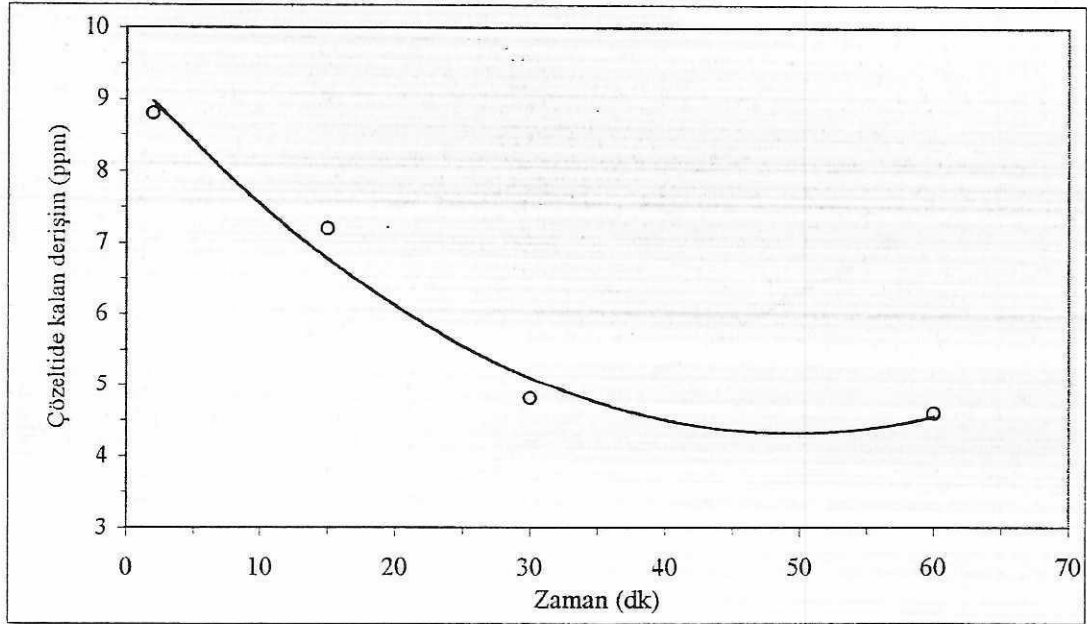


Şekil 4.7. Ti-2MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Langmuir denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi

4.1.2. Fenolün adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

Fenolün 15 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi incelenen adsorban toz olan Ti-2MBA ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. Fenolün-Ti-2MBA adsorban sistemine ait deney sonuçlarına göre çizilen, zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişim grafiğinden, uygun sürenin 30 dk olduğu görülmektedir. Grafiğe göre adsorbatın Ti-2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonu sonunda çözeltide adsorplanmadan kalan fenolün derişimi, önce zamanla azalan daha sonra sabit bir değere ulaşan bir eğri verecek şekilde olmaktadır (Şekil 4.8).



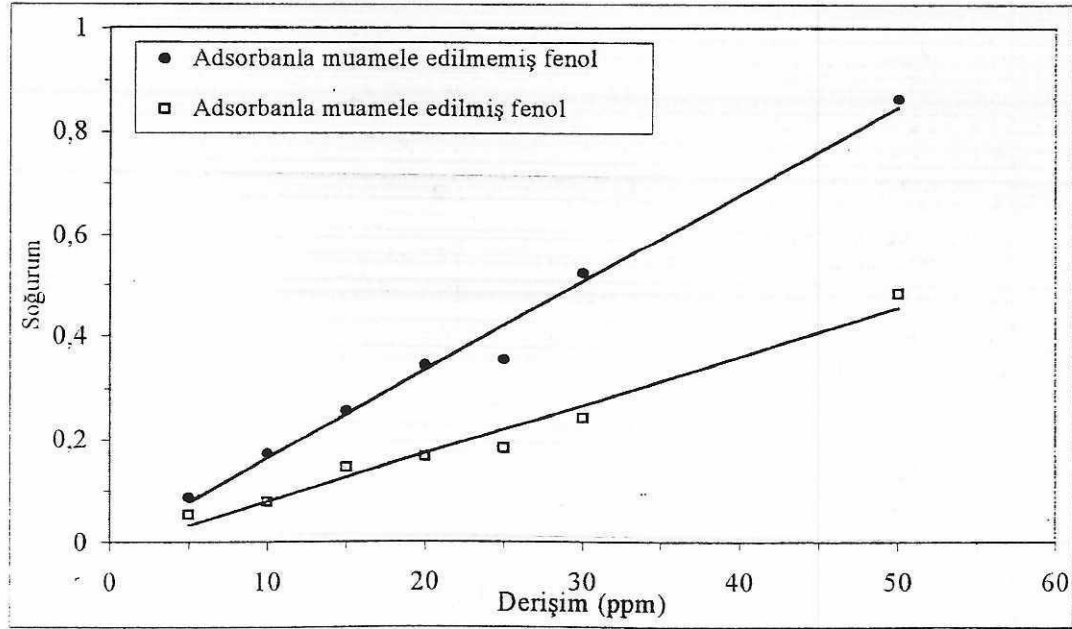
Şekil 4.8. Fenolün Ti-2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan fenol derişiminin zamanla değışimi

Adsorpsiyon Üzerine Fenol Derişiminin Etkisi

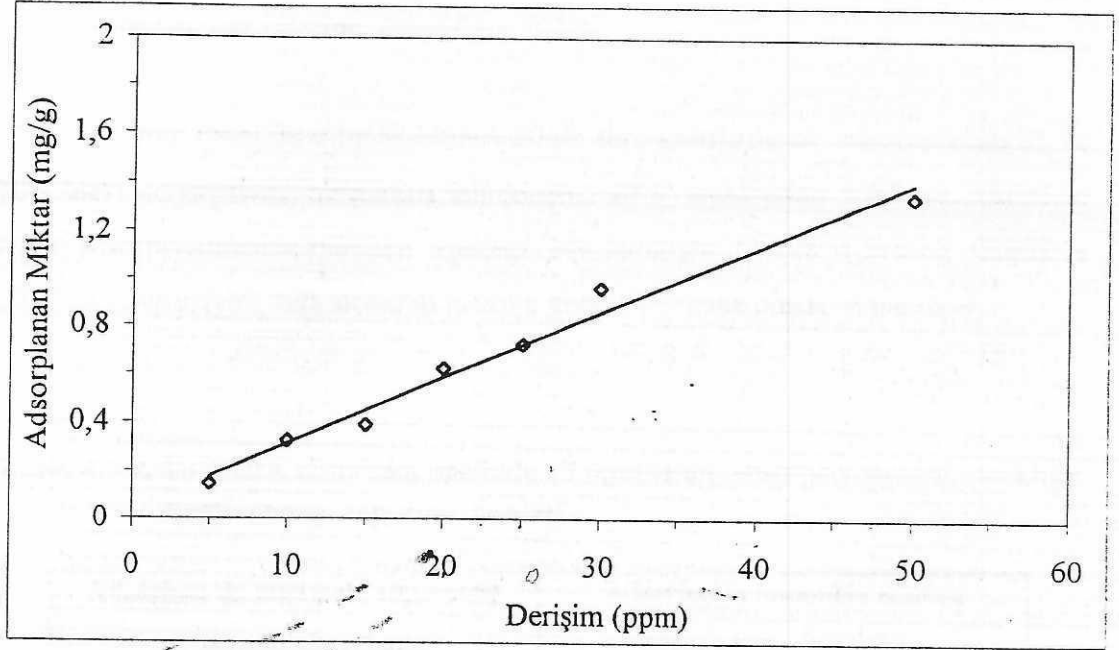
5 ile 50 ppm arasında çeşitli derişimlerde hazırlanan fenolün sulu çözeltileri, 0,1 g Ti-2MBA ile uygun süre olan 30 dk süre ile muamele edilmiştir (elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.4.de sunulmuştur).

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi Ti-2MBA ile muamele edilmiş fenolün soğurum artışı muamele edilmemiş fenolün soğurum artışı kadar doğrusal olmaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak artan fenol derişimi ile adsorplanan fenol miktarı da artış göstermektedir (Şekil 4.10).

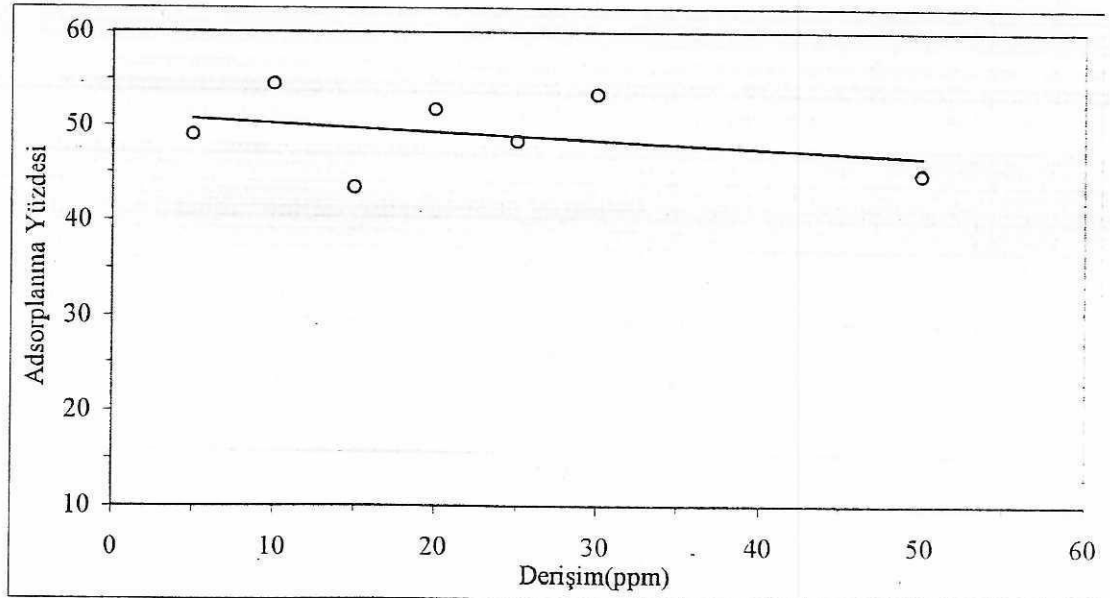
Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesine ait grafikte (Şekil 4.11), fenol adsorpsiyonunun incelenen tüm derişimler için yaklaşık %50 dolayında olduğunu göstermektedir. Ti-2MBA- fenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 6,26 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. Ti-2MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.10. Adsorplanan fenol miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.11. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan fenol derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

15 ppm fenol ile 0,1g Ti-2MBA 30 dk süre karıştırılarak adsorpsiyonu 25 ve 50°C'deki adsorpsiyon miktarları izlenmiştir. 20°C sıcaklıktan 50°C ye çıkılırken fenol adsorpsiyonunun oldukça azaldığı belirlenmiştir (Tablo 4.3 a-b). Özellikle 50°C de adsorpsiyon oda sıcaklığındakine göre %30 daha düşük olmaktadır.

Tablo 4.3 a. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 15 ppm fenol adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı
0,256	0,145
0,252	0,163(25 °C)
0,253	0,233 (50 °C)

Tablo 4.3 b. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 15 ppm Fenol adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	43,3	35,3	8,0

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

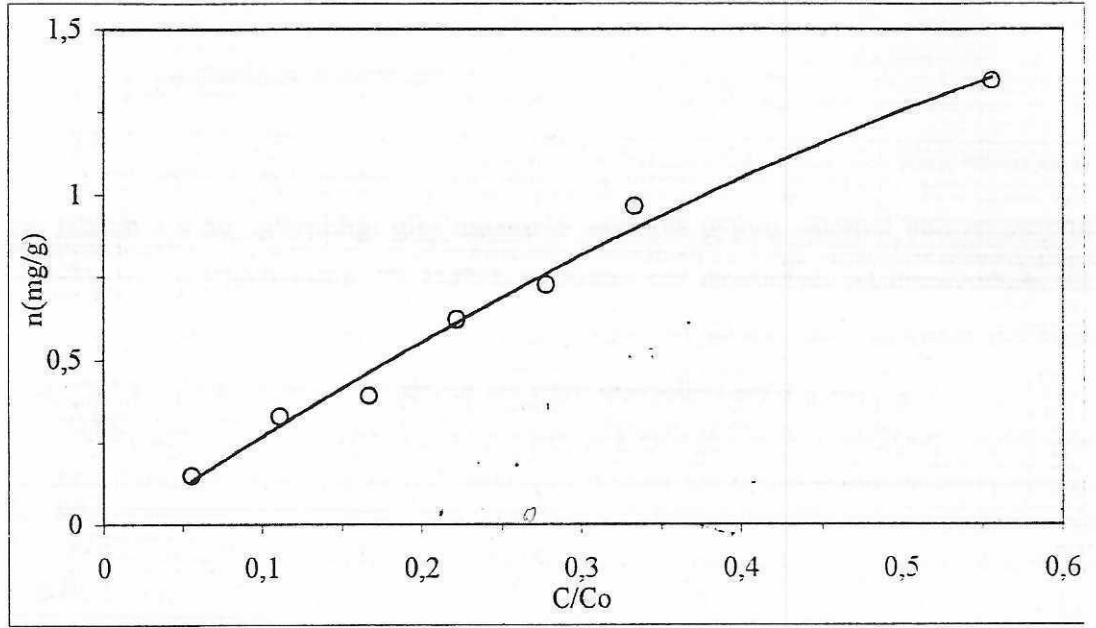
Fenol ve Ti-2MBA adsorban tozun adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken adsorbat derişimi 15 ppm, adsorpsiyon süresi 30 dk olarak alınmış ve pH'ı 3, 5 ve 7 olan fenol çözeltileri kullanılmıştır. Fenolün asidik çözeltilerinin adsorban toz olarak kullanılan Ti-2MBA ile muamelesiyle elde edilen süzütüsünün soğurumunun, adsorban ile muamele edilmemiş fenolün soğurumundan daha büyük çıkması, fenolün adsorban üzerinde yapısındaki bözulmeden neden olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle fenol adsorpsiyonunda pH etkisi incelenememiştir.

Adsorpsiyon İzotermi

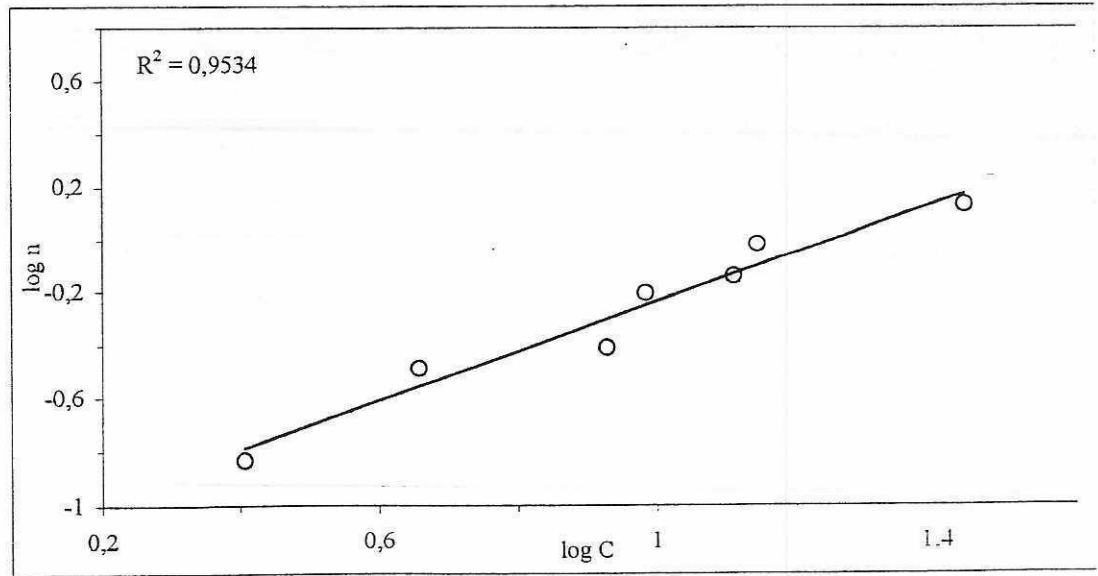
Ti-2MBA-fenol adsorpsiyon sistemin verilerinden, genel olarak C/C^0 'a karşı n grafiğe geçirildiğinde, Şekil 4.5'dekine benzer bir eğri elde edilmektedir (Şekil 4.12). Bu izoterm genel olarak yine Ti-2MBA-anilin sistemine benzer olarak monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği izotermelere uymaktadır. Gözenek yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığı zaman, gözenekler tümüyle dolduğu için adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır.

Ti-2MBA-fenol adsorpsiyon sisteminde $\log C$ 'ye karşı $\log n$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle Freundlich denklemi bir doğru vermektedir. Şekil 4.13 de elde edilen grafiğin eğimi, 1028 ve kayması; $-1,1687$ 'dir. Dolayısıyla, eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonunun derişime bağılılığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini (kapasitesini) veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterminin kayma değerinden $(-1,1687)$; $0,0678$ mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için elde edilen veriler Langmuir denklemine uyum göstermemiştir.



Şekil 4.12. Ti-2MBA-fenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi

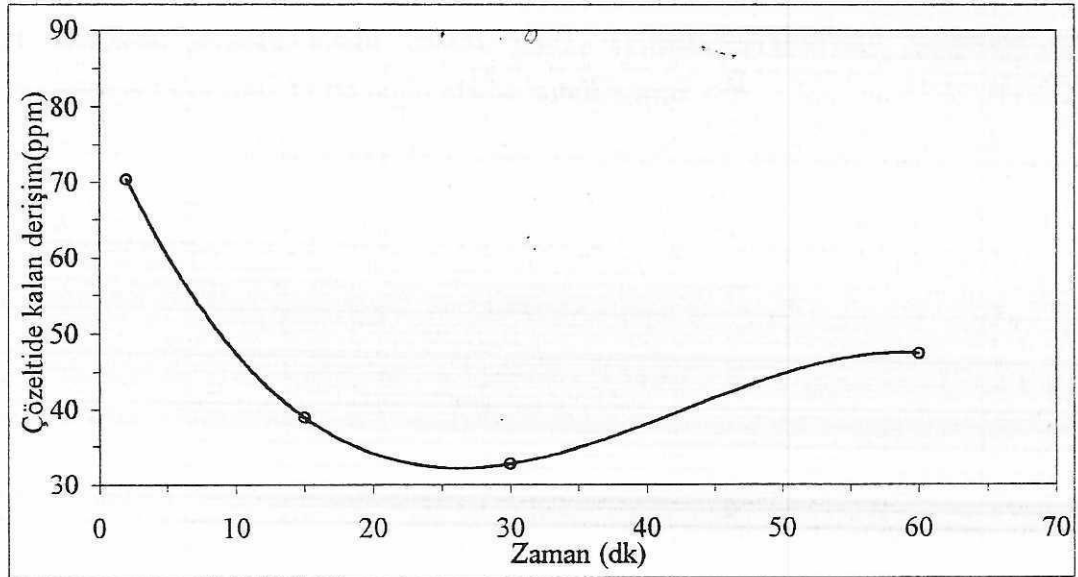


Şekil 4.13. Ti-2MBA-Fenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

4.1.3. p-Klorfenolün adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

100 ppm p-klorfenolün sulu çözeltisi incelenen adsorban toz olan Ti-2MBA ile Bölüm 3.4 de anlatıldığı gibi muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. p-Klorfenolün, Ti-2MBA adsorban toz üzerindeki adsorpsiyonuna ait deney sonuçları kullanılarak çizilen zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişimi grafiğinden, uygun sürenin 30 dk olduğu görülmektedir (Şekil 4.14).



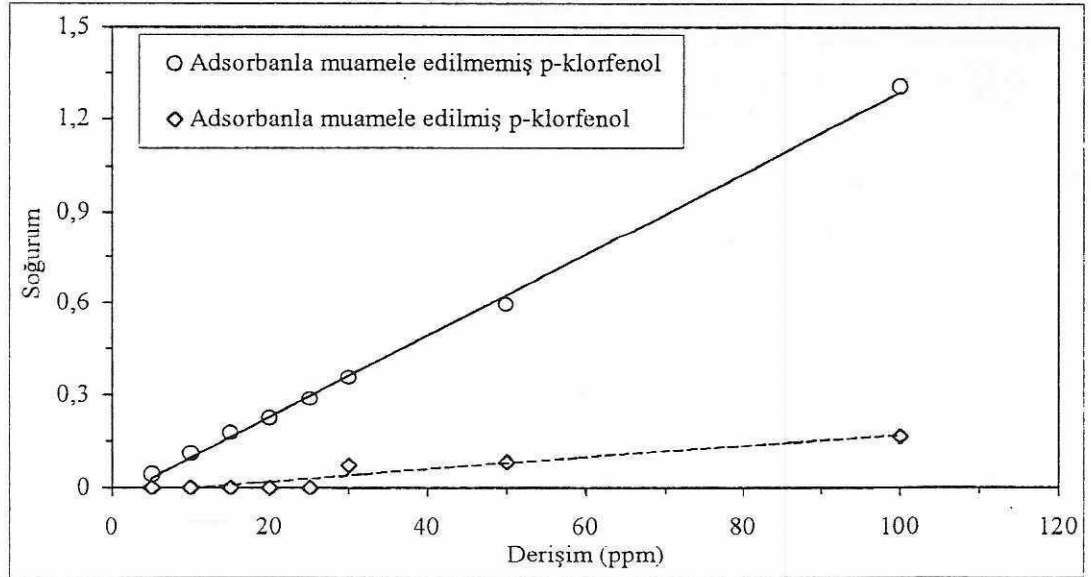
Şekil 4.14. p-Klorfenolün Ti-2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan p-klorfenolün derişiminin zamanla değişimi

Adsorpsiyon Üzerine p-klorfenol Derişiminin Etkisi

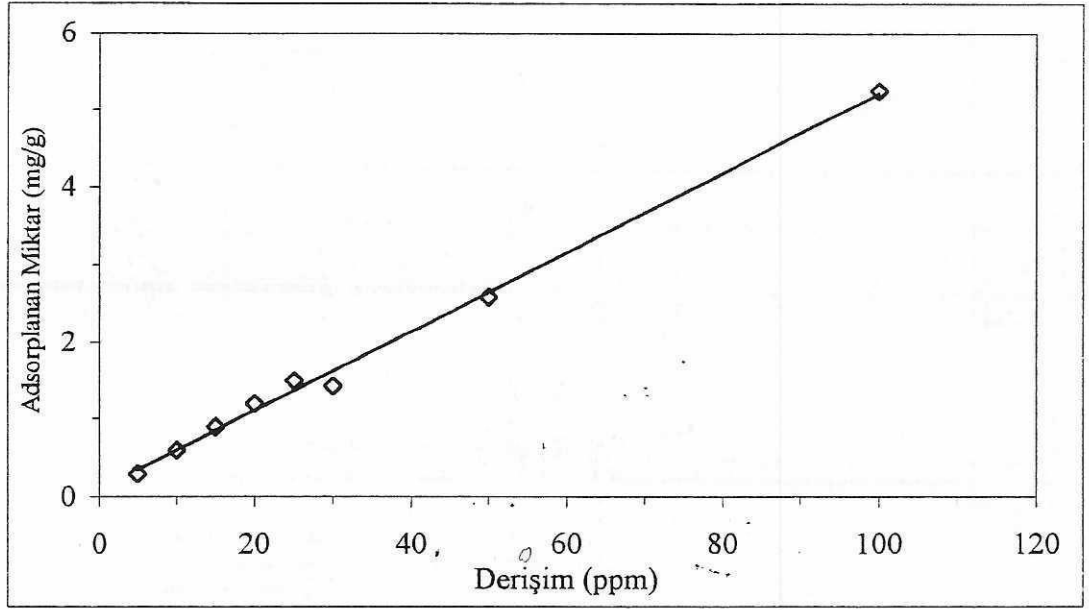
5 ile 100 ppm arasında hazırlanan p-klorfenolün sulu çözeltileri, 0,1 g Ti-2MBA ile uygun süre olan 30 dk süre ile muamele edilmiştir (elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.6'da sunulmuştur).

p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağlı olarak Ti-2MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenolün soğurum değişimi incelendiğinde, artan derişim ile soğurumun arttığı Şekil 4.15 de gözlenmektedir. Ancak Ti-2MBA ile muamele edilmiş p-klorfenolün soğurum artışı, muamele edilmemiş p-klorfenolün soğurum artışı kadar doğrusal olmamaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, artan derişim ile adsorplanan p-klorfenol miktarının da oldukça fazla olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.16).

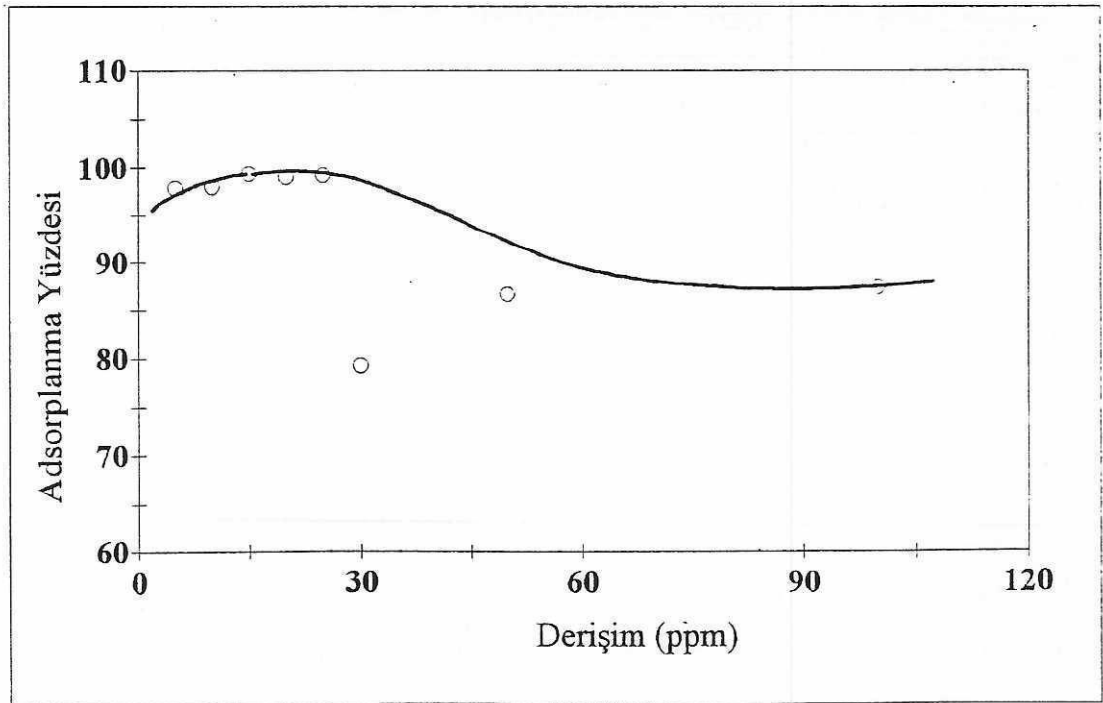
Adsorpsiyon, 25 ppm dahil %100'e yakındır ve 100 ppm derişimde dahi %90 civarındadır. Bu sonuçlar, p-klorfenolün Ti-2MBA üzerindeki adsorpsiyonunun çok iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 4.17). Ti-2MBA-p-klorfenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 11,04 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.15. Ti-2MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.16. Adsorplanan p-klorfenol miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.17. p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

100 ppm p-klorfenol ile 0,1g Ti-2MBA karıştırılarak uygun süre olan 30 dk'da adsorpsiyonu 25 ve 50°C'de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 a-b' de verilmiş ve p-klorfenolün bu sıcaklık aralığında adsorpsiyonunun sıcaklıkla önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir.

Tablo 4.4 a. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı
1,309	0,145
1,309	0,163 (25°C)
1,309	0,233 (50°C)

Tablo 4.4 b. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	88,9	87,5	82,2

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

p-Klorfenol ve Ti-2MBA adsorban tozun adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken adsorbat derişimi 100 ppm, adsorpsiyon süresi 30 dk olarak alınmış ve pH'ı 3, 5 ve 7 olan p-klorfenol çözeltileri kullanılmıştır. pH 3 ve 7 arasındaki süzöntüde okunan soğurum değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Buna göre pH'ın artmasıyla p-klorfenol adsorpsiyonunun yaklaşık olarak %40 azaldığı gözlenmektedir.

Tablo 4.5. Ti-2MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, pH'la değişimi

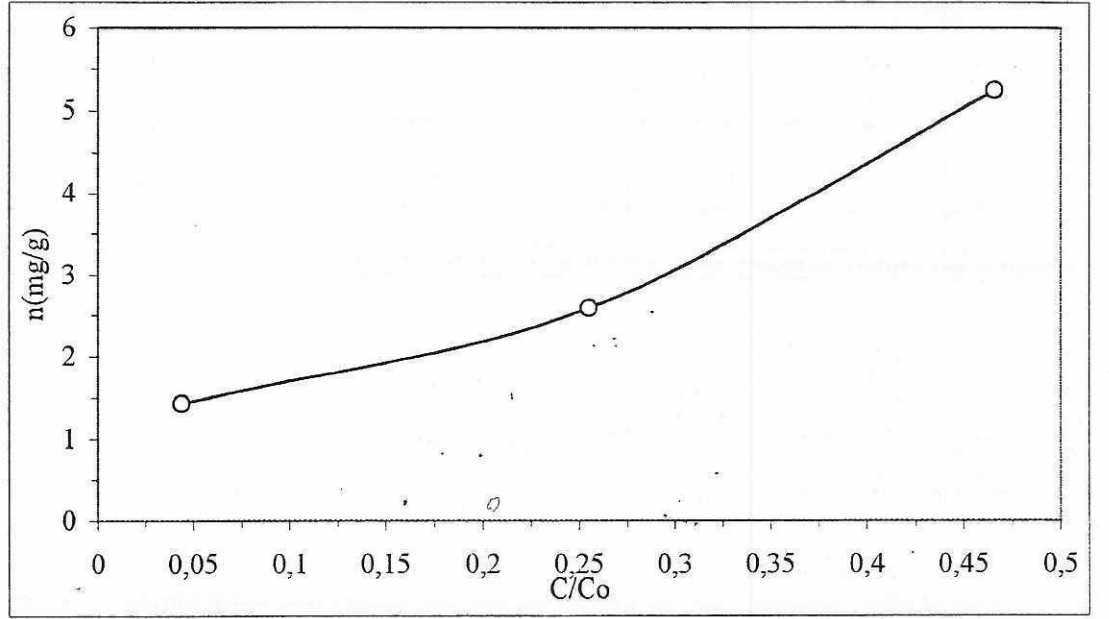
	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 3	1,365	0,525	61,5
pH = 5	1,354	0,600	55,7
pH = 7	1,311	0,856	34,7

Adsorpsiyon İzotermi

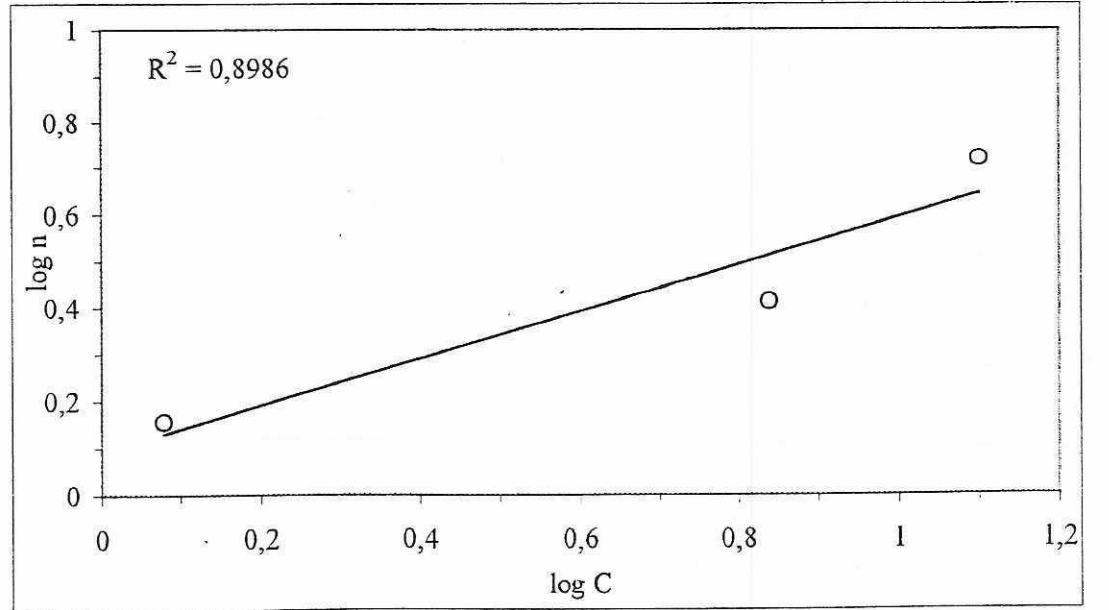
C/C^0 a karşı n grafiğe geçirildiğinde ele geçen genel izoterme göre (Şekil 4.18) Ti-2MBA-p-klorfenol sistemi için birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermine benzer özellik gösterdiği söylenebilir. Elde edilen eğrinin gidişinden, n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

Ti-2MBA-p-klorfenol adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich denklemine göre, $\log C$ 'ye karşı $\log n$ değerleri kullanılarak çizilen izoterm grafiğinden bir doğru elde edilmiştir. Sistemin denkleme yeterince uyum gösterdiği söylenebilir. Şekil 4.19'da elde edilen grafiğin eğimi 0,5056, ve kayması ise 0,0891'dir. Dolayısıyla eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonunun derişime bağlılığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterm grafiğinin kayma değerinden (0,0891); 1,227 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için elde edilen veriler Langmuir denklemine uyum göstermemiştir.



Şekil 4.18. Ti-2MBA-p-klorfenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi



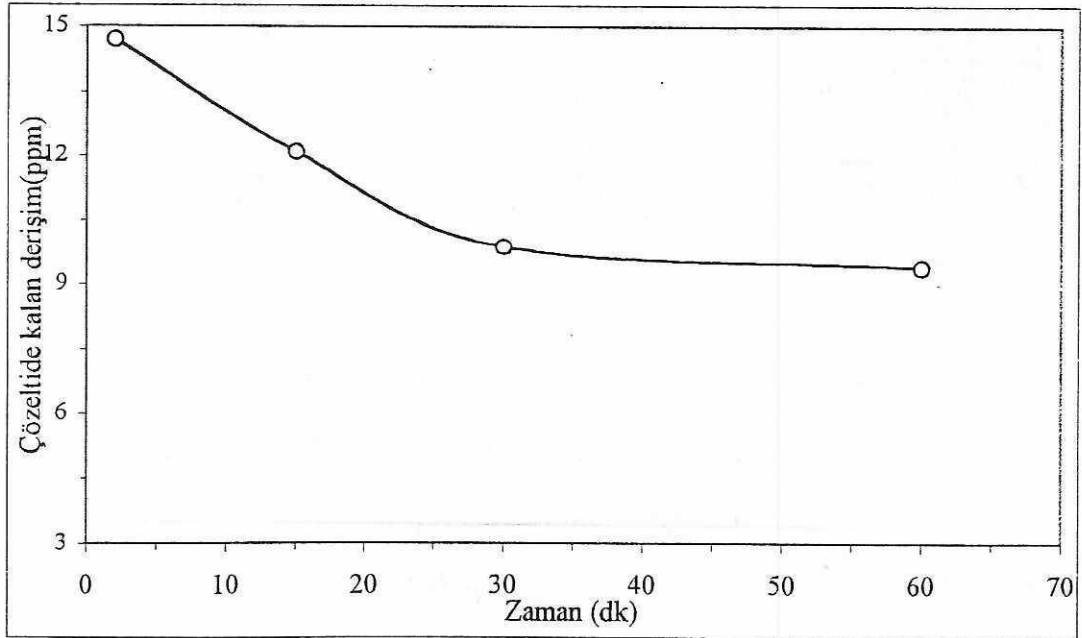
Şekil 4.19. Ti-2MBA- p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde çizilen adsorpsiyon izotermi

4.2. Ti-3MBA Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları

4.2.1. Anilin adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

Anilinin 100 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi incelenen adsorban toz olan Ti-2MBA ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. Anilin-Ti-3MBA adsorban sistemine ait deney sonuçları kullanılarak çizilen zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişimi grafiğinden, uygun sürenin 30 dk olduğu görülmektedir. Grafiğe göre adsorbatın Ti-3MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonu na sürenin etkisi incelendiğinde, çözeltide adsorplanmadan kalan anilin derişimi, zamanla azalan daha sonra sabit bir değere ulaşan bir eğri verecek şekilde olmaktadır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Anilinin Ti-3MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda adsorplanan derişimin zamanla değışimi

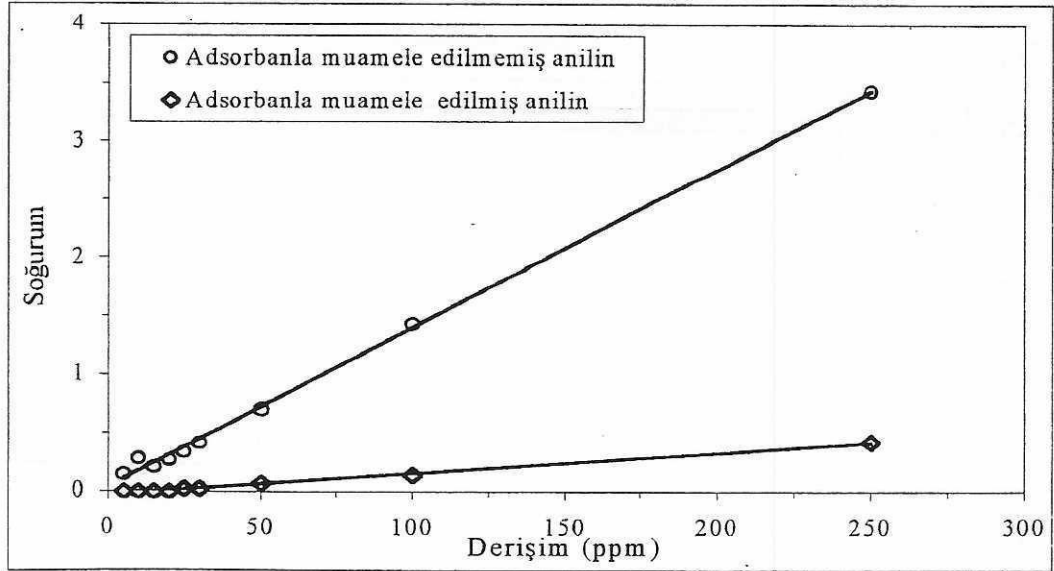
Adsorpsiyon Üzerine Anilin Derişiminin Etkisi

15 ile 500 ppm arasında çeşitli derişimlerde hazırlanan anilinin sulu çözeltileri, 0,1 g Ti-3MBA ile uygun süre olan 30 dk süre ile muamele edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.8'de sunulmuştur.

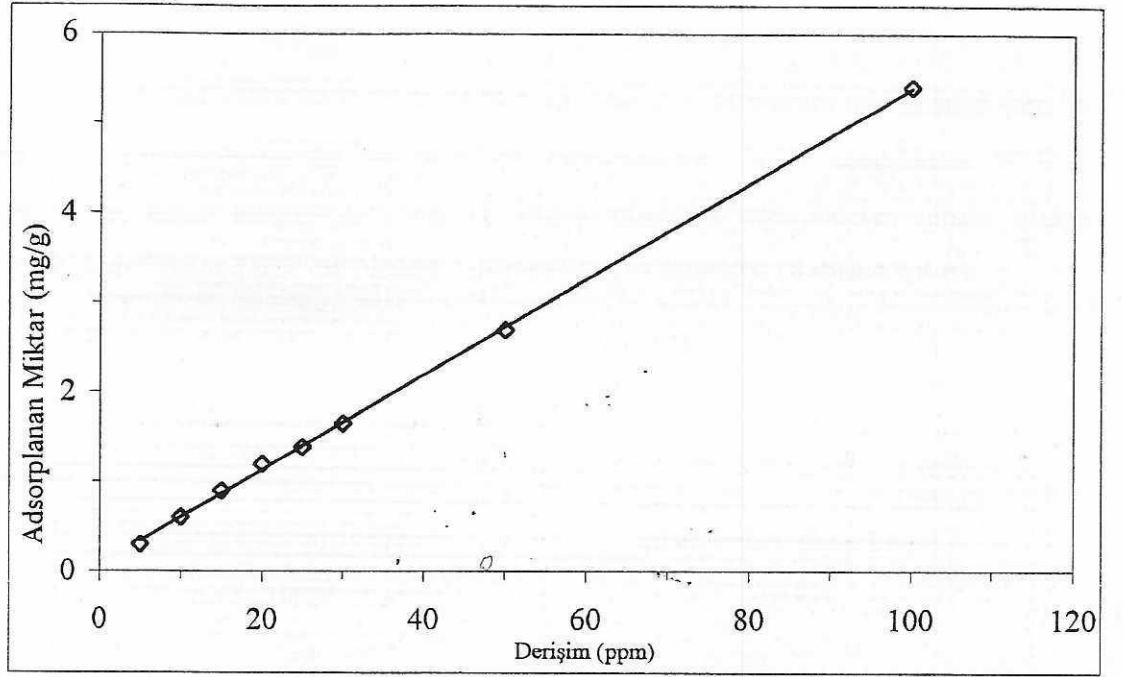
Anilin-Ti-3MBA adsorpsiyon sisteminde, artan anilin derişimi ile adsorplanan derişimini doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 4.21-22).

Anilinin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesine ait grafikten, 25 ppm derişime kadar adsorpsiyonun % 100 civarında, 25-250 ppm derişim aralığında ise adsorpsiyonun %80 den fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar da Ti-2MBA adsorban tozunda olduğu gibi anilinin Ti-3MBA adsorban tozu üzerinde de adsorpsiyonunun oldukça iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 4.23).

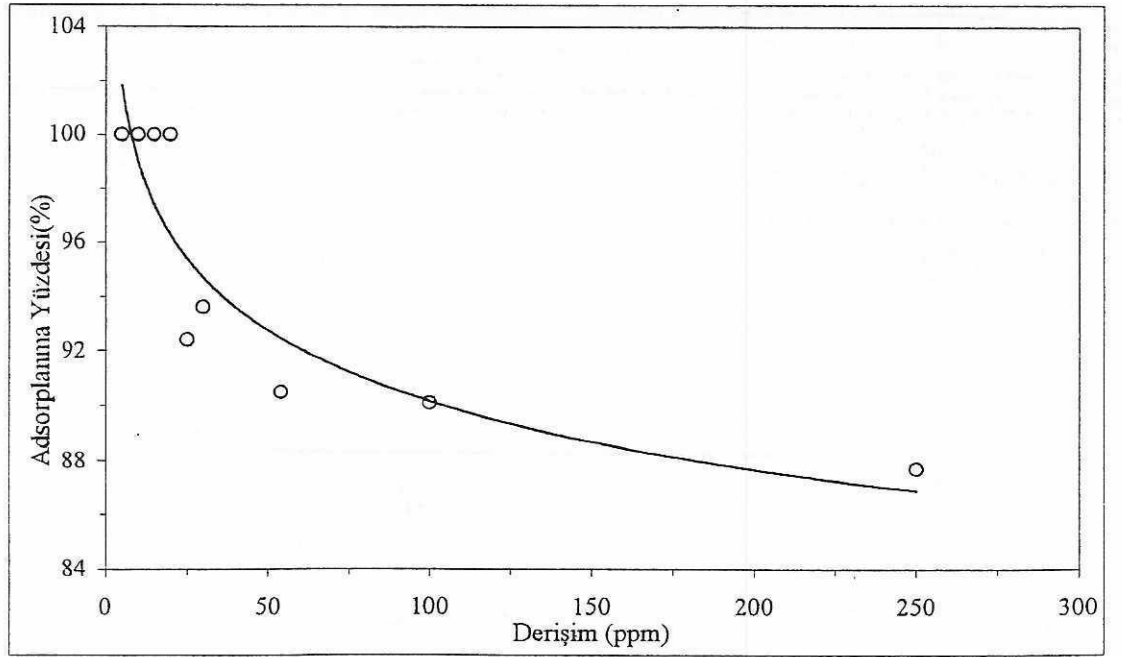
Ti-3MBA-anilin sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 10,42 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.21. Ti-3MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş anilin çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.22. Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağı olarak değişimi



Şekil 4.23. Anilin başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

100 ppm anilin ile 0,1g Ti-3MBA adsorpsiyon sisteminin uygun süre olan 30 dk'daki adsorpsiyonu 25 ve 50°C'de incelenmiştir. 20°C sıcaklıktan 50°C'ye çıkılırken anilin adsorpsiyonunun Ti-2MBA adsorban tozundakine benzer olarak sıcaklıkla dikkate değer bir ölçüde değişmediği gözlenmiştir (Tablo 4.6 a-b).

Tablo 4.6 a. Ti-3MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı
1,429	0,141
1,553	0,180 (25°C)
1,553	0,100 (50°C)

Tablo 4.6 b. Ti-3MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	90,1	88,4	93,5

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin Belirlenmesi

Anilin ile Ti-3MBA adsorban tozunun adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken, anilinin pH 7, 8 ve 9 da ve 100 ppm deki sulu çözeltileri hazırlanarak deney yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi 30 dk. olarak alınmıştır. Anilin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi olumsuz yönde olmakta ve %30 oranında düşüş meydana gelmektedir (Tablo 4.7).

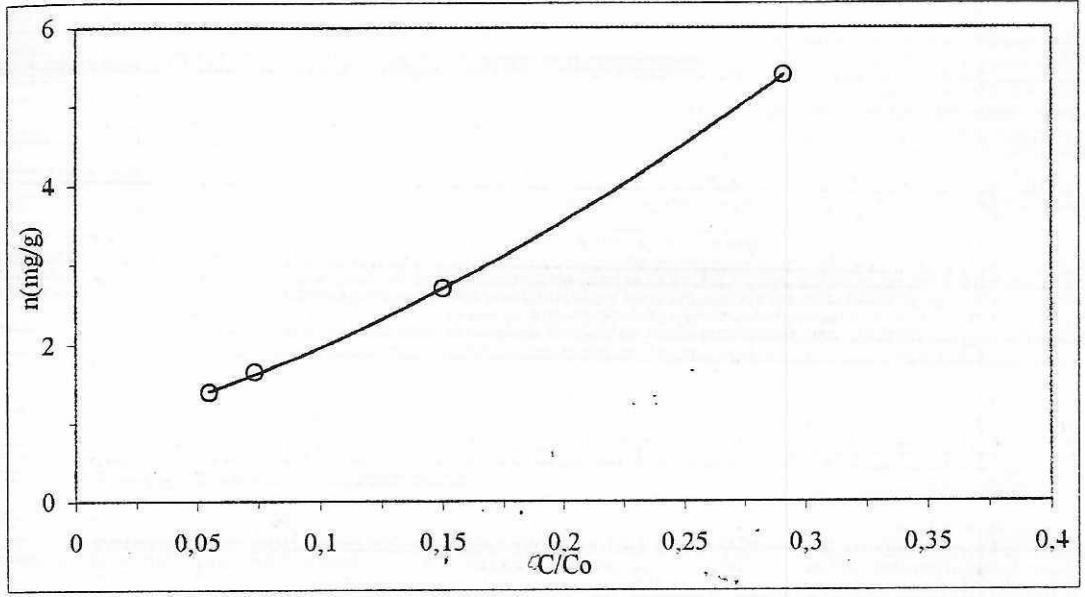
Tablo 4.7. Ti-3MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm anilin adsorpsiyonunun, pH'la değişimi

	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 7	1,448	0,432	70,2
pH = 8	1,459	0,552	62,2
pH = 9	1,456	0,500	65,6

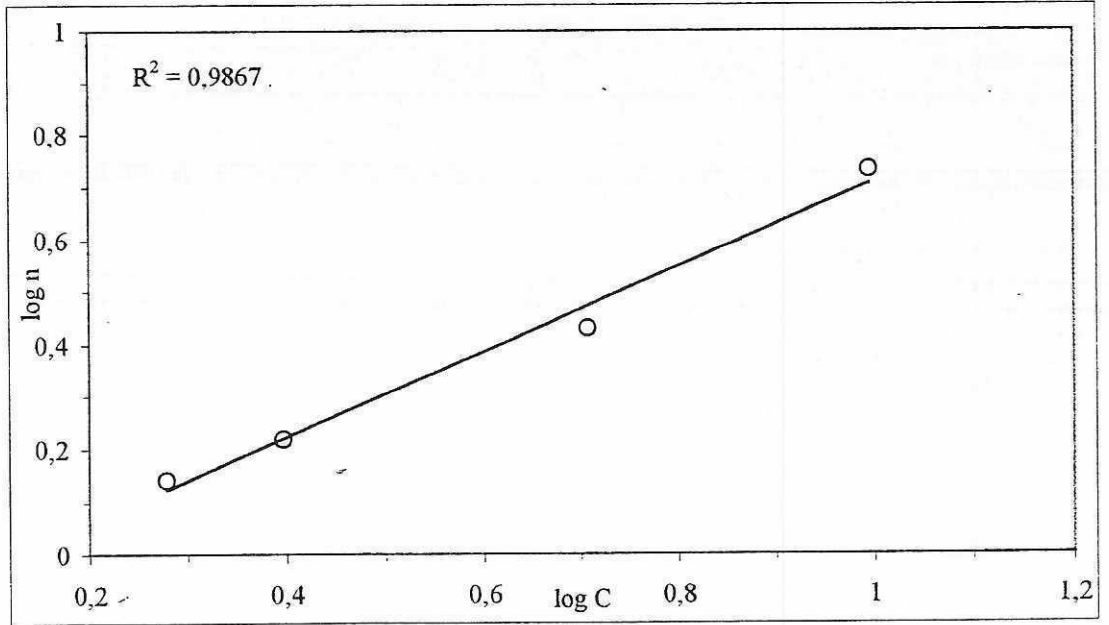
Adsorpsiyon İzotermi

Ti-3MBA-anilin sisteminde çok küçük ve çok yüksek derişimlerde çalışılmadığı için, C/C^0 'a karşı \ln grafiğe geçirildiğinde ele geçen genel izoterm (Şekil 4.24) bir doğru şeklindedir. Buna göre, Ti-3MBA-anilin sisteminde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermine benzer özellik gösterir.

Freundlich denklemine göre, Ti-3MBA-anilin adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileriyle $\log C$ 'ye karşı $\log n$ grafiğinden bir doğru elde edilmiştir. Sistemin denkleme çok uyumunun yeterli olduğu söylenebilir. Şekil 4.25'de elde edilen grafiğin eğimi; 0,8151 ve kayması; -0,1037'dir. Bunlara bağlı olarak eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonun derişime bağlılığı elde edilmektedir.



Şekil 4.24. Ti-3MBA-anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.25. Ti-3MBA-anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

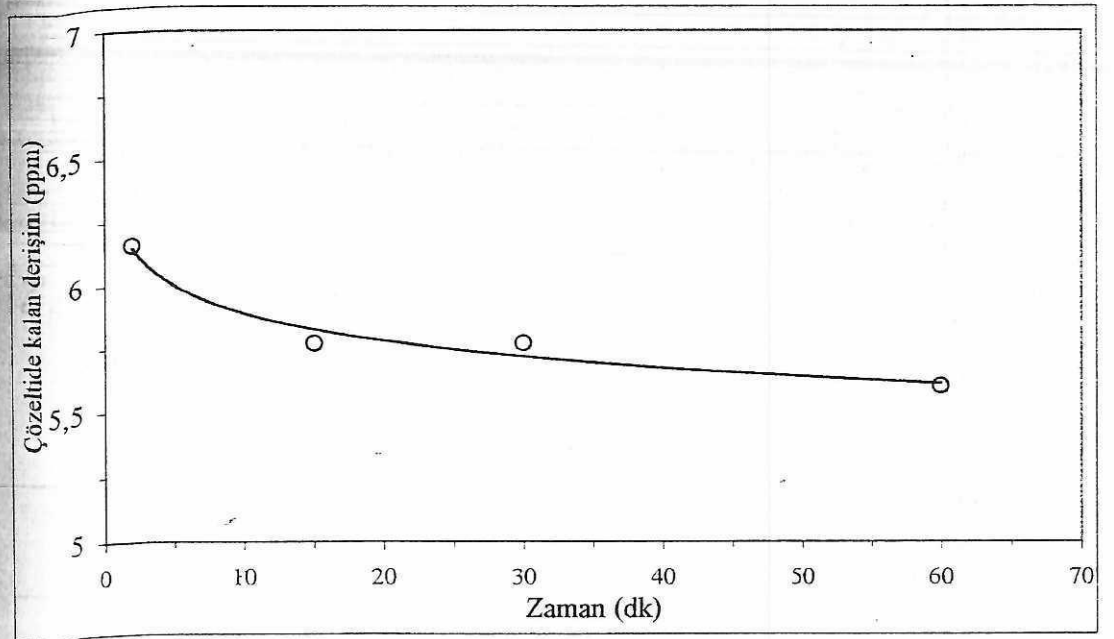
Freundlich denkleminde göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini (kapasitesini) veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterm grafiğinin kayma değerinden $(-0,1037)$; $0,787$ mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için elde edilen veriler Langmuir denkleminde uyum göstermemiştir.

4.2.2. Fenol adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

Fenolün 15 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi, incelenen adsorban toz olan Ti-3MBA ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu adsorban sistemine ait deney sonuçları kullanılarak çizilen zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişimi grafiğinden, uygun sürenin Ti-2MBA adsorbanına ait sonucun aksine 15 dk olduğu görülmektedir (Şekil 4.26).



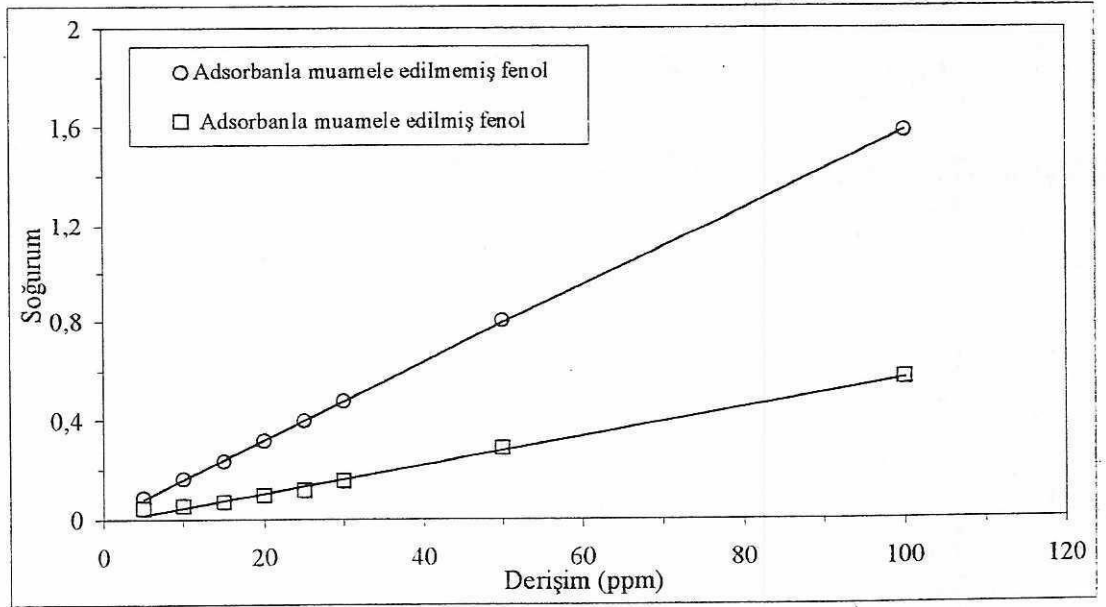
Şekil 4.26. Fenolün Ti-3MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan fenol derişiminin zamanla değişimi

Adsorpsiyon Üzerine Fenol Derişiminin Etkisi

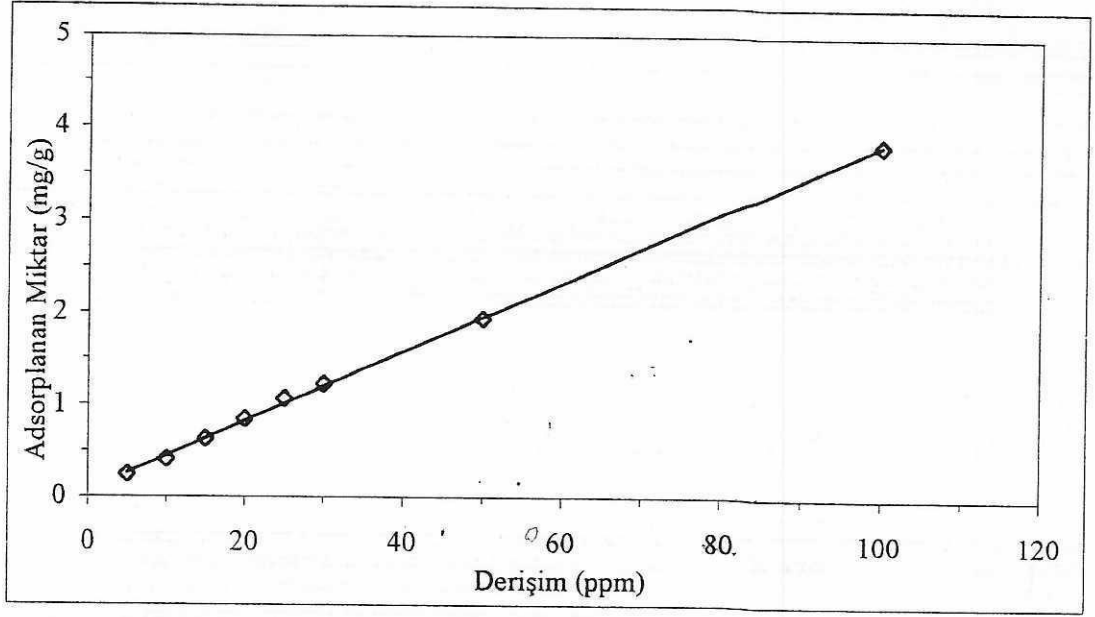
5 ile 50 ppm arasında çeşitli derişimlerde hazırlanan fenolün sulu çözeltileri, 0,1 g Ti-3MBA ile uygun süre olan 30 dk süre ile muamele edilmiştir (elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.10'da sunulmuştur).

Ti-3MBA ile muamele edilmiş fenolün soğurum artışı, muamele edilmemiş fenolün soğurum artışı kadar doğrusal olmaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, artan fenol derişimi ile adsorplanan fenol miktarı da artış göstermektedir (Şekil 4.27-28).

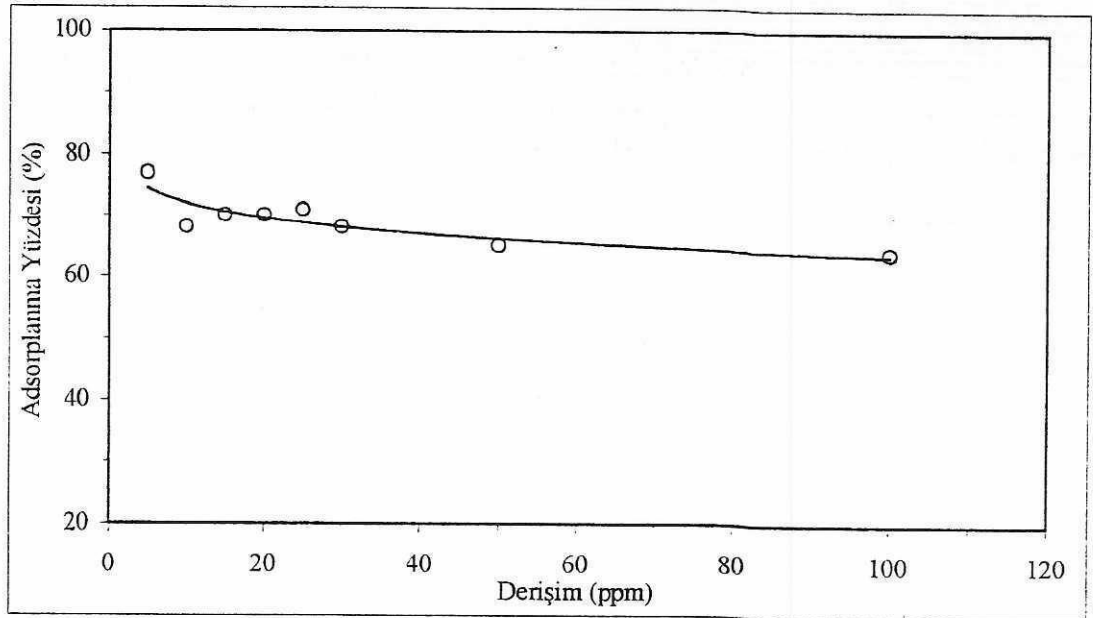
Fenol Adsorpsiyonu için Ti-3MBA adsorban tozu iyi sonuçlar vermektedir. Adsorpsiyonu ortalama olarak incelenen tüm derişimlerde 65-70 dolayında gözlenmiştir. Adsorpsiyonun derişimle doğrusal olarak değiştiği Şekil 4.29 den görülmektedir. Ti-3MBA- fenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 4,0 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.27. Ti-3MBA adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi.



Şekil 4.28. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan fenol miktarının değişimi



Şekil 4.29. Fenolün başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

15 ppm fenol ile 0,1g Ti-3MBA karıştırılarak uygun süre olan 15 dk'da adsorpsiyonu 25 ve 50°C'de incelenmiştir. Fenol adsorpsiyonunun sıcaklıkla çok az değiştiği gözlenmiştir (Tablo 4.8 a-b).

Tablo 4.8. a. Ti-3MBA adsorbanı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbanansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanansı
0,234	0,076
0,234	0,110 (25 °C)
0,234	0,108 (50 °C)

Tablo 4.8 b. Ti-3MBA adsorbanı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	67,2	52,9	53,7

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Fenol ve Ti3MBA adsorban tozun adsorpsiyonuna, pH etkisi incelenirken adsorbat derişimi 15 ppm, adsorpsiyon süresi 15 dk olarak alınmış ve pH'ı 3, 5 ve 7 olan fenol çözeltileri kullanılmıştır. pH 3 ile 7 arasındaki süzüntüde okunan soğurum ve adsorplanan derişim değerleri Tablo 4.9 da verilmiştir. Fenolün asidik bölgede hazırlanan çözeltilerinin adsorban toz olarak kullanılan Ti3MBA adsorpsiyonunda, pH'ın nötrale yaklaşmasıyla fenol adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmektedir.

Tablo 4.9. Ti3MBA adsorbanı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, pH'la değişimi

	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 3	0,367	0,163	8,33
pH = 5	0,368	0,229	5,67
pH = 7	0,367	0,457	-

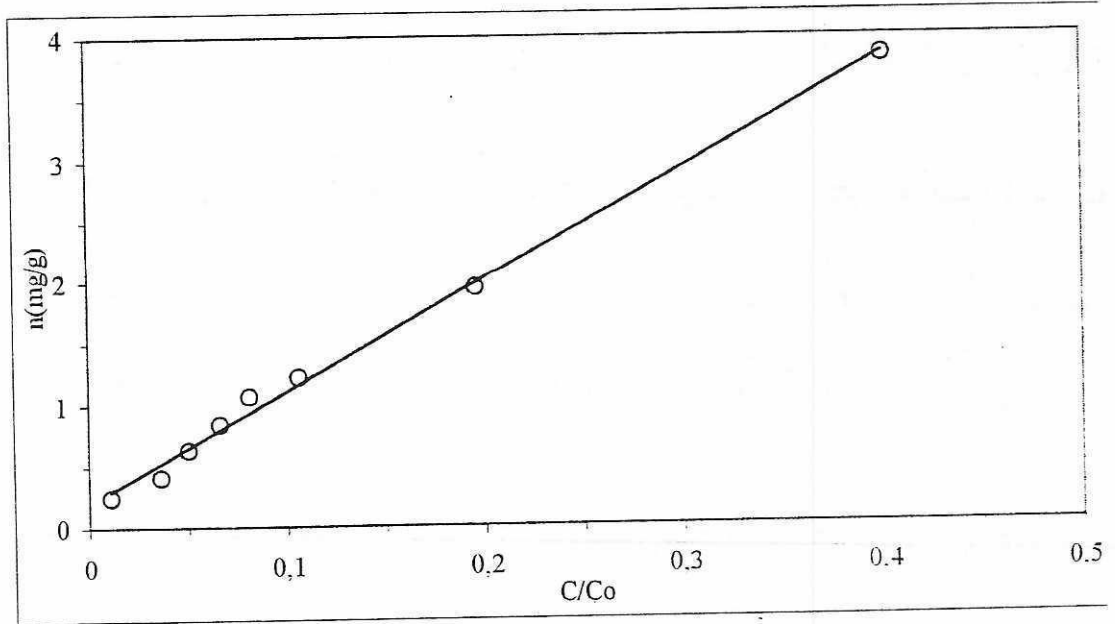
Adsorpsiyon İzotermi

Ti3MBA-fenol sisteminde çok küçük ve çok yüksek derişimlerde çalışılmadığı için, C/C^0 a karşı n grafiğe geçirildiğinde ele geçen genel izoterm (Şekil 4.30.) aynı Ti3MBA-anilin sisteminde olduğu gibi bir doğru şeklindedir. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermlerine benzer özellik gösterir.

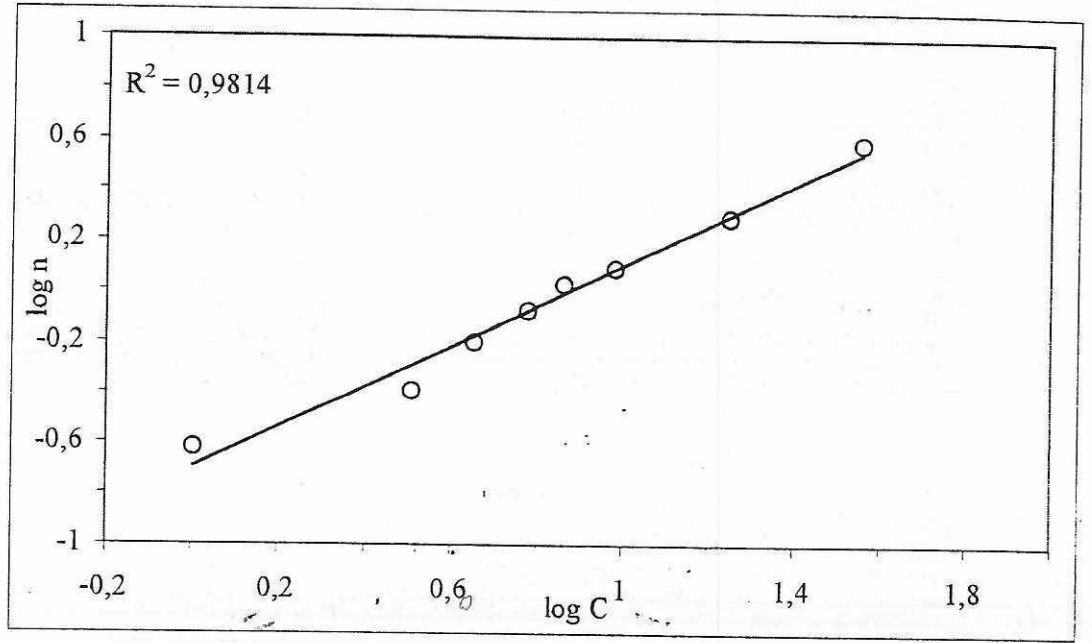
Elde edilen izotermde, çok düşük ve çok yüksek derişimlerde çalışılmadığı için sadece eğrinin, doğru parçası olan bölgesi elde edilmiştir.

Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich denklemine göre, $\log C$ 'ye karşı $\log n$ değerleri kullanılarak çizilen izoterm grafiğinden, bir doğru elde edilmiştir. Şekil 4.31'de elde edilen grafiğin eğimi 0,7985 ve kayması -0,696'dır. Dolayısıyla eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonunun derişime bağıllığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini (kapasitesini) veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterm grafiğinin kayma değerinden (-0,696); 0,201 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için elde edilen veriler Langmuir denklemine uyum göstermemiştir.



Şekil 4.30. Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi

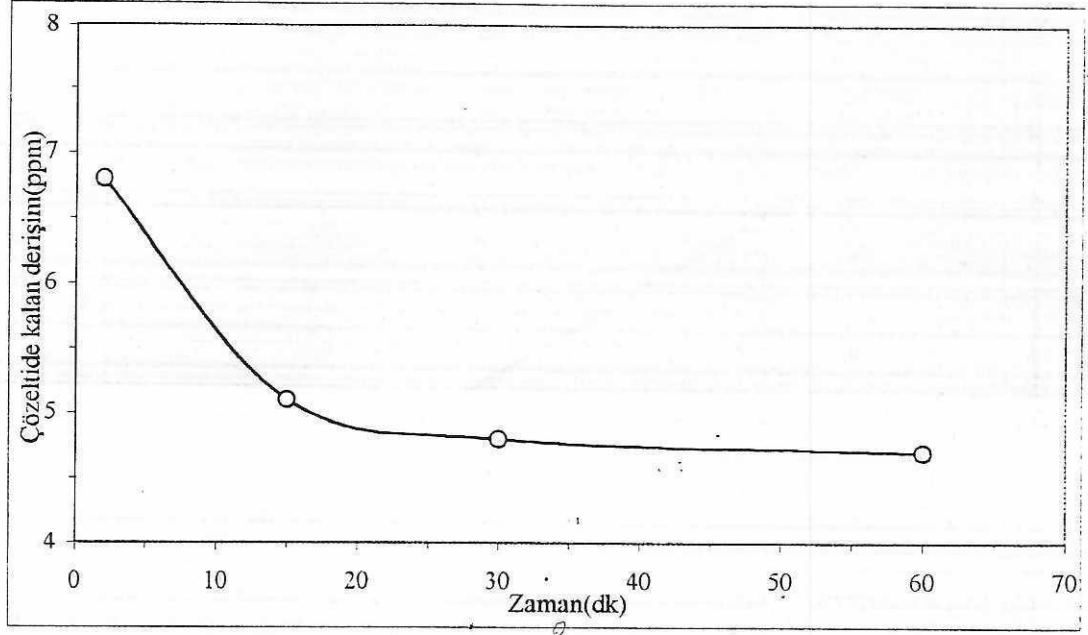


Şekil 4.31. Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

4.2.3. p-Klorfenolün adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

100 ppm p-klorfenolün sulu çözeltisi hazırlanıp, işlem şemasına uygun olarak 0,1 g Ti3MBA adsorban ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. p-Klorfenolün Ti3MBA adsorban toz üzerindeki adsorpsiyonuna ait deney sonuçları kullanılarak çizilen zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişim grafiğinden uygun sürenin 15 dk olduğu görülmektedir (Şekil 4.32).



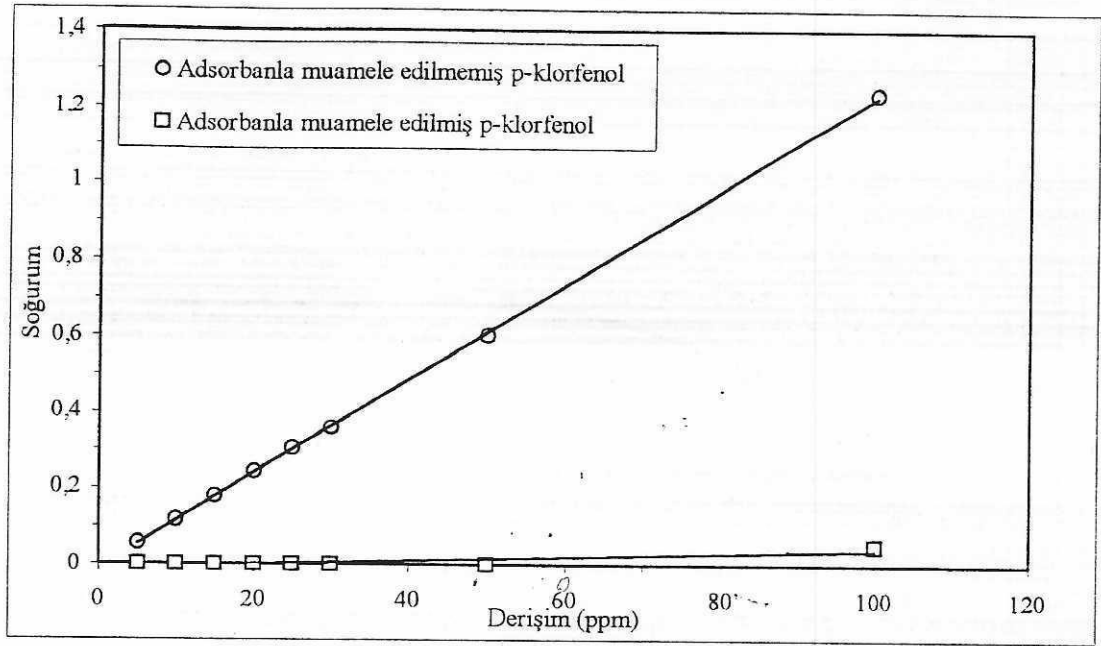
Şekil 4.32. p-klorfenolün Ti3MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan p-klorfenolün derişiminin zamanla değişimi

Adsorpsiyon Üzerine p-klorfenol Derişiminin Etkisi

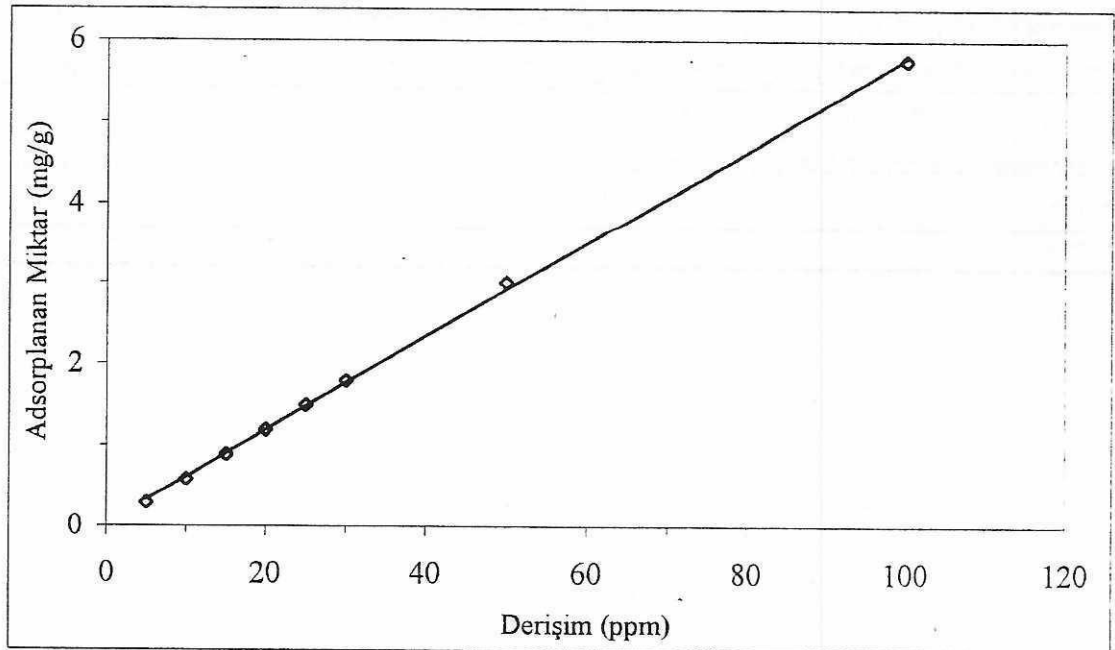
5 ile 100 ppm arasında hazırlanan p-klorfenolün sulu çözeltileri, 0,1g Ti3MBA ile uygun süre olan 15 dk süre ile muamele edilmiştir (elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo.12'de verilmiştir).

Ti3MBA ile muamele edilmiş p-klorfenolün soğurum artışı muamele edilmemiş p-klorfenolün soğurum artışı kadar doğrusal olmamaktadır çünkü, artan derişim ile adsorplanan p-klorfenol miktarı oldukça fazla olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.33-34).

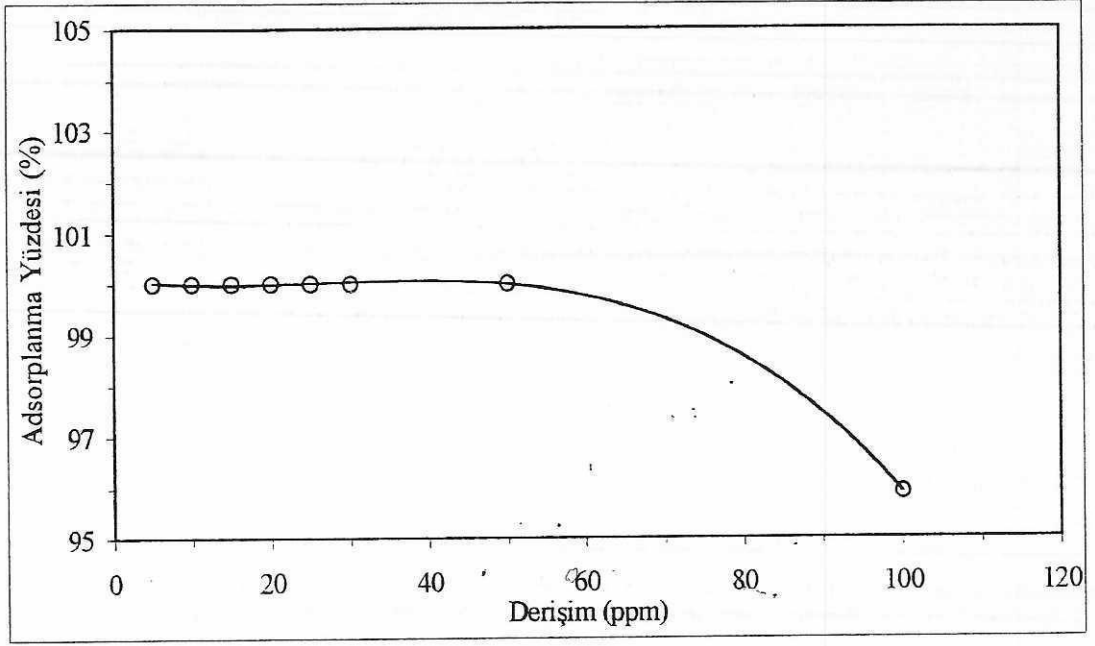
p-Klorfenolün adsorpsiyonu için Ti3MBA adsorban tozunun sonuçları oldukça iyidir. 50 ppm'e kadar %100 adsorpsiyon olmaktadır. 100 ppm de ise %95 civarında adsorpsiyon olmaktadır (Şekil 4.35). Ti-3MBA-p-klorfenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 10,87 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.33. Ti3MBA adsorbantı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.34. Adsorplanan p-klorfenolün miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.35. p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

100 ppm p-klorfenol ile 0,1g Ti3MBA karıştırılarak uygun süre olan 15 dk'da adsorpsiyonu 25 ve 50°C'de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10 a-b' de verilmiş ve p-klorfenolün bu sıcaklık aralığında adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişmediği gözlenmiştir.

Tablo 4.10 a. Ti3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağı olarak soğurum verileri

Adsorbant ile muamele edilmemiş adsorbantın absorbanı	Absorbantla muamele edilmiş adsorbantın absorbanı
1,236	0,083
1,144	0,045 (25 °C)
1,144	0,116 (50 °C)

Tablo 4.10 b. Ti3MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	93,2	96,1	89,9

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Ti3MBA adsorban tozunun p-klorfenol adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken, adsorbat derişimi 100 ppm, adsorpsiyon süresi 15 dk olarak alınmıştır. p-klorfenolün adsorpsiyonu, pH'ın 3 gibi kuvvetli asidik bölgede adsorpsiyonu %93'den %30'lara düşmekte ancak pH'nın nötral bölgeye yaklaşmasıyla %60-69'lara yükselmektedir. Ancak sonuç olarak pH adsorpsiyona olumsuz yönde etki etmektedir.

Tablo 4.11. Ti3MBA adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, pH'la değişimi

	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 3	1,125	0,805	28,4
pH = 5	1,146	0,483	57,8
pH = 7	1,123	0,340	69,7

Adsorpsiyon İzotermi

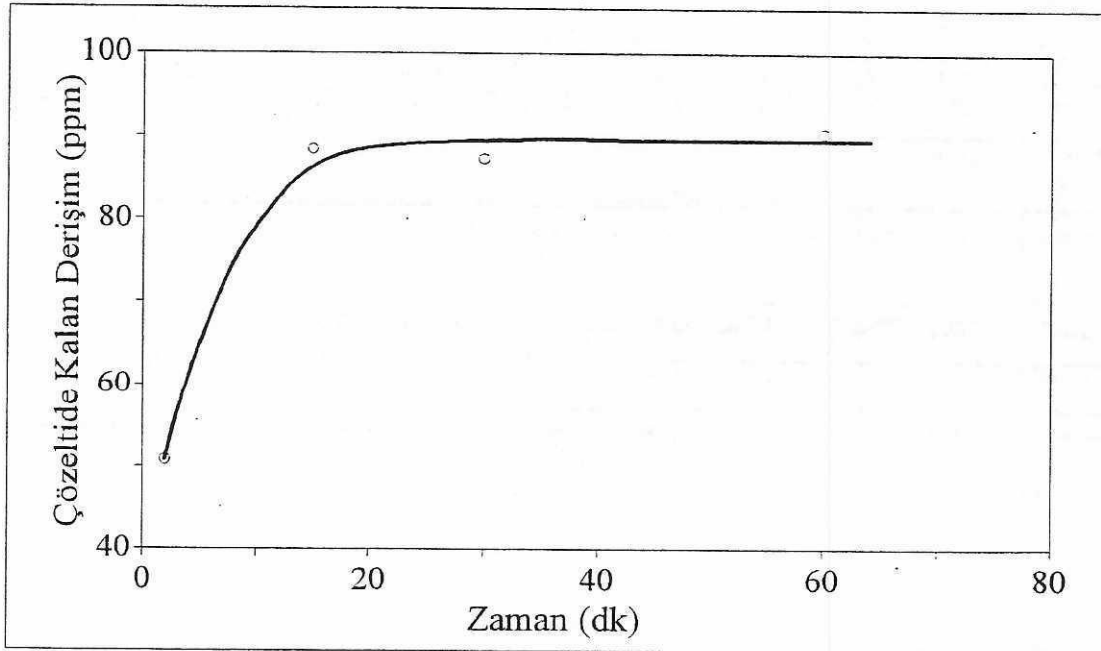
Ti3MBA adsorbanı üzerinde p-klorfenolün adsorpsiyonunun, çalışılan derişim aralığında % 100'e yakın olmasından dolayı buna ait izoterm çizilememiştir.

4.3. $Ti(EtO)_4$ Adsorban Tozuna Ait Adsorpsiyon Sonuçları

4.3.1. Anilin adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

Anilinin 100 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi, incelenen adsorban toz olan $Ti(EtO)_4$ ile işlem şemasında anlatıldığı gibi muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. $Ti(EtO)_4$ -anilin adsorban sistemine ait deney sonuçları kullanılarak çizilen zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişim grafiğinden uygun sürenin 15 dk olduğu görülmektedir (Şekil 4.36).

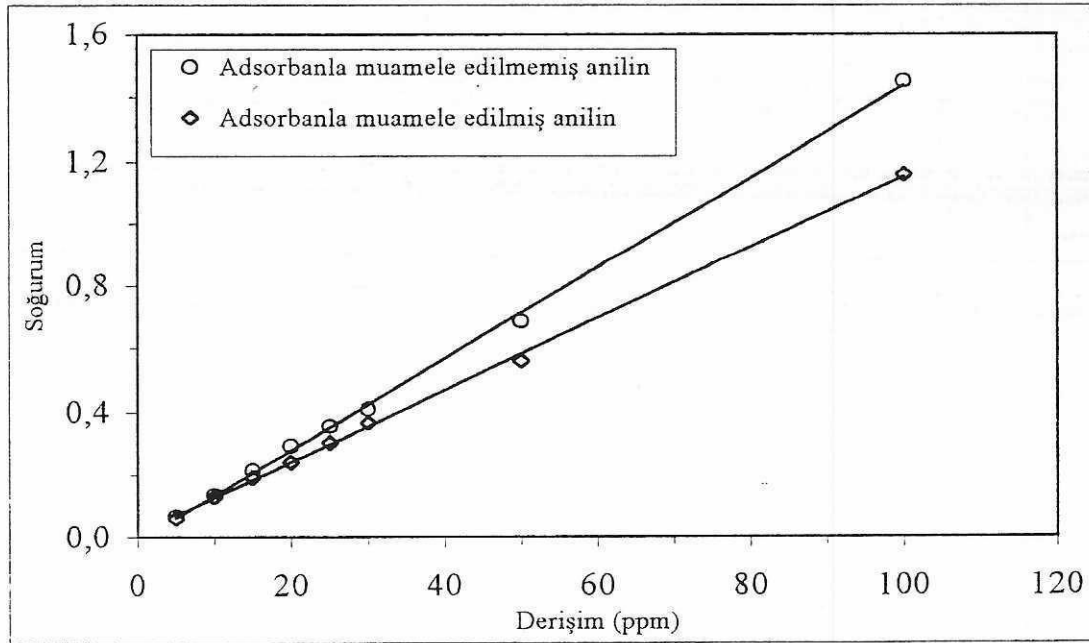


Şekil 4.36. Anilinin $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan anilin derişiminin zamanla değişimi

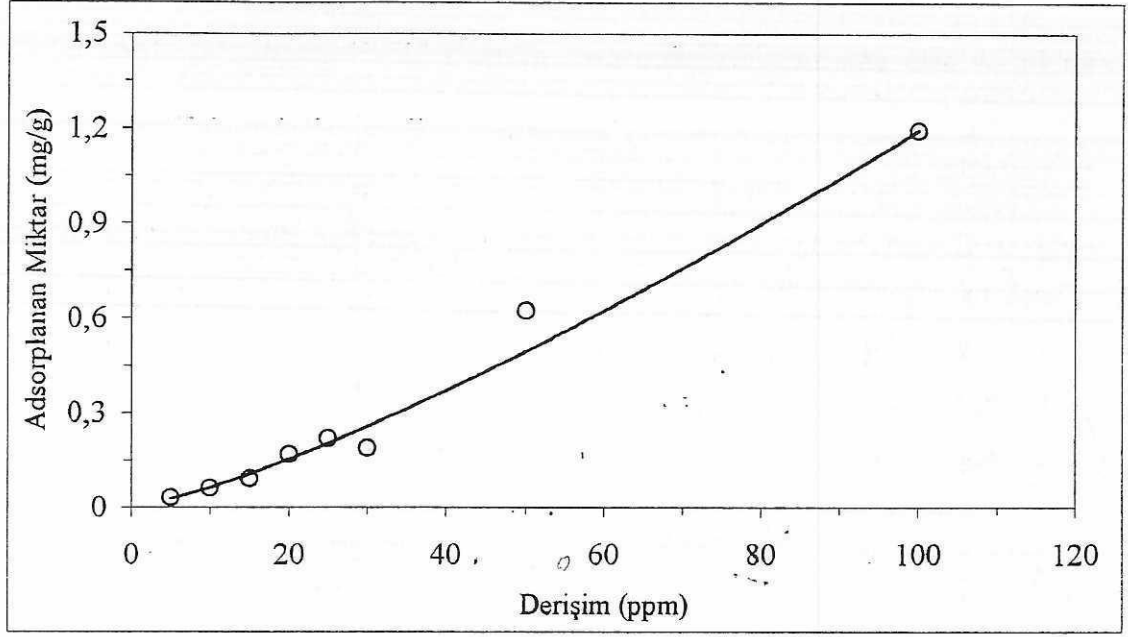
Adsorpsiyon Üzerine Anilin Derişiminin Etkisi

15 ile 100 ppm arasında çeşitli derişimlerde hazırlanan anilin sulu çözeltileri, 0,1 g $Ti(EtO)_4$ ile uygun süre olan 15 dk süre ile muamele edilmiştir (elde edilen deneysel veriler Ekler-Tablo14'de sunulmuştur). Anilin adsorpsiyonu için $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu iyi sonuç vermemiştir. Düşük derişimlerde dahi adsorplama yeteneği oldukça azdır (Şekil 4.37-38).

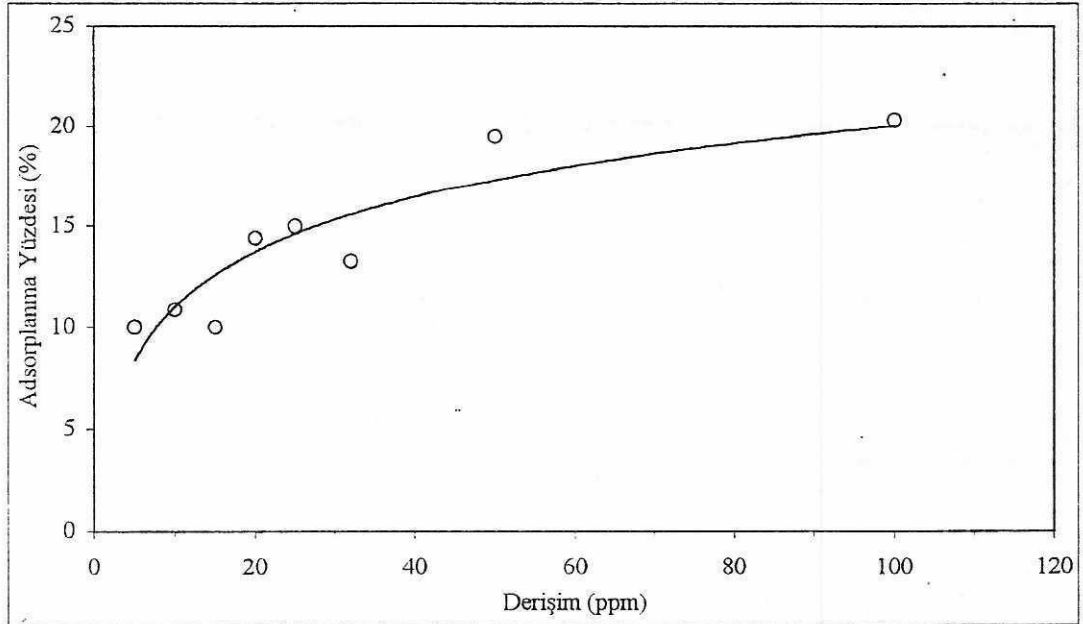
Anilin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplana derişiminin yüzdesine ait grafik, adsorpsiyonun 100 ppm derişime kadar % 20 civarında olduğunu, bu nedenle anilin $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu üzerinde adsorpsiyonunun çok iyi olmadığını göstermektedir (Şekil 4.39). $Ti(EtO)_4$ -anilin sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 5,12 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.37. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.38. Adsorplanan anilin miktarının başlangıç derişimine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.39. Anilin başlangıç derişimine bağlı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

100 ppm anilin ile 0,1g $Ti(EtO)_4$ karıştırılarak uygun süre olan 15 dk'da adsorpsiyonu 25 ve 50°C'de incelenmiştir. Oda sıcaklığından 50°C ye çıkılırken, zaten adsorpsiyonu çok düşük olan anilin adsorpsiyonunun, sıcaklıkla değişmediği gözlenmektedir (Tablo 4.13 a-b)

Tablo 4.12 a. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı
1,450	1,161
1,450	1,172 (25 °C)
1,450	1,128 (50 °C)

Tablo 4.12 b. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	19,9	19,2	22,2

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Anilin ve $Ti(EtO)_4$ adsorban tozun adsorpsiyonunun pH etkisi incelenirken adsorbat derişimi 100 ppm, adsorpsiyon süresi 15 dk olarak alınmış ve pH'ı 7,8 ve 9 olan anilin çözeltileri kullanılmıştır. pH'ı 7 ve 9 arasındaki süzüntüde okunan soğurum değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. Anilinin sulu çözeltilisinin pH'ı 6,3 civarında olup, pH'ın değişikliğinin anilinin adsorpsiyonuna etki etmediği gözlenmiştir.

Tablo 4.13. Ti(EtO)₄ adsorbanı üzerinde 100 ppm anilin adsorpsiyonunun pH'la değişimi

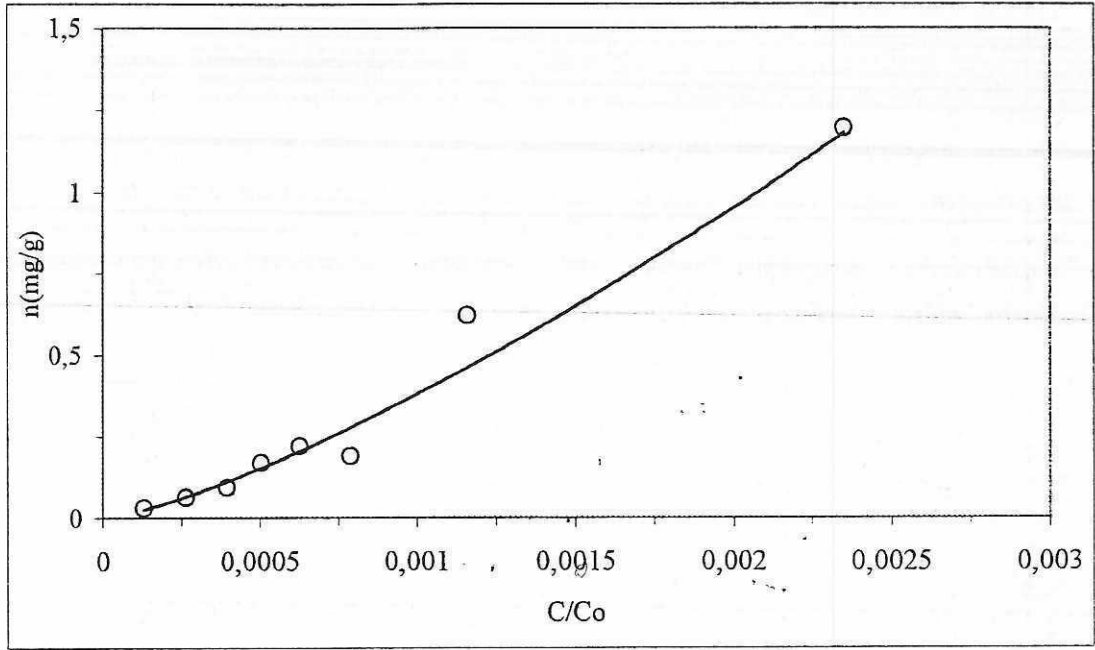
	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorpsiyonu	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorpsiyonu	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 7	1,448	1,300	10,2
pH = 8	1,458	1,300	10,1
pH = 9	1,456	1,315	10,1

Adsorpsiyon İzotermi

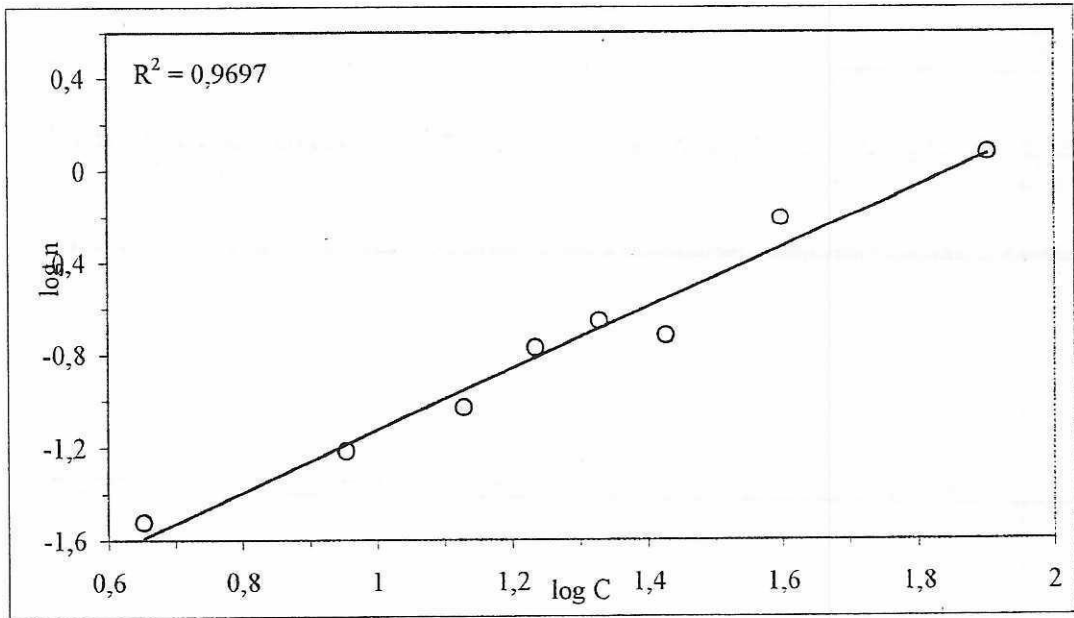
C/C^0 a karşı n grafiğe geçirildiğinde ele geçen genel izoterme göre (Şekil 4.40.) Ti(EtO)₄-anilin sistemi için birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermine benzer özellik gösterdiği söylenebilir. Adsorplama gücü düşük olan katıların, bu tip adsorpsiyon izotermi vermesinden ötürü, bu sistemdeki adsorbanın adsorplama gücünün düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen eğrinin gidişinden, n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

Freundlich denklemine göre, Ti(EtO)₄-anilin adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileriyle $\log C'$ ye karşı $\log n$ grafiğinden bir doğru elde edilmiştir. Sistemin denkleme iyi uyum gösterdiği söylenebilir. Buna göre Şekil 4.41'da elde edilen grafiğin eğimi 1,322, kayması -2,4547'dir. Bunlara bağlı olarak eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonun derişime bağlılığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini (kapasitesini) veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterm grafiğinin kayma değerinden (-2,4547); $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sistem için elde edilen veriler Langmuir denklemine uyum göstermemiştir.



Şekil 4.40. $Ti(EtO)_4$ -anilin adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.41. $Ti(EtO)_4$ -anilin adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

4.3.2. Fenol adsorpsiyonu

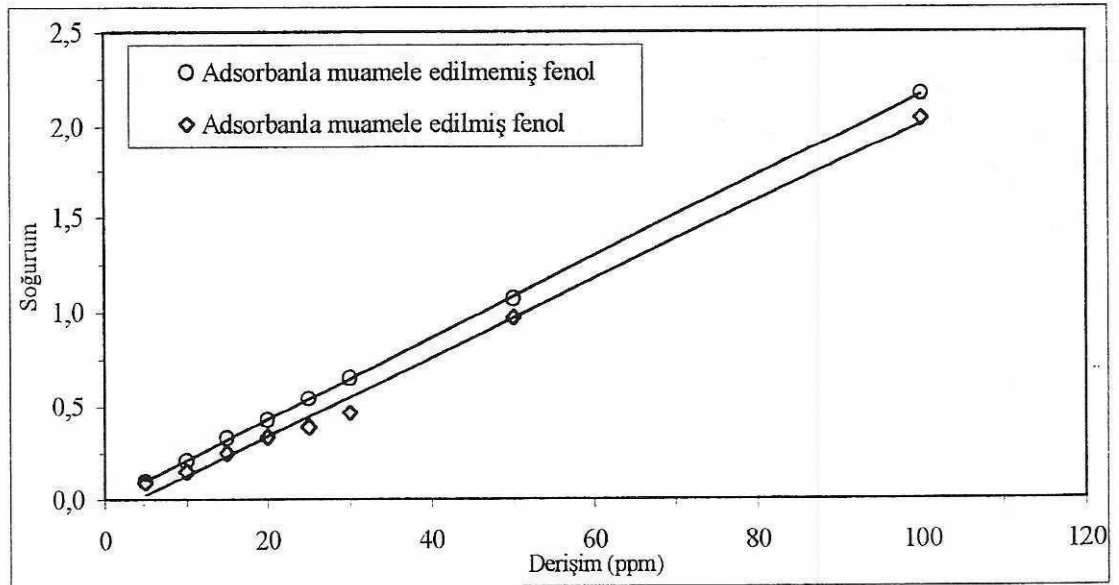
Uygun Sürenin Belirlenmesi

Fenolün 15 ppm olacak şekilde hazırlanan sulu çözeltisi incelenen adsorban toz olan $Ti(EtO)_4$ ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır. Fenolün- $Ti(EtO)_4$ adsorban sistemine ait deney sonuçları adsorpsiyonun gerçekleşmediğini göstermiş bu nedenle zamana karşı çözeltide kalan adsorbat derişim grafiğı çizilememiştir. Adsorpsiyon olmadığı halde adsorpsiyon süresi olarak 2 dk alınacak.

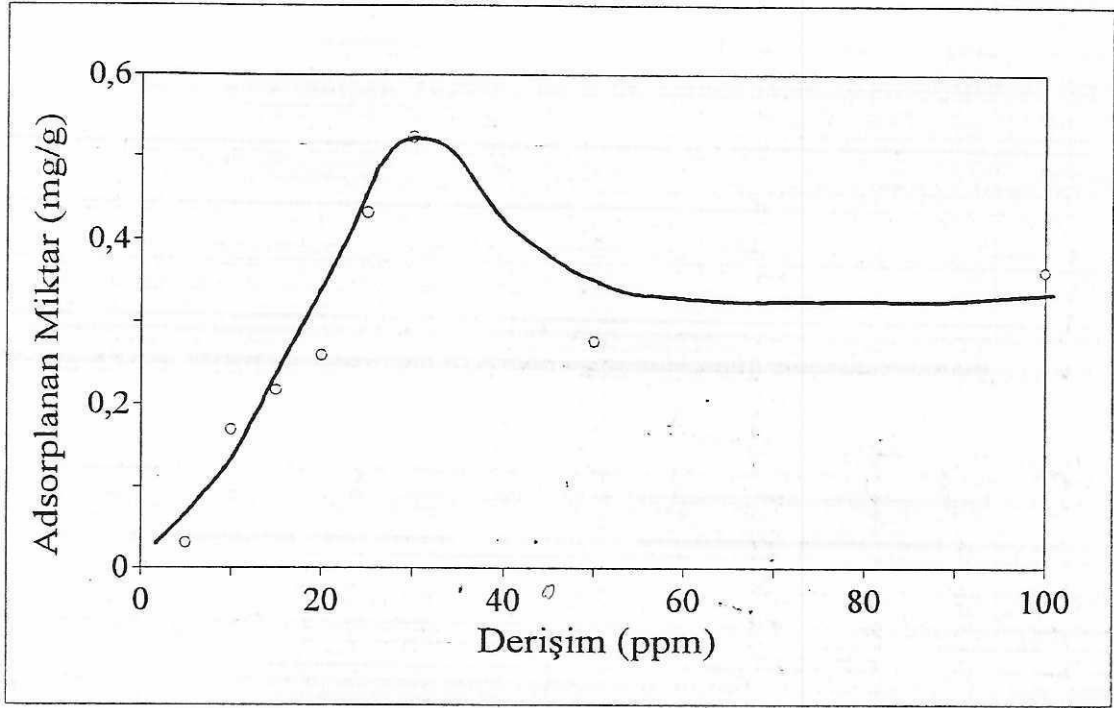
Adsorpsiyon Üzerine Derişim Etkisinin Belirlenmesi

Çeşitli derişimlerde fenolün sulu çözeltileri hazırlanarak 0,1g $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu ile 2 dk karıştırılır. Fenol adsorpsiyonu için $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu iyi sonuçlar vermemektedir (Şekil 4. 42-43).

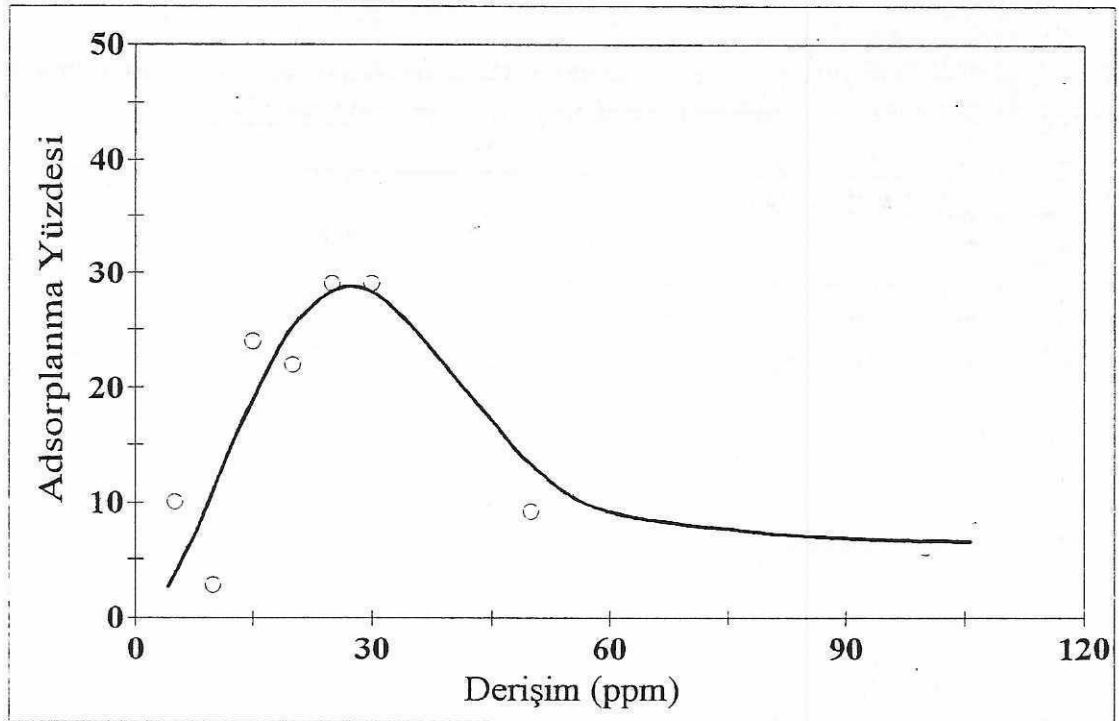
Fenolün başlangıç derişimine bağılı olarak adsorplama derişiminin yüzdesine ait grafikte (Şekil 4.44) fenol adsorpsiyonunun incelenen derişim aralığında en fazla %20 dolayında olduğu görülmektedir. $Ti(EtO)_4$ -fenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 2,12 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.42. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş fenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değışimi



Şekil 4.43. Adsorplanan fenol miktarının başlangıç derişimine bağı olarak değişimi



Şekil 4.44. Fenolün başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

15 ppm fenol ile 0,1g $Ti(EtO)_4$ ile 2 dk karıştırılarak adsorpsiyonu 25 ve $50^{\circ}C$ 'de incelenmiştir. Fenol adsorpsiyonu o kadar iyi değildir ancak buna rağmen sıcaklığın artışı ile adsorpsiyonun %20 kadar arttığını söyleyebiliriz (Tablo 4.14 a-b).

Tablo 4.14 a. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak ölçüm verileri

Adsorbant ile muamele edilmemiş adsorbantın absorbanı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbantın absorbanı
0,328	0,320
0,328	0,190($25^{\circ}C$)
0,328	0,196($25^{\circ}C$)

Tablo 4.14 b. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	$20^{\circ}C$	$25^{\circ}C$	$50^{\circ}C$
Adsorplanma Yüzdesi	24	42	40

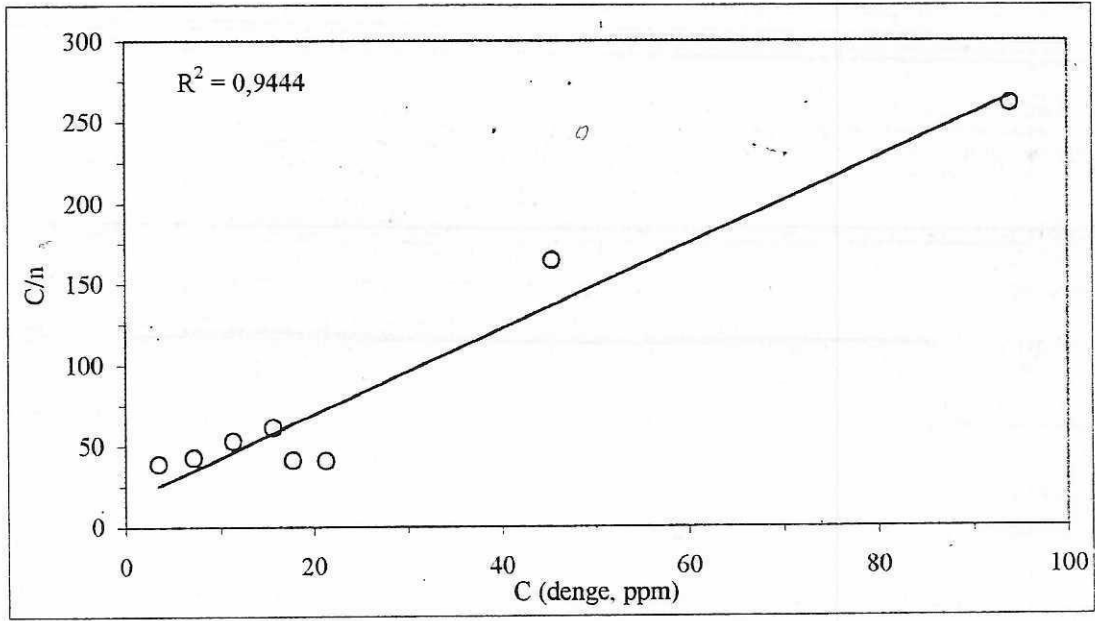
Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin Belirlenmesi

$Ti(EtO)_4$ üzerinde fenolün adsorpsiyonu üzerine pH etkisi incelenmiş ancak yorumlanacak kadar anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

Adsorpsiyon İzotermi

Ti(EtO)₄-fenol sistemine ait adsorpsiyon verileri yardımıyla çizilen izotermin, herhangi bir genel izoterm şekline uyumu gözlenmemiştir.

Ti(EtO)₄-fenol adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileri kullanılarak çizilen izoterm grafiğinin Freundlich denkleminde uyum sağlamadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.45. Ti(EtO)₄-fenol adsorpsiyon sisteminde Langmuir denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi

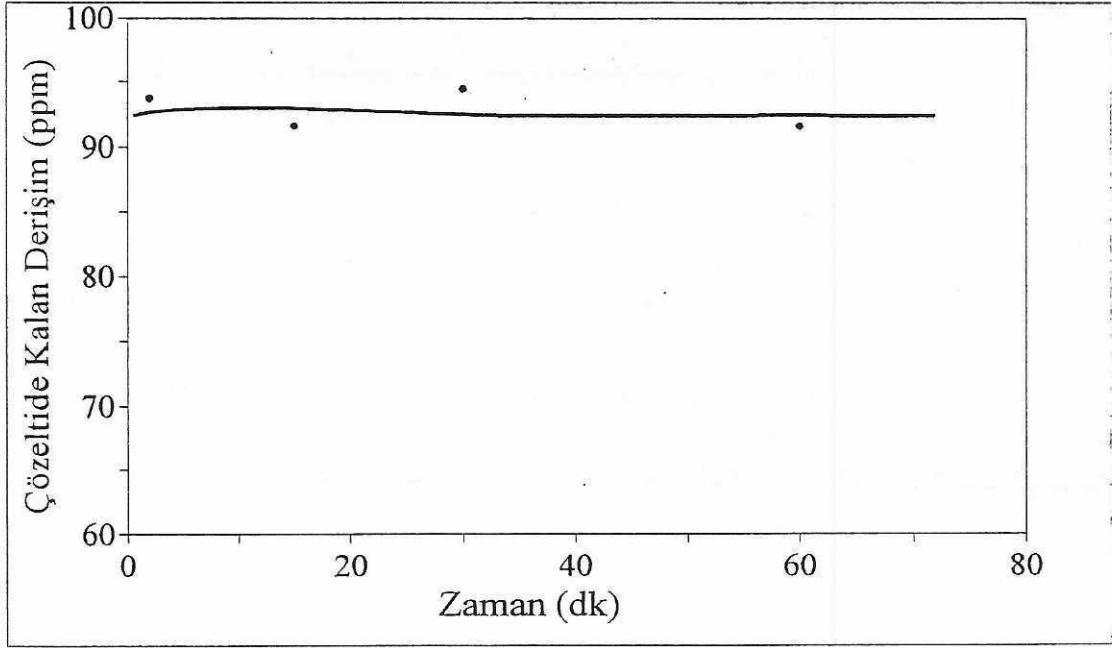
Bu sistem için, Langmuir denkleminde göre, C'ye karşı C/n grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Elde edilen izotermin Langmuir denkleminde çok iyi bir şekilde uyum gösterdiği söylenebilir. Bu izoterme göre çizilen grafiğin eğiminden $1/n_m$ değeri 2,6533 olarak elde edilmiş, dolayısıyla n_m tek tabaka kapasitesi 0,3768 mg/g olarak bulunmuştur. $1/(K \cdot n_m)$ 'e eşit olan grafiğin kayma değeri ise 16,135 ve bu değerden de sistemin adsorpsiyon denge sabiti (K); 0,164 olarak bulunmuştur (Şekil 4.45).

4.3.3. p-Klorfenol Adsorpsiyonu

Uygun Sürenin Belirlenmesi

100 ppm p-klorfenol çözeltisi hazırlanıp işlem şemasına uygun olarak 0,1g $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu ile muamele edilerek uygun sürenin belirlenmesine çalışılmıştır.

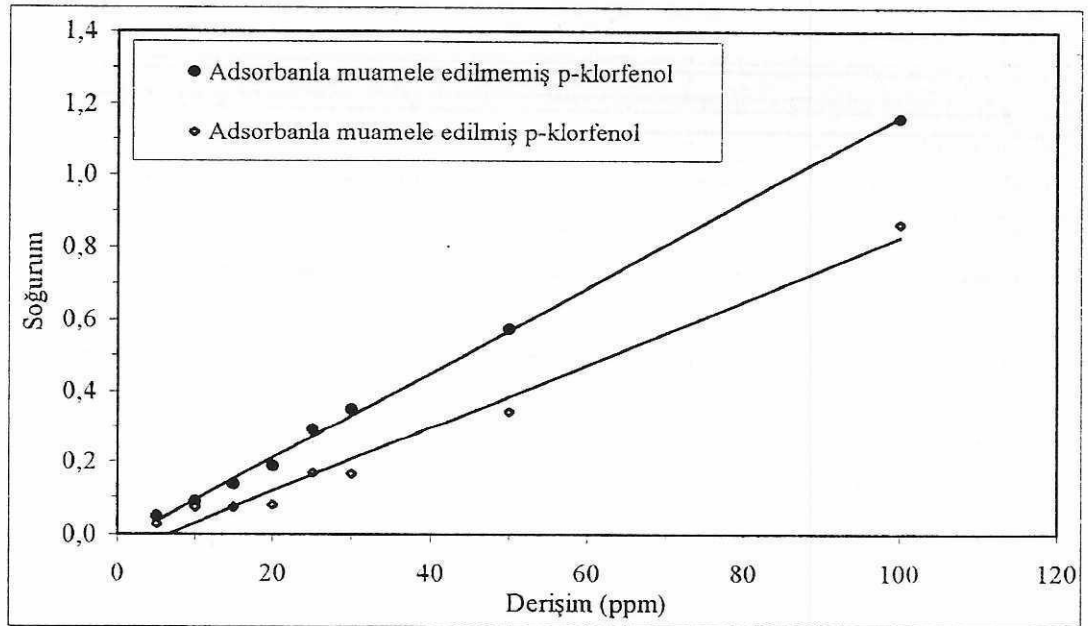
p-Klorfenol- $Ti(EtO)_4$ adsorpsiyon sisteminin değişik sürelerdeki adsorpsiyonlarına ait sonuçları birbirine yakın çıkmıştır ve uygun süre olarak 15 dk'ya karar verilmiştir (Şekil 4.46.)



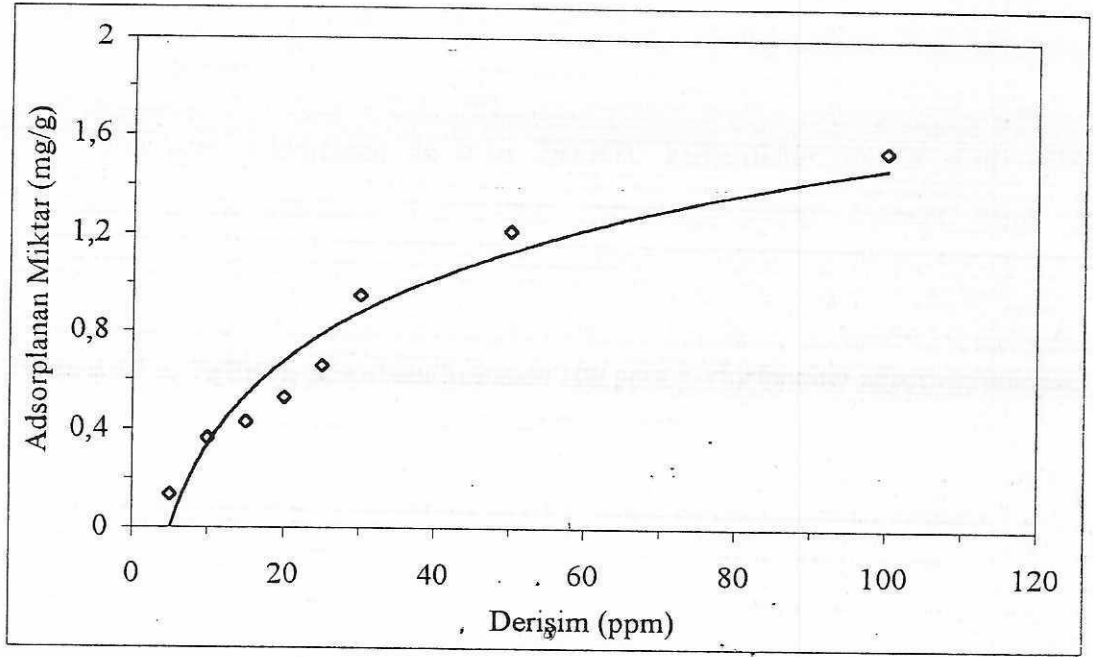
Şekil 4.46. p-Klorfenolün $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonunda çözeltide kalan p-klorfenolün zamanla değişimi

Adsorpsiyon Üzerine p-klorfenol Derişiminin Etkisi

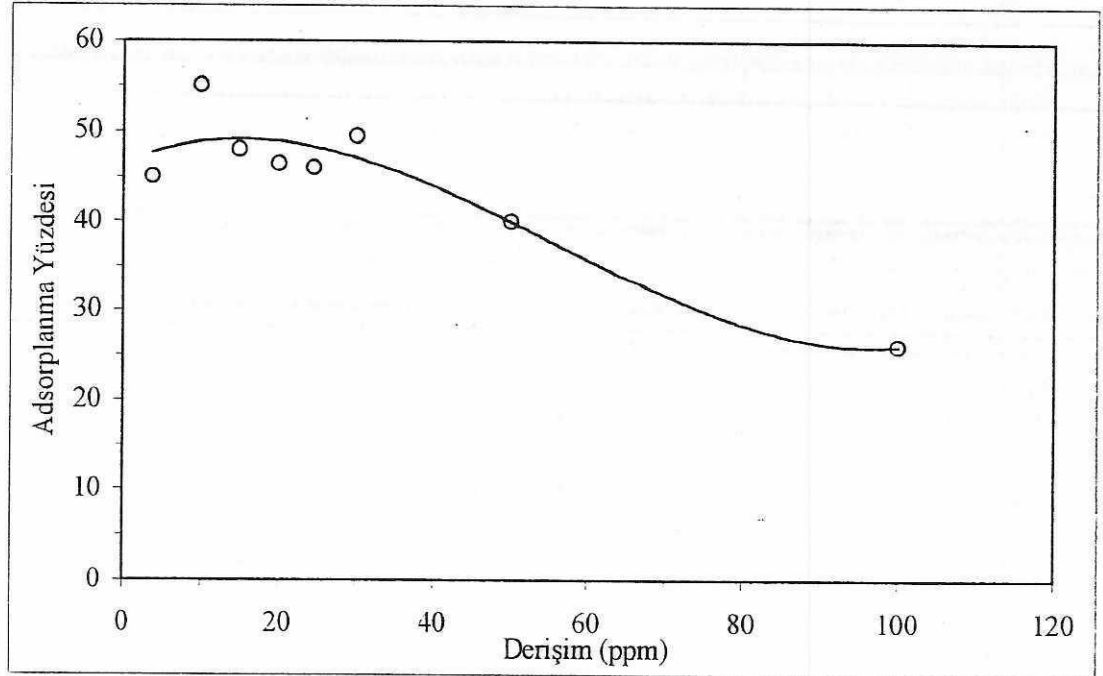
Çeşitli derişimlerde hazırlanan (5-100 ppm) p-klorfenol çözeltileri 0,1g $Ti(EtO)_4$ adsorban tozu ile uygun süre olan 15 dk boyunca muamele edilmiştir. Buna göre soğurumun derişim ile değişimini veren grafikte adsorban tozla muamele edilmemiş p-klorfenol ve muamele edilmiş p-klorfenolün soğurum farkları pek fazla değildir. Bunun nedeni ise adsorpsiyonunun çok iyi olmamasıdır (Şekil 4.47). 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunda dahi yaklaşık 200-250 mg /g adsorplanan miktar bulunmuştur (Şekil 4.48). p-Klorfenol'ün adsorpsiyonu, 50ppm'e kadar %45-50 civarında gerçekleşmektedir. Derişim artışı ile adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır (Şekil 4.49). $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol sistemine ait adsorpsiyon kapasitesi 5,65 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.47. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı ile muamele edilmiş ve edilmemiş p-klorfenol çözeltilerinin UV soğurumunun derişimle değişimi



Şekil 4.48. Adsorplanan p-klorfenolün miktarının başlangıç derişimine bağı olarak değişimi



Şekil 4.49. p-Klorfenolün başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan derişiminin yüzdesi

Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

100 ppm p-klorfenol ile 0,1g $Ti(EtO)_4$ karıştırılarak uygun süre olarak belirlenen 15 dk süresince adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun çok az artışının olduğu söylenebilir.

Tablo 4.15 a. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak soğurum verileri

Adsorban ile muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı
1,162	0,863
0,962	0,568 (25°C)
0,962	0,653 (50°C)

Tablo 4.15 b. $Ti(EtO)_4$ adsorbanı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak adsorplanma yüzdeleri

	20°C	25°C	50°C
Adsorplanma Yüzdesi	25,7	41	32

Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

$Ti(EtO)_4$ adsorban tozunun p-klorfenol adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken p-klorfenol derişimi 100 ppm ve adsorpsiyon süresi 15dk olarak alınmıştır. Kullanılan pH aralığı 3-7'dir.

$Ti(EtO)_4$ adsorban tozunun p-klorfenol adsorpsiyonu üzerine pH etkisi incelenmiş adsorpsiyonun, asidik bölge dolayında normal şartlardakine göre aynı

kaldığı, ancak pH'nin nötrale doğru kaymasıyla adsorpsiyonun %70 kadar arttığı görülmüştür. Bu da p-klorfenol adsorpsiyonunda, pH'nin çok etkili olduğunu göstermiştir (Tablo 4.16).

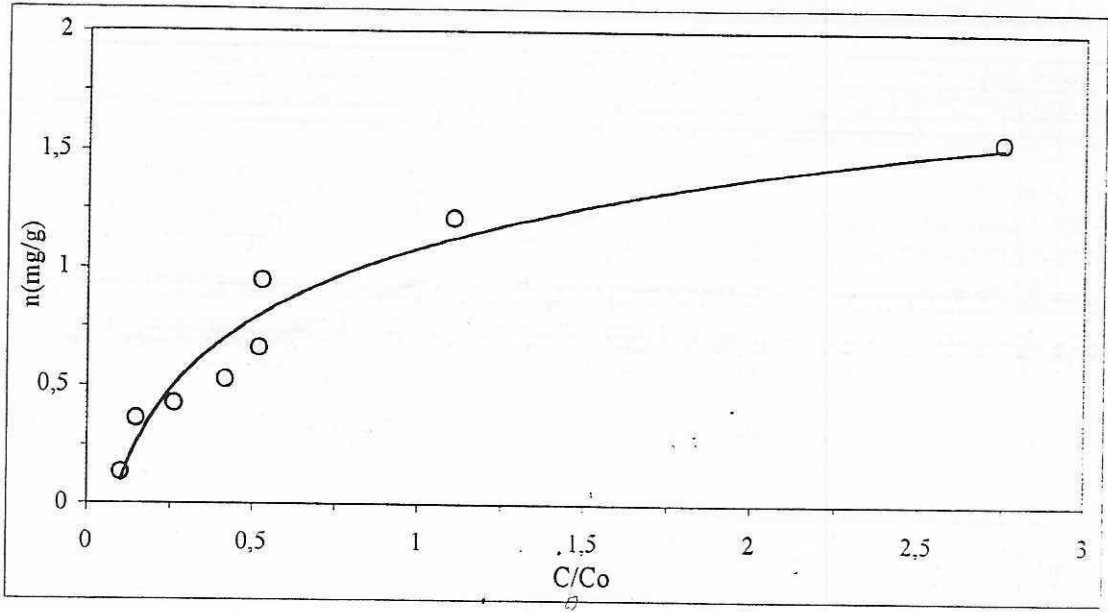
Tablo 4.16. Ti(EtO)₄ adsorbanı üzerinde p-klorfenol adsorpsiyonunun, pH'a bağlı olarak değişim verileri

	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorpsiyonu	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorpsiyonu	Adsorplanan derişim (ppm)
pH = 3	1,125	0,805	28,4
pH = 5	1,146	0,483	58,0
pH = 7	1,123	0,340	70,0

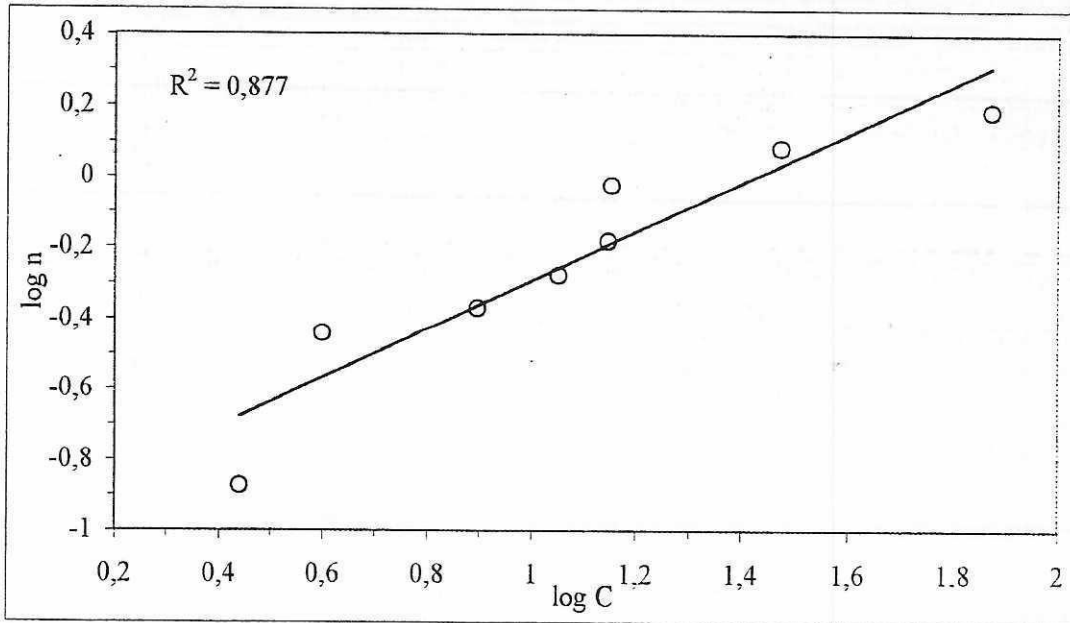
Adsorpsiyon İzotermi

Ti(EtO)₄-p-klorfenol sistemine ait adsorpsiyon verileri yardımıyla çizilen izoterm, herhangi bir genel izoterm şekline uyumu araştırılmıştır. Şekil 4.50'de görüldüğü gibi Ti(EtO)₄-p-klorfenol sistemi için monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiği düşünülmektedir. Gözenek yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığı zaman, gözenekler tümüyle dolduğu için adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır.

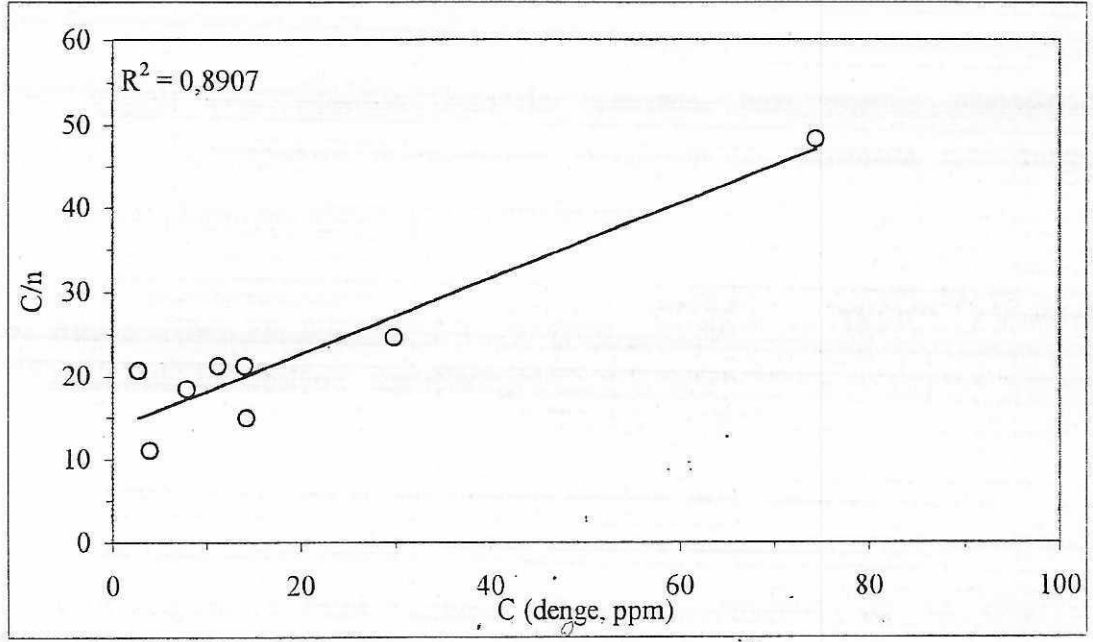
Ti(EtO)₄-p-klorfenol adsorpsiyon sisteminin adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich denklemine göre logC'ye karşı logn değerleri kullanılarak çizilen izoterm grafiğinden, bir doğru elde edilmiştir. Sistemin denkleme çok iyi uyum gösterdiği söylenebilir. Şekil 4.51'de elde edilen grafiğin eğimi 0,6916 ve kayması -0,9826'dur. Eğime eşit olan b sabitinden, bu sistemin adsorpsiyon şiddeti ve adsorpsiyonunun derişime bağlılığı elde edilmektedir. Freundlich denklemine göre, adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini (kapasitesini) veren değer olan a sabiti ise, bu sistem için çizilen izoterm grafiğinin kayma değerinden (-0,9826); 0,1041 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.50. $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol adsorpsiyon sistemine ait genel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.51. $Ti(EtO)_4$ -p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Freundlich denkleminde göre çizilen adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.52. Ti(EtO)₄-p-klorfenol adsorpsiyon sisteminde Langmuir denklemine göre çizilen adsorpsiyon izotermi

Bu sistem için, Langmuir denklemine göre, C'ye karşı C/n grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Elde edilen izotermin Langmuir denklemine uyum gösterdiği söylenebilir. Bu izoterme göre çizilen grafiğin eğiminden $1/n_m$ değeri 0,4476 olarak elde edilmiş, dolayısıyla n_m tek tabaka kapasitesi 2,234 mg/g olarak bulunmuştur. $1/(K \cdot n_m)$ 'e eşit olan grafiğin kayma değeri ise 13,694 ve bu değerden de sistemin adsorpsiyon denge sabiti (K); 0,0326 olarak bulunmuştur (Şekil 4.52).

4.4. KARŞILAŞTIRMALI SONUÇLAR

Çeşitli yeni adsorban maddeler üzerinde, bazı organik maddelerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak aşağıda özetlenmiştir.

A. Anilin, fenol ve p-klorfenolün Ti2MBA, Ti3MBA ve Ti(EtO)₄ adsorbanı üzerindeki adsorpsiyon sonuçları:

1- Ti2MBA, Ti3MBA adsorbanı üzerinde anilin, fenol ve p-klorfenol'ün adsorpsiyonu, her bir adsorbat için oldukça fazladır. Kullanılan adsorbanlara ait adsorpsiyon yüzdeleri azalan sıra ile verildiğinde, tüm adsorbatlar için $Ti-3MBA > Ti-2MBA > Ti(EtO)_4$ olduğu bulunmuştur. Bu da modifiye edilmiş titanetoksitlerin, modifiye edilmemiş titanetoksitlere nazaran ilgilenilen organik maddelerin adsorpsiyonunda, daha etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca p-klorfenolün diğer adsorbatlara göre tüm adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu en fazla olmaktadır. Her bir adsorban için organik maddeleri adsorplama eğilimleri sıralamaları

Ti-2MBA için, p-klorfenol > anilin > fenol

Ti-3MBA için, p-klorfenol > anilin > fenol

Ti(EtO)₄ için, p-klorfenol > fenol > anilin şeklindedir.

2- Adsorpsiyon sistemlerine ait kapasiteleri belirlenmiş ve bu sonuçlara göre yine en fazla adsorpsiyona sahip adsorbatın, anilin ve p-klorfenol olduğu adsorbanın ise modifiye edilmiş titanetoksitler olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.17).

3- Adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkisi incelendiğinde, anilinin kullanılan tüm adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişmediği gözlenmektedir. Fenolün, Ti2MBA adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonu sıcaklıkla %30 dolayında, Ti3MBA ve Ti(EtO)₄ adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonu ise çok az değişmektedir. p-Klorfenolün adsorpsiyonunda, genel olarak sıcaklık adsorpsiyona etki etmemektedir.

- 4- Adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelendiğinde, anilinin Ti2MBA ve Ti3MBA adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda %20 oranında azalma meydana gelmektedir. pH etkisi fenolün, Ti2MBA ve Ti(EtO)₄ adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonunda mantıklı değişim gözlenmemektedir. Ti3MBA üzerinde ise pH artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. p-Klorfenolün Ti2MBA ve Ti(EtO)₄ adsorbantı üzerindeki adsorpsiyonu ise pH artışı ile yaklaşık olarak %50 oranında azalmaktadır.

Tablo 4.17. Tüm adsorbantların fenol, p-klorfenol ve anilin adsorplama kapasiteleri (adsorbat derişimi: 200 ppm, adsorpsiyon süresi: 24 saat)

		Adsorpsiyon sonrasında kalan adsorbantın absorbanı	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Anilin	— Standart	3,093	-
	— Ti-2MBA	0,395	10,460
	— Ti-3MBA	0,406	10,420
	— Ti(EtO) ₄	1,771	5,120
Fenol	— Standart	3,093	-
	— Ti-2MBA	1,478	6,260
	— Ti-3MBA	2,060	4,000
	— Ti(EtO) ₄	2,545	2,120
p-Klorfenol	— Standart	2,443	-
	— Ti-2MBA	0,195	11,040
	— Ti-3MBA	0,230	10,870
	— Ti(EtO) ₄	1,285	5,680

B. Adsorban-adsorbat sistemlerinin adsorpsiyon sonuçlarına göre çizilen adsorpsiyon izotermi ile ilgili sonuçlar (Tablo 4.18) aşağıda sıralanmıştır:

1- Genel izoterm şekillerine göre Ti2MBA-anilin, Ti2MBA-fenol, Ti(EtO)₄-p-klorfenol adsorpsiyon sistemlerinde tek tabakalı ve dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun olduğu gözlenmektedir. Ti2MBA-p-klorfenol, Ti3MBA-anilin, Ti(EtO)₄-anilin adsorpsiyon sistemlerindeki izotermelere göre çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmiştir. Ti3MBA-fenol adsorpsiyon sisteminde yine çok tabakalı adsorpsiyon oluşmaktadır.

2- Freundlich denklemine göre, adsorpsiyon sistemlerine ait çizilen izoterm için en yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip adsorpsiyon sistemlerinin dizilişi ise; Ti2MBA-p-klorfenol > Ti3MBA-anilin > Ti2MBA-anilin > Ti3MBA-fenol > Ti(EtO)₄-p-klorfenol > Ti2MBA-fenol > Ti(EtO)₄-anilin sırası ile verilebilir. Adsorpsiyon sistemlerine ait ve Freundlich denkleminde bulunan adsorpsiyon yetenekleri dikkate alındığında, anilin için Ti-3MBA > Ti-2MBA > Ti(EtO)₄ sıralaması elde edilir ki bu sıralama adsorpsiyon yüzdesi sıralaması ile uyum içindedir. Aynı şekilde bu uyum fenol ve p-klorfenol için de geçerlidir. Adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyonun derişime bağlılığını veren ifade olan adsorpsiyon şiddeti; Ti(EtO)₄-anilin > Ti2MBA-fenol > Ti2MBA-anilin > Ti3MBA-anilin > Ti3MBA-fenol > Ti(EtO)₄-p-klorfenol > Ti2MBA-p-klorfenol sırası ile verilebilir. Buna göre, Ti(EtO)₄ adsorbanı üzerinde anilin adsorpsiyonunu derişim değişimi çok fazla etkilemektedir. Derişim değişimi ile adsorpsiyonu en az etkilenen Ti2MBA-p-klorfenol adsorpsiyon sistemidir.

3- Langmuir denklemine uyumluluk gösteren sistemler ise ;

Ti2MBA-anilin > Ti(EtO)₄-fenol > Ti(EtO)₄-p-klorfenol

sistemleridir. Dolayısıyla bu sistemler için adsorpsiyon tek tabakalı ve kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Buna göre izotermelerden elde edilen tek tabaka kapasiteleri; Ti2MBA-anilin için 42 mg/g, Ti(EtO)₄-p-klorfenol için 2,234 mg/g, Ti(EtO)₄-fenol için 0,3768 mg/g olarak elde edilmiştir. Ti2MBA-anilin, Ti(EtO)₄-p-klorfenol sistemleri için elde edilen genel adsorpsiyon izotermelerinden de tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği gösterilmiştir.

Sistemlere ait denge sabitleri bulunduğunda, en yüksek adsorpsiyonun $Ti(EtO)_4$ -fenol sisteminde olduğu gözlenmiştir. Sistemlerin denge sabiti sıralaması ise;

$$K_{Ti(EtO)_4\text{-fenol}} > K_{Ti(EtO)_4\text{-p-klorfenol}} > K_{Ti2MBA\text{-anilin}} \text{ şeklindedir.}$$

Denkleme uyum gösteren sistemler için tek tabaka kapasiteleri incelenirse $Ti(EtO)_4$ 'ın en yüksek kapasite değerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise $Ti(EtO)_4$ 'ın özgül yüzey alanı $Ti-2MBA$ 'nın özgül yüzey alanından çok büyük olmasıdır. Özgül yüzey alanları

$$Ti(EtO)_4 \rightarrow 246 \text{ m}^2/\text{g};$$

$$Ti-2MBA \rightarrow 0,66 \text{ m}^2/\text{g} \text{ şeklindedir.}$$

Tablo 4.18. Çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait çizilmiş bazı izotermlerden elde edilen sonuçlar

Adsorpsiyon Sistemi	Freundlich Denklemi			Langmuir Denklemi		
	R ²	a Adsorpsiyon Yeteneği	b Adsorpsiyon Şiddeti	R ²	n _m Tek tabaka Kapasitesi (mg/g)	K Adsorpsiyon Denge Sabiti
Ti2MBA-Anilin	0,981	0,588	0,827	0,981	42	0,011
Ti3MBA- Anilin	0,987	0,787	0,815	-	-	-
Ti(EtO) ₄ Anilin	0,969	0,0035	1,327	-	-	-
Ti2MBA-Fenol	0,953	0,0678	0,932	-	-	-
Ti3MBA-Fenol	0,981	0,201	0,799	-	-	-
Ti(EtO) ₄ -Fenol	-	-	-	0,944	0,3768	0,164
Ti2MBA-(p-CF)	0,897	1,227	0,506	-	-	-
Ti3MBA-(p-CF)	-	-	-	-	-	-
Ti(EtO) ₄ -(p-CF)	0,885	0,1041	0,692	0,891	2,234	0,033

4.5. İZOTERMİK KOŞULLARDA YAPILAN ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

Adsorpsiyon sistemine ait termodinamik incelemeler Bölüm 3.5.1. de anlatıldığı gibi gerçekleştirilerek, sisteme ait denge sabitleri belirlenmiş, bu değerlerden de termodinamik fonksiyonlar hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon sistemlerinden elde edilen termodinamik fonksiyonlar incelendiğinde, şu sonuçlar (Tablo 4.19 –4.20) ele geçer;

- 1-Ti2MBA-anilin, Ti3MBA-anilin, Ti3MBA-fenol, Ti2MBA-p-klorfenol, Ti3MBA-p-klorfenol adsorpsiyon sistemlerine ait serbest entalpi değişim değerleri negatif çıktığı için adsorpsiyon kendiliğinden oluşmaktadır.
- 2-Entalpi değişimleri incelendiğinde, Ti2MBA-fenol, Ti(EtO)₄-fenol, Ti2MBA-p-klorfenol, Ti3MBA-p-klorfenol sistemlerinin adsorpsiyonu ekzotermik olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Ti2MBA-anilin, Ti3MBA-anilin, Ti(EtO)₄-anilin, Ti3MBA-fenol sistemlerinin adsorpsiyonu endotermik olarak gerçekleşmektedir.
- 3-Entropi değişimleri incelendiğinde, Ti2MBA-fenol, Ti(EtO)₄-fenol, Ti2MBA-p-klorfenol, Ti3MBA-p-klorfenol, Ti(EtO)₄-fenol sistemlerinin entropi değişimleri negatif değerdedir. Bunun sonucu olarak bu sistemlerin düzenliliğe doğru eğilimlerinin olduğu söylenebilir.

Tablo 4.19. Çeşitli adsorpsiyon sistemlerinin farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri

Adsorpsiyon Sistemi	Adsorbatın Başlangıç Derişimi (ppm)	25°C			50°C		
		Adsorplanan Derişim (ppm)	Adsorplanmadan Kalan Derişim (ppm)	K ₁	Adsorplanan Derişim (ppm)	Adsorplanmadan Kalan Derişim (ppm)	K ₂
Ti2MBA-Anilin	100	88,00	12,00	7,33	89,50	10,50	8,52
Ti3MBA-Anilin	100	88,40	11,60	7,62	93,50	6,50	14,4
Ti(EtO) ₄ -Anilin	100	19,19	80,10	0,24	22,20	77,80	0,29
Ti2MBA-Fenol	15	5,30	9,70	0,55	1,20	13,80	0,09
Ti3MBA-Fenol	15	7,95	7,05	1,13	8,05	6,95	1,16
Ti(EtO) ₄ -Fenol	15	6,30	8,70	0,72	6,00	9,00	0,67
Ti2MBA-(p-CF)	100	87,50	12,50	7,00	82,20	17,80	4,62
Ti3MBA-(p-CF)	100	96,10	3,90	24,6	89,90	10,10	8,90
Ti(EtO) ₄ -(p-CF)	100	41,00	59,00	0,70	32,00	68,00	0,47

Tablo 4.20. İzotermik koşullarda çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait elde edilen termodinamik özellikler

Adsorpsiyon Sistemi	$\Delta G^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	$\Delta G^{\circ}_{50^{\circ}\text{C}}$ (J/mol)	ΔH° (J/Kmol)	$\Delta S^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ (J/Kmol)	$\Delta S^{\circ}_{50^{\circ}\text{C}}$ (J/Kmol)
Ti2MBA-Anilin	-4935,20	-5753,50	4909,80	33,04	33,01
Ti3MBA-Anilin	-5031,40	-7159,80	20605,00	86,03	85,96
Ti(EtO) ₄ -Anilin	3546,20	3370,90	5761,90	7,44	7,40
Ti2MBA-Fenol	1499,30	6552,40	-60159,10	-206,90	-206,54
Ti3MBA-Fenol	-296,20	-393,90	888,20	3,97	3,969
Ti(EtO) ₄ -Fenol	813,90	1091,50	-2551,90	-11,29	-11,28
Ti2MBA-(p-CF)	-4821,10	-4108,60	-13615,30	-29,50	-29,43
Ti3MBA-(p-CF)	-7939,10	-5870,80	-33332,90	-85,20	-85,00
Ti(EtO) ₄ -(p-CF)	901,70	2024,20	-12765,00	-45,86	-45,79

14.6. ADYABATİK KOŞULLARDA YAPILAN ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

Adsorpsiyon sistemine ait kalorimetrik sonuçlara göre bulunan adsorpsiyon ısıları (ΔH°_{ads}), Tablo 4.21'de verildiği gibidir. Sonuçlar, kullanılan adsorban tozların hepsi için fenol adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon ısılarının yüksek olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.21. Adyabatik koşullarda çeşitli adsorpsiyon sistemlerine ait elde edilen adsorpsiyon ısıları

Adsorbanla Muamele Edilen Adsorbat	Adsorpsiyon Isısı (J/mol)		
	Ti-2MBA	Ti-3MBA	Ti(EtO) ₄
Anilin	$-5,06 \cdot 10^6$	$-5,59 \cdot 10^6$	$-5,67 \cdot 10^5$
Fenol	$-9,46 \cdot 10^7$	$-9,60 \cdot 10^7$	$-1,96 \cdot 10^8$
p-Klorfenol	$-1,12 \cdot 10^6$	$-1,23 \cdot 10^7$	$-1,13 \cdot 10^7$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorban sistemlerinin adsorpsiyonu incelendiğinde modifiye edilmiş titanetoksitlerin, modifiye edilmemiş titanatoksitlere göre adsorpsiyon yeteneğinin fazla olduğu görülmektedir. Adsorbat olarak kullanılan organik maddelerden p-klorfenol ve anilinin tüm adsorban üzerindeki adsorpsiyonu oldukça fazla iken fenolün adsorpsiyonu en azdır.

Adsorpsiyon sistemleri üzerine sıcaklık etkisinin pek fazla olmadığı söylenebilir. Adsorpsiyona pH etkisinin de çok fazla olmamakla birlikte p-klorfenolün adsorpsiyonunu etkilemektedir.

Adsorpsiyon izotermine bakıldığında Freundlich izotermine uyan sistemler için bulunan adsorpsiyon yetenekleri ile adsorpsiyon yüzdesi sıralaması uyum içindedir. Langmuir izotermine uyum gösteren üç adsorpsiyon sisteminde adsorpsiyonun tek tabakalı olarak meydana geldiği belirlenmiştir.

Termodinamik özellikleri incelendiğinde adsorpsiyon yeteneği ve adsorpsiyon yüzdesi en fazla olan sistemin serbest entalpi değişimi de en negatif olmaktadır. Entalpi değişimleri incelendiğinde ise, p-klorfenol ve fenolün adsorpsiyonunun ekzotermik, anilin adsorpsiyonunun ise endotermik olduğu gözlenmiştir. Yine adsorpsiyonu ekzotermik olarak gerçekleşen fenol ve p-klorfenolün adsorpsiyonuna ait entropi değişimleri negatif değerde yani düzensizliğin azalması yönünde olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu çalışmanın devamını teşkil etmek üzere bazı öneriler sunulabilir.

Bunlar:

- Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak ve adsorpsiyon sisteminin değişik koşullar altındaki davranışını kestirebilmek için modelleme çalışmaları yapılabilir.
- Adsorpsiyon koşullarını iyileştirmek için modifikasyonda farklı asitler kullanılabilir.
- Yine adsorpsiyon koşullarını iyileştirmek için adsorban tozların hazırlanması sırasında ısı işlem sıcaklığı değiştirilerek farklı gözenek büyüklüğüne sahip adsorbanlar elde edilebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Hiroki Tamura and Ryusaburo Furuichi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 195, 241-249, 1997
2. Hohl, H., Stumm, W., *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 281-288, 1976
3. Shanali, L., Luthy, G.R., *Environ. Sci. Technol.*, 24, 363-373, 1990
4. Alan T. Stone., *Environ. Sci. Technol.*, 21, 979-988, 1987
5. Jae-Seong Rhee, Min -Woo Jung, Ki-Jung Paeng ; *The Japan Society for Analytical Chem.*, 14, 1089 - 1092, 1998
6. Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Türk Çevre Mevzuatı, Cilt II
7. Marwin K. Kemp., *Physical Chemistry.*, Böl.11, Sayfa 661-666
8. I. Luzinov, I. Euchuk, S. Minkol, S. Yoronov; *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 299-305, 1998
9. V. N. Kislenko, *Journal of Colloid and Interface Science*; 202, 74-83, 1998
10. J.M. Peula, R. Hidalgo- Alvarez and F.J. delas Nieves; *Journal of Colloid and Interface Science*; 201, 132-138, 1998
11. Bert .M. Weckhuysen, Gerhard Mestl, Michael F. Rosynek, Thomas R. Karawietz, James F. Haw, and J.H. Lunsford; *Journal Phys. Chemistry B.*, 102, 3773-3793, 1998
12. S. Yu. Kanpav, M. A., Maiorov; *Surface Science*, 393, 108-125, 1997
13. Ludwig, C. Schindler, P. W., *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, (284-290), 1995
14. Huang, C.P., Stumm, W. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43, 409-420, 1973
15. Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 469-475, 1976
16. Xu-Chen, Wang-Cindulee ; *Marine Chemistry*, 44, 1-23, 1993
17. Yu Yang, Steven B. Hawthorne, David J. Miller ; *Analytical Chemistry* 70, 1866- 1869, 1998
18. W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*. 2. Aufl. Weinheim, Carl. Chemie. 1968.
19. M. G. Voronkov, V. P. Mileshkevich and Y. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, New York, London, Plenum Publ. Co. 1978.

20. H. Schmidt, FHG-Berichte, H.1, 18, (1984).
21. H. Schmidt, G. Tünker and H. Scholz, EP 0036648, (1981).
22. H. Schmidt, H. Scholze and G. Tünker, J. Non-Cryst. Solids., 80, 557-563, (1986).
23. H. Scholze, J. Non-Cryst. Solids., 73, 669, (1985).
24. R. Nass, E. Arpaç, W. Glaubitt and H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids., 121, 370-374, (1990)
25. H. Schmidt and B. Seiferling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 73, 739, (1986).
26. H. Schmidt, J. Adhesion, Vol. 22, 77-80, (1987).
27. H. Schmidt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 32, 327, (1984).
28. E. Arpaç, VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Kuşadası, İzmir, (1988).
29. D. Ravaine, A. WSeminel, Y. Charbouillot and M. Vincens, J. Non-Cryst. Solids., 82, 210-219, (1986).
30. L.L. Hench and D.R. Ulrich, Science of ceramic chemical processing, (Wiley, New York), (1986).
31. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Bet. Cer. Thro. Chem. II., (1986).
32. K.Edelman, Ann, 57, 319, (1846).
33. H. Dislich, Angew. Chem., 83, 428, (1971).
34. R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 344, (1969).
35. K.S. Madisdiyani, R.T. Dollof and J.S. Smith, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 523, (1969).
36. S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids., 42, 404, (1980).
37. J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids., 48, 1, (1982).
38. J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Solids., 48, 105, (1982).
39. H.L. Hench, G. Orcel and J.L. Nogués, ref. 8., p. 35.
40. B.E. Yodas, J. Mater. Sci., 12, 1203, (1977).
41. S.P. Mukherjee and J. Zarzycki, J. Mater. Sci., 11, 341, (1976).
42. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schhaefer and C.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids., 48, 47, (1982).
43. H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids., 100, 51, (1988).
44. W. Geffchen und E. Berger, DPR-Nr. 736(1939) 411.

45. V. Gottardi, *Hersg. J. Non-Cryst. Solids.*, 48, (1982).
46. H. Scholze, *Hersg. J. Non-Cryst. Solids.*, 63, (1984).
47. J. Zarzycki, *Hersg. J. Non-Cryst. Solids.*, 82, (1986).
48. S. Salka, *Hersg. J. Non-Cryst. Solids.*, 82, (1986).
49. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, *Hersg., Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73, (1986).
50. *Proct. Int. Congress, Better Ceramics Through Chemistry III*, Reno, U.S.A., April, (1988).
51. H.L. Hench and D.R. Ulrich, *Hersg., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, (Wiley, New York), (1984).
52. H.L. Hench and D.R. Ulrich, *Hersg., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, (Wiley, New York), (1986).
53. J.D. McKenzie and D.R. Ulrich, *Hersg., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, San Diego, U.S.A., February, (1987).
54. C. Guizard, A. Larbot et L. Cot, *Procedes Sol-Gel*, La Grande Motte, 2-6 Octobre, (1988)
55. R.A. Assink and B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids.*, 99, 359-370, (1988).
56. B.D. Kay and R.A. Assink, *J. Non-Cryst. Solids.*, 104, 112, (1988).
57. L.C. Klein and G.J. Garvey, *J. Non-Cryst. Solids.*, 39, 45, (1980).
58. G. De With, R.A. terstra and R. Metselaar, *Euro-Ceramics*, Netherlands, 18-23 June, (1989)
59. R.C. Mehrotra, *Sol-Jel Science and technology*, Sao-Carlos (SP), Brazil, 14-19 August, (1989)
60. J.D. McKenzie, *J. Non-Cryst. Solids.*, 48, 1, (1982).
61. H. Dislich, *Angev. Chem. Int. Ed.*, 10, 363, (1971).
62. B.J.J. Zelinski and D.R. Uhlman, *J. Phys. Chem. Solids.*, 45, 1069, (1984).
63. J.D. McKenzie, *J. Non-Cryst. Solids.*, 73, 631, (1985).
64. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids.*, 48, 31, (1982).
65. H. Dislich and P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids.*, 48, 11, (1982).
66. D.E. Clark, eds: H.L. Hench and D.R. Ulrich, *Science of Ceramic Chemical Processing*, (Wiley, New York), p. 237, (1987).

67. J.D. Mckenzie eds: H.L. Hench and D.R. Ulrich, Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, (Wiley New York), (1984).
68. E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, eds: C.J. Briker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Better Ceram. Thro. Chem. II., (Mater. Res. Soc. Pittsburg), (1986).
69. G.Phillip and H.Schmidt, J. Non-Cryst. Solids., 63, 283, (1984).
69. E. Wu, K.C. Chen and J.D. Mackenzie, eds: C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Better Ceram. Thro. Chem. III., (Nort. Holland, New York),(1984).
71. H. Dislich and E. Husmann , Thin Solid Films, 77, 129,(1981).
72. J. Livage and M. Henry., eds: J.D. Mckenzie and D.R. Ulrich, Hrsg., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, (Wiley and sons); 192-193, (1988).
73. K.A. Berglund, D.R. Tallant and R.G. Dosh, eds: J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, (Wiley and sons), 94-98, (1988).
74. F. Kirkbir and H. Komiyama, eds: C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Better Ceramics Through Chemistry III, 263-268, (U.S.A.), (1988).
75. J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids., 100, 162-168, (1988).
75. E.M. Rabinovich et al., eds: L.L. Hench and D.R. Ulrich, Science of Ceramic Chemical Processing, (Wiley, New York), cp.22, (1986).
77. K. Kamata, Eur. Pat. Appl. Ep. 55459 A1, p: 34, (1982).
78. L. Cot, A. Larbot and C. Guizard, ref. 70.
79. M.J. Gieselmann, M.A. Anderson, M.D. Moosemiller and C.G. Hill, Sep. Sci. Technol., 23, 1695-1714.
80. A. Kaiser and H. Schmidt, Glastechn. Ber., 54, 338, (1981).
81. L. Cot, A. Larbot and C. Guizard, ref. 60., p: 211-222.
82. A. Larbot, J.A. Alary, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, ref. 51., p: 659.
83. C.S. Ashley and S.T. Read, eds: C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Mater. Res. Soc., Pittsburg, PA, 671, (1986).
84. I. Keiji, T. Deguchi and M. Murakami, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 69/171883 A2, pp. 10, (1987).

85. M. Murakami, T. Deguchi and K. Izumi, Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP. 63/190174 A2, 5pp., (1988).
86. Emmanuel, P.G., ref. 60., p:691.
87. C. Sanchez, W. Nabavi and F. Taulelle, ref. 105., p:93.
88. B.C. Bunker, C.H.F. Beden, D.R. Tallant, S.L. Martinez and G.L. Turner, ref. 105., p:105-110.
89. L.G. Hubbert-Pfalsgraf, New. J. Chem., 11, 663, 1987.
90. D.C. Bradley, M.A. Soad and W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 2002, 1954.
91. D.C. Bradley, W. Wardlaw, Nature, 165, 75, 1950.
92. D.C. Bradley, L. Kay and W. Wardlaw, Chem. Ind., 746, 1953.
93. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, J.D. Swanusck and W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 2025, 1952.
94. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 2027, 1952.
95. J.J.Ebelman and M. Bouquet, Ann., Chim. Phys., 17, 54, 1846.
96. J.J. Ebelman, Ann., 57, 331, 1846.
97. R.C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids., 100, 1-15, 1988.
98. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solids. State. Chem., 1989.
99. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Metal alkoxides, (Academic Press, London), 1978.
100. B.E. Yoldas, J. Mater. Science, 12, 1203, 1977.
101. R.C. Mehrotra, J. Non-Cryst. Solids., 100, 1-5, 1988.
102. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, J. Non-Cryst. Solids., 89, 84, 1987.
103. ref. 85 ., p: 206.
104. S. Doeuff, M. Henry and C. Sanchez, eds: C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Better Ceramic Through Chemistry II, 717, (U.S.A.), (1986).
105. C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuf and A. Leautic, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds: J.D. Mckenzie and D.R. Ulrich (Wiley, New York), 77,(1988).
106. ref. 88., (1986).
106. Shaw.D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Böl. 5,6., Sayfa 98-132

107. Sarıkaya. Y., Fizikokimya, Böl.6., Sayfa 666
108. Kawasaki.N., Tanada. S., Nakamura. T., Ohue. T., Abe.I., Journal of Colloid and Interface Science., 195,164-168,(1997)
109. Natal-Santiago.M.A., Dumesic.J.A., Journal of Colloid and Interface Science.,175,252- 268,(1998)
- 110.Luck.W.A.P., Rangriwatananon.K., Colloid Polym. Science,275,964-971,(1997)
111. Duda. Y., Henderson.D.,Millan-Malo.B.,Pizio.,Orest., J.Physical Chemistry.B., 101,10680-10687, (1997)
112. Mezzasalma.S.A.,J.Chem. Phys., 107,21,(1997)
113. Orlanda .T.M., Kimmel.G.A., Surface Science., 390.79-85,(1997)
114. Binks.B.P., Fletcher.P.D.I.,Kotsev.N.S., Thompson.R.L., Langmuir.,13,6669-6682,(1997)
- 115.Bruschi.L., Borghesani.A.F., Delfitto.G., Mistura. G., Rev.Sci.Instrum.,68,12, (1997)
117. Davydov.A.A., Kinetics and Catalysis., 38.,836-839,(1997)
118. Shapiro.A.A., Stenby.E.H., Journal of Colloid and Interface Science., 201,146-157,(1998)
119. Morishige.K., Shikimi.M., Journal of Chem. Phys.108,7821-7824,(1998)
- 119.Peck.W.J., Beck.D.E., Mahon.D.I., Koel.B.K., J.Physical Chemistry.B., 102,3321- 3323, (1998)
- 121 . Toth. J., Journal of Colloid and Interface Science.,163,299-302,(1994)
122. Au.C.T.,Chen. M.D., Chemical Physics Letters., 278, 238-244, (1997)
123. Zhdanov.V.P., Surface Science., 392, 185-198, (1997)
124. Cerofoloni.G.F., Meda.L., Journal of Colloid and Interface Science,202,104-123,(1998)
125. Bandosz.T.J., buczek.B., Grzybek.T., Jegiello.J., Fuel., 16,1409-1416, (1997)
126. Matsui.F., Yeom.H.W.,Imanishhi.A.,K.Isawa.,Matsuda.I.,Ohta.T.,Surface Science.,401,L413-L419,(1998)
127. Sushchkh,M.,J.Lauterbach.J., Weinberg.W.H., .,Surface Science., 393,135-140,(1997)
128. Guinn.V.K., Rhoades..D.R., Herz.R.K., Surface Science., 393,47-63,(1997)

129. Uebing .C., Naumovets.A.G., Surface Science., 390, 63-69,(1997)
130. Laidler,L.K., Meiser,J.H., Physical Chemistry., Böl.17., 769-808
131. Adamson, W.A., Physical Chemistry of Surface., Böl. 8. Sayfa, 397-433
132. Keith,J.Laidler., John. H.Meiser., Physisical Chemistry., 17(771-776)
133. Shonali Laha and Richard G. Wthy., Environmental Science Technology ., 24, 363-373,1990
134. Nadezhda L. Filippova ; Journal of Colloid and Interface Scievce 195,203-215,1997
135. P.R.Van Tassel; J. Chem. Phys., 107, 9530-9534, 1997
136. V.N.Kislenko, Journal of Colloid and Interface Science; 202,74-83,1998
137. J.M. Peula, R. Hidalgo- Alvarez and F.J. delas Nieves; Journal of Colloid and Interface Science; 201,132-138,1998
138. Takanori-Takive; Akino Uemura, Narihivo Ikada, Kinsi Motomura and Makoto Aratona Journal of Physycal Chemistry B. 102, 3724-3729, 1998
139. Biber,M.V., and Stumm.W., Environ. Sci. Technol. 28, 763- 1994
140. McBride ,M.B., and Wesselink.L.G., Environ. Sci. Technol.2, 703, 1998
141. Kung, K.S. and McBride .M.B., Clays Clay Miner. 37, 333-343, 1989
142. Brownawel, B.J., Chen,H., Colier,J.M., Westall.JC., Environ. Sci. Technol., 24,1234-1241,1990
143. Zachara,J.M., Insworth,C.C.,Cowan,C.E., Schimidt,R.L., Environ. Sci.Technol. 24, 118-126, 1990
144. Mc Bridge, M.B.and Wesselink, L.G.,Environ.Sci. Technol., 22,703-708,1988]
145. Laha, S., Luthy,R.H. , Environ. Sci. Technol. 24, 363-373, 1990
146. Waite .T.D.,Torikov ,A., Journal of Colloid and Interface Science,119,228-235,1987
147. Waite .T.D.,Torikov ,A.,Smith,J.A., Journal of Colloid and Interface Science, 119, 412- 444, 1986
148. Torrents,A., Stone, A.T., Environ. Sci. Technol. 25, 143-149, 1991
149. Guangyao Aasheng, Shihe Xu and Stephen A.Boyd ; Clay and Clay Minerals , 45, 659-669, 1997
150. Quinton .J., Thomsen.L., Dastoor.P., Surface and Interface Science., 25, 931-936, 1997

151. Hiroki Tamura and Ryusaburo Furuichi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 195, 192-202, 1997
152. Yong Soon Chung , Kang Woo Lee, Yeo Seong Yoon, Soo Han Kwon and Kwang Soo Lim; *Bull. Korean Chem. Soc.* ,13, 212-214 , 1992
153. Herbelin, A., and Westall J.,” Report 96-01, Department of Chemistry , Oregon State University, Corvallis, OR,1996
- 154 . Vasudevan ,D.,Stone ,T.A ., *Journal of Colloid and Interface Science*, 202,1-19, 1998
155. Hiroki Tamura, Egon Matizevre, Lois Meites, *Journal of Colloid Interface Science* 92,303-314, 1983
156. Venkataramani,K.S., Venkateswarlu, K.S., Shankar, J., *Journal of Colloid and Interface Science* , 67, 187-194, 1978
- 157 . Tewari, P.H., Lee, W., *Journal of Colloid and Interface Science*, 52, 77-86, 1975
158. Benjamin.M.M., *Leckie Journal of Colloid and Interface Science*, 79, 209-221, 1981
- 159 . Forbes,E.A., *Journal of Colloid and Interface Science*,49, 403-409, 1974
160. A.T.Stone, A.Torrents, Jean Smolen, D.Vasudevan, *Journal of Hadley Environmental Science Technology.*, 27, 895-909, 1993
161. Lyklema,J., Breeuwsma, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, 43,437-448,1973
162. Sperline,R.P., Song,Y.,*Langmuir*,; 13,6985-6994,1997
- 163 . Guo,Q., Cocks,I.,Williams, E.M., *Surface Science*, 393, 1-11, 1997
- 164 . L.J. Budinski –Petkoviç and Kozmidis –Luburic ; *Physical Review B.* ,56 , 6904- 6908,1997
165. B. Bonier; *Physical Review* 56,7304-7305,1997
166. Oberholzer, M.R., Wagner, J.N., M-Lenhof, A., *J.Chem.Phys.*21, 9157-9167, 1997
167. Tüzün. C, *Aromatik Bileşikler.*, Bölüm 6,9., Sayfa 121-161
168. D.D.Perrin.,W.L.F.Armarego., D.R.Perrin., *Purification of Laboratory Chemistry.*, pg.108
169. Yayına gönderilmiş çalışma ., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*

6. EKLER

Tablo 1. Ti2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

(Adsorbant ile muamele edilmemiş anilinin absorbanı; 1,490)

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,226	25,3
15	0,140	15,3
30	0,119	13,3
60	0,119	13,3

Tablo 2. Ti2MBA adsorbantı üzerinde anilinin adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:30 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbanı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbanı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
15	0,224	0,027	13,1	87,6
50	0,709	0,080	43,8	87,6
75	1,091	0,130	66,1	88,1
100	1,394	0,170	87,8	87,8
125	1,829	0,251	107,8	86,2
150	2,125	0,295	129,2	86,1
250	3,70	0,538	213,6	85,4
500	7,30	1,590	386,4	77,3

Tablo 3. Ti2MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,140	8,83
15	0,141	7,2
30	0,076	4,8
60	0,074	4,6

Tablo 4. Ti2MBA adsorbantı üzerinde fenol adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:30 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,087	0,044	2,45	49
10	0,172	0,078	5,45	54,5
15	0,256	0,145	6,50	43,4
20	0,344	0,166	10,40	51,8
25	0,354	0,183	12,10	48,4
30	0,522	0,243	16,0	53,4
50	0,864	0,476	22,4	44,8

Tablo.5. Ti2MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun zamana bağı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,811	70,4
15	0,448	38,9
30	0,386	32,7
60	0,546	47,4

Tablo.6. Ti2MBA adsorbantı üzerinde p-klorfenolün adsorpsiyonunun, derişime bağı olarak değişim verileri (Süre:30 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,045	<0,001	4,89	>97,8
10	0,112	<0,001	9,89	>98,0
15	0,175	<0,001	14,9	>99,3
20	0,223	<0,001	19,8	>99,0
25	0,284	<0,001	24,8	>99,2
30	0,353	0,073	23,8	79,3
50	0,593	0,082	43,1	86,6
100	1,309	0,165	87,4	87,4

Tablo.7. Ti3MBA adsorbantı üzerinde 100 ppm anilin adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,210	14,7
15	0,173	12,1
30	0,141	9,9
60	0,120	9,4

Tablo. 8. Ti3MBA adsorbantı üzerinde anilin adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:30 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,144	<0,001	4,93	>98,6
10	0,286	<0,001	9,93	>99,3
15	0,210	<0,001	14,93	>99,5
20	0,271	<0,001	19,9	>99,5
25	0,341	0,025	23,1	92,4
30	0,414	0,034	27,5	91,6
50	0,707	0,072	44,9	89,8
100	1,429	0,141	90,1	90,1
250	3,436	0,422	219,3	87,7

Tablo.9. Ti3MBA adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,096	6,16
15	0,090	5,77
30	0,090	5,77
60	0,089	5,60

Tablo.10. Ti3MBA adsorbantı üzerinde fenolün adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:15 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,087	0,017	3,99	79,8
10	0,164	0,053	6,77	68
15	0,234	0,07	10,5	70
20	0,318	0,095	14,0	70
25	0,397	0,116	17,7	70,8
30	0,478	0,153	20,4	68
50	0,803	0,285	32,3	64,6
100	1,582	0,571	63,9	63,9

Tablo.11. Ti3MBA adsorbani üzerinde 100 ppm p-klorfenol adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,083	6,8
15	0,078	5,1
30	0,062	4,8
60	0,060	4,7

Tablo.12. Ti3MBA adsorbani üzerinde 100 ppm p-klorfenol adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre: 15 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbanla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbanla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,055	<0,001	4,89	>97,8
10	0,116	<0,001	9,8	>98,0
15	0,176	<0,001	14,9	>99,3
20	0,241	<0,001	19,8	>99,0
25	0,302	<0,001	24,8	>99,2
30	0,357	<0,001	29,8	>99,3
50	0,601	<0,001	49,9	>99,8
100	1,236	0,05	95,9	95,9

Tablo 13. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,736	50,8
15	1,281	88,3
30	1,250	87,2
60	1,310	90,3

Tablo 14. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 100 ppm anilinin adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:15 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,067	0,06	0,5	10
10	0,136	0,122	1,01	10,1
15	0,214	0,192	1,5	10
20	0,293	0,250	2,8	14
25	0,355	0,303	3,7	15
30	0,409	0,366	3,2	11
50	0,685	0,543	10,4	20
100	1,450	1,161	19,9	19,9

Tablo 15. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,320	Adsorpsiyon yok
15	0,311	Adsorpsiyon yok
30	0,310	Adsorpsiyon yok
60	0,321	Adsorpsiyon yok

Tablo 16. $Ti(EtO)_4$ adsorbantı üzerinde 15 ppm fenolün adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre:2 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,100	0,09	0,5	10
10	0,208	0,15	2,8	2,8
15	0,328	0,249	3,6	24
20	0,426	0,335	4,3	22
25	0,541	0,385	7,2	29
30	0,652	0,463	8,7	29
50	1,068	0,970	4,6	9,2
100	2,171	2,042	6,0	6,0

Tablo 17. Ti(EtO)₄ adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişim verileri

Zaman (dk)	Absorbans	Çözeltide kalan adsorbat derişimi (ppm)
2	0,670	93,7
15	0,511	91,6
30	0,730	94,4
60	0,511	91,6

Tablo . 18. Ti(EtO)₄ adsorbantı üzerinde 100 ppm p-klorfenolün adsorpsiyonunun, derişime bağlı olarak değişim verileri (Süre: 15 dk)

Derişim (ppm)	Adsorbantla muamele edilmemiş adsorbatın absorbansı	Adsorbantla muamele edilmiş adsorbatın absorbansı	Adsorplanan adsorbatın derişimi (ppm)	Adsorplanma yüzdesi
5	0,047	0,026	2,2	45
10	0,089	0,035	6,02	60
15	0,137	0,072	7,1	48
20	0,185	0,103	8,8	44
25	0,291	0,162	11,0	44
30	0,349	0,165	15,8	53
50	0,574	0,342	20,2	40
100	1,162	0,863	25,7	26