

T.C.
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

ORGANİK KİRLİLİĞİ ÖNLEMEDE KULLANILABİLECEK ADSORBAN
SENTEZİ VE UYGULANMASI

131175

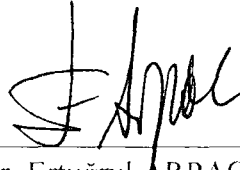
Funda SAYILKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

131175
I.S. NİĞENTİNGİZİN KURULU
DENEYLER MERKEZİ

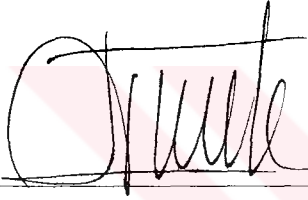
Malatya-2003

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,
Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS
TEZİ olarak kabul edilmiştir.



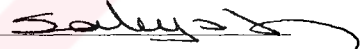
Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

(Başkan)



Prof. Dr. Ahmet METE

(Uye)



Doç. Dr. Şadiye N. ŞENER

(Danışman)

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

15.17.12003



Doç. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK KİRLİLİĞİ ÖNLEMEDE KULLANILABİLECEK ADSORBAN SENTEZİ VE UYGULANMASI

Funda SAYILKAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ix+57 Sayfa

2003

Danışman: Doç. Dr. Şadiye N. ŞENER

Organik kirliliklerin adsorpsiyonu için yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, sol-jel prosesi kullanılarak laboratuvar koşullarında sentezlenen MO_x formundaki adsorbanların sentezlenerek kullanıldığı birkaç çalışma mevcuttur. Hemen hemen bütün adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanlar ticari olarak satın alınarak, ya doğrudan ya da değişik yollarla modifiye edildikten sonra kullanılmaktadır. Oysa bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması son derece zor olan bazı kirliliklerin, spesifik adsorbanlar tarafından uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Çözelti fazındaki organik kirliliklerin spesifik olarak adsorpsiyonunu sağlayacak özellikte bir adsorbanın hem sentezlenmediği hem de kullanılmadığı belirlenmiştir.

Fenol ve 4-nitrofenol'ün adsorpsiyonu esas alınarak, mevcut adsorban maddelere alternatif yeni adsorbanların sentezi ve uygulaması gerçekleştirilmiştir. Spesifik adsorpsiyon sağlayacağı düşünülerek, bir kısım adsorban bu amaçla sentezlenmiştir. Adsorban maddeler doğrudan alkoksit-hidroksit-oksit ve oksit formlarda kullanıldıkları gibi, yüzeyleri amino fonksiyonel silanın kısmi hidroliz ürününün ağırlıkça %50 derişimde hazırlanan alko-

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM
BÜYÜK MANTARON
MEMLEKETİ

çözeltileri ile kaplandıktan sonra, sulu ve/veya susuz çözeltilerdeki fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Elde edilmiş olan adsorbanların fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonu üzerine sırasıyla, adsorbat derişiminin, adsorban miktarının, temas süresinin ve pH'ın etkisi incelenerek, adsorpsiyonun maksimum olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Türlerin adsorplanmamış miktarları UV-spektrometrik ölçümlerle belirlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda, metal alkoksit-fenol ve metal alkoksit-4-nitrofenol türevlerinden elde edilen adsorbanların, spesifik adsorban olarak kullanılacakları belirlenmiştir.

Anahtar Kelime: sol-jel prosesi, metal alkoksit, adsorpsiyon, adsorban, fenol, 4-nitrofenol



ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND APPLICATION OF ADSORBENT FOR REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS

Funda SAYILKAN

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

ix+57 pages

2003

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şadiye N. ŞENER

Only a few studies are found on the inspection of the chemical literature on removal of organic contaminants by adsorption with adsorbents prepared in the MO_x form. A great majority of the adsorbents that are used in these studies are commercial adsorbents and are either used as purchased or after various modifications. Removal by specific adsorbents, however, is important for some difficult contaminants. Neither synthesis nor application of a specific adsorbent for organic contaminants in the solution phase has been encountered.

Based on the adsorption of phenol and 4-nitrophenol, synthesis and application of new adsorbents as alternatives were realized. These new adsorbents were either directly used in the form of alkoxide-hydroxide-oxide and oxide forms, or after being coated with alcoholic solution of the partial hydrolysis product of amino functional silane prepared in dry methanol as 50% (w/w) for adsorption of phenol or 4-nitrophenol in aqueous and/or non-aqueous solutions.

The effect of the adsorbate concentration, pH, the amount of the adsorbent, and the contact period on adsorption of the two above mentioned adsorbates were studied and optimum conditions for maximum adsorption were determined. Extent of adsorption was

calculated from UV-spectrophotometrical determination of the unadsorbed amount of the species.

It was concluded that metal-alkoxide-phenol and metal alkoxide-4-nitrophenol derived adsorbents could be used as specific adsorbents.

Key Words: sol-gel process, metal alkoxide, adsorption, adsorbent, phenol, 4-nitrophenol.



TEŞEKKÜR

Danışman hocam sayın Doç. Dr. Şadiye N. ŞENER'e çalışmamın her aşamasında beni yönlendirerek, yardım ve desteğini esirgemediği için teşekkür ediyorum.

Adsorban maddelerin sentezi ve karakterizasyonu aşamalarında yardımını esirgemeyen eşim Doç. Dr. Hikmet SAYILKAN' a, ¹H-NMR ölçümlerini almamda sürekli yardımcı olan hocam Prof. Dr. Ahmet METE' ye, TG-DTA ve FT-IR ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan arkadaşlarım Arş Grv. Süleyman KÖYTEPE' ye ve Arş. Grv. Meltem ASİLTÜRK' e, ayrıca;

manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	ÖZET	i
	ABSTRACT	iii
	TEŞEKKÜR	v
	İÇİNDEKİLER	vi
	ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
	ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR	3
2.1.	Sol-jel Prosesi	3
2.1.1.	Sol-jel prosesi'nin uygulama alanları	6
2.1.2.	Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddeleri	7
2.2.	Metal Alkoksitler	8
2.2.1.	Metal alkoksitlerin tepkimeleri	11
2.2.1.1.	Hidroлиз tepkimeleri	12
2.2.1.2.	β -keto bileşikleri ile tepkimeleri	16
2.2.1.3.	Hidroksi bileşikleri ile tepkimeleri	18
2.3.	Organofonksiyonel Silanlar	20
2.4.	Fenol ve Türevlerinin Adsorpsiyonuna İlişkin Çalışmalar	24
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1.	Kapsam ve İçerik	25
3.1.1.	Fenol komplekslerinin ve adsorbanların sentezi	25
3.1.2.	Adsorpsiyon deneyleri	25
3.2.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç-gereç ve Kimyasal Maddeler	26
3.3.	Kompleks ve Adsorbanların Sentezi	27
3.3.1.	Titan(IV)-n-propoksit-fenoksit ve 4-nitrofenoksit komplekslerinin sentezi	27
3.3.2.	Komplekslerin hidrolizi ve adsorban tozların elde edilmesi	30
3.3.3.	Yüzey kaplama çözeltilerinin hazırlanması	33
3.3.4.	Adsorban toz yüzeylerinin kaplanması	34
3.3.5.	Fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonu	37
3.3.5.1.	Adsorpsiyonun maksimum olduğu koşulların belirlenmesi	39
3.3.5.1.1.	4-nitrofenolün maksimum adsorpsiyonu için koşullar	39

3.3.5.1.1.1.	Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi	39
3.3.5.1.1.2.	Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin etkisi	39
3.3.5.1.1.3.	Adsorpsiyon üzerine pH etkisi	40
3.3.5.1.1.4.	Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi	40
3.3.5.1.2.	Fenol adsorpsiyonu için adsorpsiyonun maksimum olduğu koşullar	41
3.3.5.1.2.1.	Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi	41
3.3.5.1.2.2.	Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin etkisi	41
3.3.5.1.2.3.	Adsorpsiyon üzerine pH etkisi	42
3.3.5.1.2.4.	Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi	42
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	44
5.	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ	57



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Metal alkoksitlerin genel asosiyasyonu	11
Şekil 2.2.	Metal alkoksitlerin hidroliz tepkimesi	12
Şekil 2.3.	Kondenzasyon tepkimelerinin alkoksilasyon, oksolasyon ve olasyon mekanizmaları	13
Şekil 2.4.	Silisyum alkoksitlerin asidik ortamda hidroliz-kondenzasyon tepkime mekanizması	16
Şekil 2.5.	Organofonksiyonel silanın substrata tutunması ve polimer kaplama elde edilmesi	21
Şekil 2.6.	GLYMO'nun hidrolizi sonucu oluşan ürünler	22
Şekil 2.7.	Silika yüzeyi ile hidrolize GLYMO arasındaki etkileşim	23
Şekil 2.8.	Hidrolize merkaptosilan kaplı TiO ₂ yüzeyinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu	23
Şekil 3.1.	Saf fenol ve Ti(OPr ⁿ) ₂ (OPh) ₂ kompleksine ait FT-IR spektrumu	28
Şekil 3.2.	Saf 4-nitrofenol ve Ti(OPr ⁿ) ₂ [4-O-C ₆ H ₄ -(NO ₂)] ₂ kompleksine ait FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.3.	Ti(OPr ⁿ) ₂ (OPh) ₂ kompleksinin; a) 60 °C ve b) 100 °C de ısıl işlem görmüş hidroliz ürününün FT-IR spektrumları	31
Şekil 3.4.	100 °C de ısıl işlem görmüş hidroliz ürünlerinin a) 4-nitrofenol, b) fenol komplekslerinin hidroliz ürünleri. (A): TGA eğrileri, (B) DTA eğrileri	32
Şekil 3.5.	Ti(OPr ⁿ) ₂ [4-O-C ₆ H ₄ -(NO ₂)] ₂ kompleksinin hidroliz ürününün 900 °C de kalsine edildikten sonraki FT-IR spektrumu	33
Şekil 3.6.	(A): a) saf DİAMO, b) hidroliz olmuş DİAMO ve c) hidroliz olmuş DİAMO'nun metanol içerisindeki çözeltisinin (%50; ağırlıkça), (B): a) 100°C ısıl işlem görmüş Ti(OPr ⁿ) ₂ (OPh) ₂ kompleksinin hidroliz ürünü, b) (a) daki ürünün, hidroliz olmuş DİAMO'nun metanoldeki çözeltisi ile kaplandıktan sonraki spektrumları	35
Şekil 3.7.	4-Nitrofenol adsorpsiyonu üzerine (A): adsorban miktarının, (B): adsorbat derişiminin, (C) pH'ın ve (D) temas süresinin etkisi	41
Şekil 3.8.	Fenol adsorpsiyonu üzerine (A): adsorban miktarının, (B): adsorbat derişiminin, (C) pH'ın ve (D) temas süresinin etkisi	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Bazı geçiş metali alkoksitlerinin oligomerleşme dereceleri	11
Çizelge 2.2.	Alkil grubunun büyüklüğünün hidroliz hızına etkisi	14
Çizelge 2.3.	Bazı alkoksitler için N ve N-Z değerleri	14
Çizelge 2.4.	Bazı β-diketo bileşiklerine ait enol % miktarları	17
Çizelge 2.5.	Fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ilişkin literatür çalışmaları	24
Çizelge 3.1.	Ti(OPr ⁿ) ₂ (OPh) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	29
Çizelge 3.2.	Ti(OPr ⁿ) ₂ [4-O-C ₆ H ₄ -(NO ₂)] ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri	30
Çizelge 3.3.	Saf DİAMO, hidroliz edilmiş DİAMO, alkolde %50 seyreltilmiş hidrolize DİAMO ve yüzeyi DİAMO ile kaplanmış Ti(OPr ⁿ) ₂ (OPh) ₂ kompleksinin hidroliz ürününe ait titreşim ve eğilme bantları	36
Çizelge 3.4.	n-Hekzan içerisinde fenol ve sulu çözeltide 4-nitrofenol adsorpsiyonu	38

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojik malzemelerin üretiminde oldukça değişik prosesler uygulanmaktadır. Bu malzemeleri sentezlemek için uygulanan kimyasal yöntemler, hidro (veya solvo) termal yöntem, metal organik bozunmalar (MOD), buhar fazında kimyasal bozunma (CVD) ve sol-jel prosesi gibi çözelti içindeki dönüşümleri içerir. Bu yöntemlerin büyük bir çoğunluğu, çıkış maddesi olarak kullanılabilir uygun "metal-organik" moleküllere bağlıdır. Bu yöntemlerden biri olup hızla gelişme gösteren sol-jel prosesi ile; alışılmış proseslerle elde edilemeyen son derece saf ve homojen cam ve seramikler, fiberler, değişik kullanım alanlarına uygun kaplama malzemeleri, ince filmler, kompozitler, gözenekli membranlar, adsorban maddeler, biyosensörler vs. elde edilmektedir [1-15]. Söz konusu tüm malzemelerin düşük sıcaklıklarda elde edilmesi, bu prosesin diğerlerine göre daha avantajlı ve üstün olduğunun bir göstergesidir.

Geliştirilen her teknoloji insanoğlunun daha rahat ve modern yaşamasını amaç edinmesine rağmen, çözümlenmesi gereken yeni sorunları da beraberinde getirebilmektedir. Örneğin, birçok sanayi alanında (tekstil, gıda, kağıt, kozmetik vs.) yer alan kuruluşların uyguladıkları prosesler ve insanların günlük faaliyetleri sonucunda çevreye bıraktıkları atıklar (deterjanlar, zirai ilaçlar vs.), toksik özellikte olan ve en az düzeyde bulunması gereken organik bileşikler ve ağır metal iyonlarını maksimum oranda içermektedir. Bu alanlarda sentetik olarak kullanılan boyaların, organik bileşiklerin ve ağır metal iyonlarının toksik özellikte olduğu, bunların kontrolsüz bir şekilde çevreye bırakılmasının önemli bir çevre kirliliği oluşturduğu, genetik değişmeye ve kansere neden olduğu bilinmektedir [16,17]. Endüstriyel atık sularındaki toksik maddelerin buldukları ortamlardan uzaklaştırılması için yapılarına bağlı olarak kimyasal ve biyolojik teknikler uygulanmaktadır. Uygulanan bu tekniklerde; toz haline getirilmiş aktif karbon, kil, mısır koçanı, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği kabukları, soya fasulyesi kabuğu, yerfıstığı kabuğu, sülfolanmış kömür, lignin, selüloz, hemiselüloz ve bazı protein içeren zirai ürünler, portakal kabuğu, anorganik killer (alumina kil), talaş, bakteri, biyosorbent olarak funguslar (örneğin, Genoderma luciderma), organomodifiye montmorillonit, perlit, silikatlar, ticari olarak satılan reçineler (örneğin Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolite GT-73 ve carboxymethylcellulose), alüminyum sanayinin atığı olan kırmızı çamur aktifleştirilerek adsorban olarak kullanılmaktadır [18-31]. Ancak bu adsorbanların çoğunun oldukça pahalı olması, bazılarının sadece belli türleri adsorplayabilmesi, metal iyonu adsorbanlarının da kullanımdan önce kesinlikle değişik asitlerle aktif hale getirilmesinin zorunlu olması önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Literatür tarama çalışmalarında, endüstriyel alanda çok geniş bir uygulama alanına sahip sol-jel prosesi kullanılarak sentezlenmiş olan metal oksitlerin, organik kirlilik oluşturan bileşiklerin (fenol ve 4-nitrofenol gibi) ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanıldığı birkaç çalışmaya rastlanmış olup, henüz yeni bir çalışma alanı oluşturmaktadır (32-43).

Sol-jel prosesi uygulanarak, titanyum-(IV)-n-propoksit' in öncelikle fenol ve 4-nitrofenol'ü seçici olarak adsorplayacağı düşünüldüğünden, ayrı ayrı fenol ve 4-nitrofenol komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, komplekslerin sırayla hidroliz-kondenzasyon ve ısı işlemler sonucu metal alkoksit-fenoksit-(4-nitrofenoksit)-hidroksit-oksit ve oksit formlarına dönüştürülerek, sulu ve/veya susuz çözeltilerden fenoliklerin adsorpsiyonunun incelenmesi tez çalışmasının amacını oluşturmuştur. Çalışmalara ek olarak, elde edilen adsorbanların her birinin yüzeyi ayrı ayrı, amino fonksiyonel silandan hazırlanmış olan yüzey kaplama çözeltisi ile kaplanarak adsorpsiyon denemeleri tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin, adsorban miktarının, temas süresinin ve pH'ın etkisi incelenerek, adsorpsiyonun maksimum olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde çözeltide kalmış olan fenol ve 4-nitrofenol derişimleri UV-spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Sol-jel Prosesi

Sol-jel terimi ilk kez 1800'lü yıllarda türetilmiştir. 1845 yılında M. Ebelmen , tetraetilortosilikat'ın nem ile yavaşça reaksiyona girerek, camı katının oluştuğunu belirtmiştir. Bu, sol-gel' in ilk sentezi olmasına karşın, bu teknolojinin gelişimi yaklaşık bir asır almıştır. İlk sol-jel ürünleri 1958 yılında endüstrideki yerini almış, özellikle son 15-20 yıldır teknolojik malzemelerin üretiminde çok büyük bir gelişme kaydetmiştir. Günümüzde, camlar, fiberler, anorganik-organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve kaplama malzemeleri vs. sol-gel prosesi ile üretilmektedir [1-15].

Seramik malzemelerinin sentezinde kullanılmakta olan alışılmış-geleneksel yöntemler, toz karışımlarının doğrudan reaksiyonundan ibarettir. Katı faz reaksiyonları olarak bilinen bu yöntemlerde, malzemelerin hazırlanması sırasında yüksek sıcaklık uygulandığından, fiziksel ve kimyasal özelliklerin kontrol altında tutulamaması, katı taneciklerin yapısı ve büyüklüğünü kontrol etmenin imkansız olması, üretimin tekrarlanması sırasında aynı stokiometrinin ayarlanamaması, reaktiflerin safsızlıkları, homojenliğin sağlanamaması ve arzu edilmeyen fazların oluşması gibi önemli bazı zorlukları içermektedir.

Seramik üretim alanlarında kimya başlıca iki rol oynamaktadır. Yeni seramiklerin sentezi için metotlar sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda arzu edilen şekillerde bu malzemelerin üretimini de sağlamaktadır. Bu nedenle yeni sentez metotları geliştirilmiştir [44, 45]. Bu kimyasal metotlar arasında doğru stokiometri ile çöken ara ürünlerin oluşumu, çözücü olarak kullanılan erimiş tuzlarda reaksiyonlar, hidrotermal teknikler, polimer pirolizi, iyon-değişim reaksiyonları, susuz ve sulu ortamlarda gerçekleşen sol-jel prosesi sayılabilir.[46-49].

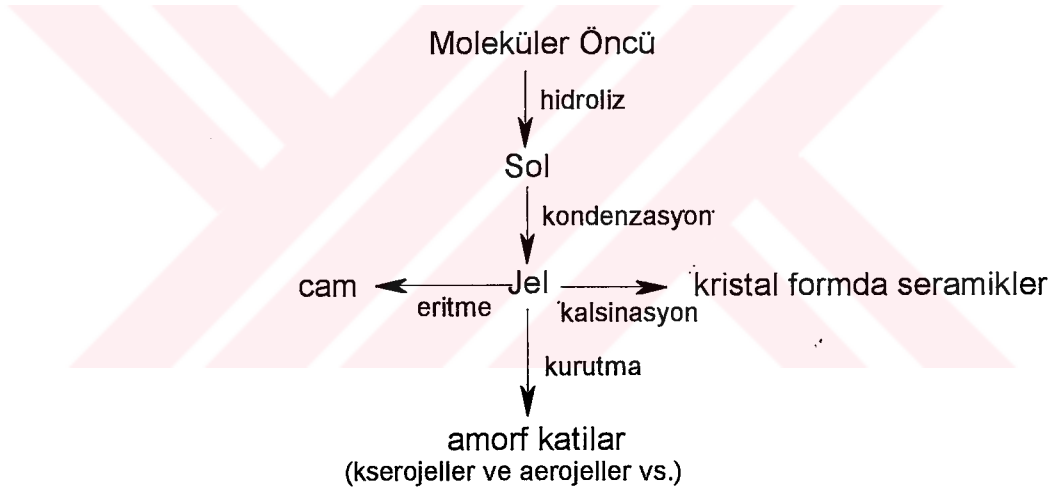
Sol-jel prosesi'nde moleküler bir öncüden başlayarak, anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerinden oksit ağ elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar çözeltide olduğundan, sol-jel prosesi anorganik oksitlerin sentezinde geniş oranda kullanılmaktadır. Prosesin sağladığı ılımlı özellikler, elde edilen anorganik ağa organik moleküllerin girmesine olanak verir. Yani, anorganik ve organik bileşenler nanometrik boyutta değişik oranlarda karıştırılırsa, hibrit-organik-anorganik nanobileşenler adı verilen malzemeler oluşur. Geleneksel toz elde etme yöntemleri ile karşılaştırıldığında sol-jel prosesi, moleküler öncülerin çok iyi kontrol edilerek reaksiyonların düşük

sıcaklıklarda gerçekleşmesini, son derece saf, homojen ve büyüklükleri kontrol edilebilen malzemelerin, yeni kristal ve amorf katıların elde edilmesini sağlamaktadır.

Sol-jel prosesini şu şekillerde tanımlamak mümkündür: a) Çözelti içerisinde düşük sıcaklıklarda anorganik, gerektiğinde organik ağırlık sentezlenmesi olayıdır. b) Başlangıçta sadece tanecikleri içeren koloidal bir çözeltiden, yani sol üzerinden, iki fazlı (jel) konuma dönüşmeyi içeren bir süreçtir. c) Koloidal süspansiyonların jelleştirilerek katı bir fazın elde edilmesini içeren süreçlerin tümüdür [50].

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır. Böyle bir polimerizasyon oda koşullarında uygun bir çözgen ortamında gerçekleştirilmektedir. Gerektiğinde ısı işlemleri de uygulanabilmektedir [51, 52].

Sol-jel prosesi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir ve şu basamakları içerir:



- 1) Organik bir çözgünde metal-organik öncülün veya su içerisinde anorganik tuzların çözünmesiyle homojen bir çözeltinin hazırlanması,
- 2) Uygun reaktiflerin (saf su veya HCl, NaOH veya NH₄OH ile su karışımı) ilave edilmesi ile homojen çözeltinin sol' e dönüştürülmesi,
- 3) Sol üzerinde kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşerek karışımın jel duruma geçmesi,
- 4) Arzu edilen ürüne göre jel' e şekil verilmesi ve,
- 5) Şekil verilmiş jel' in uygun işlemlerden geçirilerek (örneğin ısıtılması gibi) tasarlanan malzemeye (cam, seramik gibi) ulaşılması.

Sol-jel prosesinde en önemli basamak, hidroliz reaksiyonuyla anorganik polimerin oluşumu olup, moleküler öncü çapraz bağlı katı hale dönüşmektedir. Hidroliz sol oluşumunu sağlar. Sol, 1-100 nm boyutundaki çok küçük koloidal taneciklerin sıvı

fazda asılı halidir. Tanecikler çok küçük olduğundan yerçekimi etkisiz olup, etkileşimlerde van der Waals ve yüzey kuvvetleri hakimdir. Kondenzasyon, bir sıvı faz ile doldurulmuş gözenekli ağdan ibaret jel' i oluşturur. Bu dönüşüm, sol-jel dönüşümü olarak tanımlanır. Oda koşullarında gözeneklerdeki sıvının uzaklaştırılması ile kserojel, süperkritik ısıtmayla sıvının uzaklaştırılması ile de aerojel elde edilir.

Sol-jel prosesinin başlıca avantajlarını şöyle sıralamak mümkündür:

- 1) Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlamaktadır.
- 2) Organik çözücüler kullanılabilir. Organik çözücüler kullanılabilir.
- 3) Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle moleküler seviyede homojenlik sağlanmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkla elde edilebilmektedir [53-55].
- 4) Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimleri ortadan kaldırılarak, geleneksel yöntemlerle hazırlanamayan seramiklerin sentezini mümkün kılmaktadır [55].
- 5) Düşük sıcaklıkta çalışılabilmesi nedeniyle, organik moleküller veya boyar maddeler kolayca oksit jel ağına sokulabilmektedir. Organik gruplar, jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal-organik biriminin bu şekilde modifikasyonu ile sayısız ve eşsiz polimer maddeler sentezlenebilmektedir [13,14,56].
- 6) Deneysel çalışmalar atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebilmektedir [55].

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin de çok olmamakla beraber bazı dezavantajları da vardır, bunlar:

- 1) Jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelebilmesi,
- 2) Oksit ağında çok fazla miktarda gözenegın bulunması, bunların kontrol edilememesi durumunda problemlere sebep olabilmeleri,
- 3) Ortamda oluşabilen ancak istenmeyen hidroksil ve/veya organik kalıntıların uzaklaştırılmasının zorluğu,
- 4) Çıkış maddelerinin genel olarak pahalı olması,
- 5) Çok nadir de olsa proses süresinin bazan çok uzun olabilmesidir [55, 57].

2.1.1. Sol-jel prosesi'nin uygulama alanları

Sol-jel prosesi'nde anorganik ve organik bileşiklerin kullanılarak bunların ayrı ayrı özelliklerinin bir malzemede toplanması, tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bundan dolayı bu prosesin uygulama alanı oldukça geniştir [1-15, 50-52, 55-57]. Bu alanlar, yeni özelliklere sahip seramiklerin üretilmesinden yeni sensörlerin yapımına kadar geniş bir aralığı kapsar. Sol-jel prosesi'nin uygulama alanları şu şekilde özetlenebilir:

Sol-jel prosesi ile hazırlanan yüzey kaplama malzemeleri uygulanarak kaplanan metal ve cam yüzeylerinin, yükseltgenmeleri ve korozyona uğramaları önlenmekte, ya da yüzeylere hidrofilik-hidrofobik gibi özellikler kazandırabilmektedir. Örneğin, araba camlarının amino-fonksiyonel silanlarla kaplanması yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Çelik yüzeyi, florür içerikli zirkonyum ile kaplandığında hidrofobik özellik kazanmaktadır. ORMOSİL (*Organically Modified Silanes*) ile kaplanan metal yüzeylerinin tutunma kabiliyeti artırılabilir. SiO₂ içerikli kaplamalar metal yüzeyine uygulandığı zaman güneş enerjisinden daha iyi verimle yararlanılması sağlanabilmektedir [58].

Malzeme yüzeylerinin sol-jel tekniği ile kaplanmasının iki önemli avantajı vardır. Birincisi, kaplama yöntemi olarak daldırma yönteminin uygulanması karmaşık şekilli malzemelerin kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu kolaylık diğer yöntemlerle sağlanamamaktadır. İkincisi, kaplama çözelti miktarının çok küçük olmasıdır. Bu, daha önce bahsettiğimiz çıkış maddesinin pahalı olması dezavantajını ortadan kaldırmaktadır [55].

Nano boyutta seramik toz ve kaplama malzemelerinin sentezi bu proses ile mümkün olup, son derece yaygın olarak uygulanmaya başlanan bir alan olmuştur. Bu seramik tozlar, gazların adsorpsiyonunda membran filtre olarak kullanılmaktadır. Bunların en büyük avantajı, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılması ve kolayca rejenere edilebilir olmasıdır [59]. Bunlar ayrıca, genellikle yarı iletken özelliklerinin değiştirilmesi ile, iletken yüzey kaplama malzemeleri olarak da kullanılmaktadır.

Titan alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon ürünlerinin kalsinasyonu ile elde edilen TiO₂'ler hem partikül hem de ince film kaplama şeklinde önemli çevre kirleticilerinin fotokatalitik tepkimelerle zararsız bileşiklere dönüşümünü sağlayan fotokatalizör olarak özellikle son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [60-68].

Ayrıca değişik metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon ürünleri 100-900 °C aralığında ısıtılma tabii tutulduktan sonra, gerek doğrudan gerekse yüzeyleri organik fonksiyonel silanlardan hazırlanan yüzey kaplama malzemeleri ile kaplanarak sulu çözeltideki ağır metal iyonlarının, fenol ve p-klorfenolün uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır [33-36, 39, 41-43].

2.1.2. Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddeleri

Sol-jel prosesi, çıkış maddesinin yapısına bağlı olarak iki farklı sınıfa ayrılabilir: a) çıkış maddesi, anorganik tuzların sulu çözeltisidir, b) çıkış maddesi bir metal-organik bileşiktir. Birincisi, yükseltgenme basamağının değişmesi, sıcaklığın artırılması ve pH ayarlamasıyla anorganik tuzların sulu çözeltisinden kondense türlerin oluşumunu içerir. Fakat bu metodun bazı dezavantajları vardır. Geçiş metal iyonlarının sulu çözeltisi, yükseltgenme basamağına, pH veya derişime bağlı olarak oldukça fazla sayıda oligomerik türler oluşturması nedeniyle son derece karmaşıktır. Metal iyonuna bağlanacak olan anyon sayısı, hidroliz ve kondenzasyona karşı farklı reaktivitededir ki, bunu tahmin etmek imkansızdır, yeni moleküler çıkış maddelerinin oluşmasına neden olabilmektedir. Ayrıca bu anyonların elde edilecek olan metal oksit ürünlerden uzaklaştırılması da ayrı bir problemdir. Buna ilaveten, anorganik çıkış maddelerinde jel oluşum mekanizması da pH, derişim, reaktanların ilave sırası, sıcaklık ve hatta reaksiyon kabının geometrisine bağlı olarak oldukça karmaşıktır. Ayrıca, anorganik bileşiklerin çok azı organik çözücülerde çözünmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelmenin alışılmış en kolay yolu, birçok alanda kullanılan metal oksitlerin hazırlanması için metal alkoksitleri kullanmaktır [69-72]. Bu bileşikler, organik bir çözücünde çok hızlı ve kolay bir şekilde homojen çözeltiler oluşturmaktadır. Hemen hemen bilinen tüm metallerin oksitleri son derece kolay bir şekilde elde edilebilmektedir. Bunların tek dezavantajı, ticari olarak çok az sayıda bulunmaları ve genel olarak pahalı olmalarıdır.

Organik çözücülerde çözüdüğüleri taktirde aşığıdaki bileşikler çıkış maddesi olarak kullanılabilir:

Metal alkoksitler: Titan alkoksitler [Ti(OEt)₄; Ti(OPr^x)₄ x: n- ve i-; Ti(OBu^x)₄ x: n-; i- ve sek-]; zirkonyum alkoksitler [Zr(OPrⁿ)₄ ; Zr(OBuⁿ)₄]; alüminyum-sek-bütoksit; alüminyum fenoksit; İndiyum(III)-izo-propoksit; antimon(III)-n-propoksit; kalay(IV)-ter-bütoksit; yitrium(III)-n-bütoksit; vanadyum(V) oksit-tri-n-propoksit vs.

Silanlar: Silikat asit esterleri [Si(OEt)₄ ve Si(OMe)₄] ve organik fonksiyonel silanlar: 3-aminopropiltrimetoksisilan [H₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃]; 3-merkaptopropiltrimetoksisilan [HS(CH₂)₃Si(OMe)₃]; viniltrimetoksisilan [CH₂CHSi(OMe)₃] vs.

Organik bileşikler: aminler, açılmatlar, alkoller, kelat yapıcı bileşikler (diol'ler, asitler, β-diketo esterler, ...)

Oksitler: Ağı modifiye edebilen oksitler (Na₂O, K₂O,...)

Tuzlar: Nitratlar, asetatlar, formiyatlar gibi çözünebilen metal tuzları ve ZrO(NO₃)₂ gibi oksit ağı oluşturan tuzlar.

Yukarda belirtildiği gibi bu çıkış maddelerinden en fazla ve yaygın kullanılanı metal alkoksitlerdir. Bunun nedeni kimyasal ve fiziksel özelliklerinin diğer bileşiklere oranla daha fazla bilinmesidir. Fakat belli bir amaç için kullanılabilen çıkış maddesinin özelliklerini önceden tahmin etmek zordur. Çünkü bir çıkış maddesinin reaktivitesi sadece kimyasal özelliğine değil aynı zamanda uygulanan tepkime koşullarına da bağlıdır [57,73].

2.2. Metal Alkoksitler

M(OR)_x genel formülü ile gösterilen metal alkoksitler alkol veya metal hidroksit türevi olarak tanımlanabilirler. Genel formülde gösterilen “x” metalin sahip olduğu değerlidir. Oksitlerin elde edilmesi için en iyi bilinen çıkış maddeleri metal-oksijen bağına sahip metal alkoksitler, M(OR)_x veya metal-okso-alkoksitler, M(O)(OR)_x (R: doymuş veya doymamış alkil ya da aril grup), β-diketonatlar, M(β-diketon)_x ve metal karboksilatlar, M(O₂CR)_x. Metal oksit oluşturan farklı yapıdaki bu bileşikler bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şu şekilde karşılaştırabiliriz:

Organik çözücüde çözünürlük	: M(OR) _x > M(β-diketon) _x > M(O ₂ CR) _x
Uçuculuk	: M(β-diketon) _x > M(OR) _x > M(O ₂ CR) _x
Şekil verme kolaylığı	: M(OR) _x >> M(β-diketon) _x > M(O ₂ CR) _x
Hidroлиз hızı	: M(OR) _x >> M(O ₂ CR) _x > M(β-diketon) _x

Metal alkoksitlerde M^{δ+}- O^{δ-} - C şeklinde gösterilen bağ mevcuttur. Oksijen atomunun yüksek elektronegativitesinden dolayı, bu bağın polaritesinin büyük olacağını, yani iyonik karakterinin büyük olması gerektiğini tahmin edebiliriz. Çünkü metal atomu kısmi pozitif yüke, oksijen atomu da kısmi negatif yüke sahiptir. Ancak alkil gruplarının da (+I) indüktif etkisinden (elektron salma) dolayı bazı metal alkoksitler kovalent bileşikler gibi de davranabilmektedir. Bu iki farklı davranış

nedeniyle, çeşitli metal alkoksitler arasında temel farklılıklar ortaya çıkmaktadır. M – O – C bağının polaritesi, metalin elektropozitifliğine göre de değişmektedir. Örneğin Al, Ti ve Zr gibi elektronegativite değeri 1,5-1,3 olan elementlerin oluşturduğu metal alkoksitlerde M – O bağı %65 iyonik; alkali, toprak alkali ve lantanitler gibi elektronegativite değeri 0,9-1,2 olan yani, oldukça elektropozitif elementlerin oluşturduğu metal alkoksitlerde ise M – O bağı %80 civarında iyonik karaktere sahiptir [74]. Örneğin; aynı metalin izomerik bütoksit türevlerinde en fazla kovalent karakter, tersiyer-bütoksit türevine aittir . Titanyum etoksit, titanyum tetra-n-bütoksitten daha polar bağa sahiptir [75]. Kısaca belirtmek gerekirse; M – O bağının polarizasyon derecesi metalin elektronegativitesine bağlıdır. Metal alkoksitlerin uçuculuk ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlük özellikleri de kovalent karakterliklerine bağlıdır. Bu tür bileşiklerde M – O bağının polaritesinin azalması; oksijen atomundaki alkil veya aril gruplarının indüktif etkisi (bu etki, alkil grubundaki dallanma ile artar) ve $[\equiv M (O)_2 M \equiv]$ şeklinde oligomerik türlerin oluşmasıdır. Oligomer türlerin oluşması alkil grubundaki dallanma ile azalmaktadır. Yani, sterik etki oligomer oluşumunu engellemektedir.

Çoğu metal alkoksitlerin aksine, silisyum alkoksitlerde Si – O – C bağları kovalenttir. Bu nedenle bu bağlar, metal alkoksitlerde olduğu gibi kolayca kırılmamaktadır [76]. Silisyum alkoksitler ile, geçiş metal alkoksitleri (Ti, Zr, V, Y, Nb, Ce, ... gibi) arasında önemli sayılabilecek şu farklar belirtilebilir:

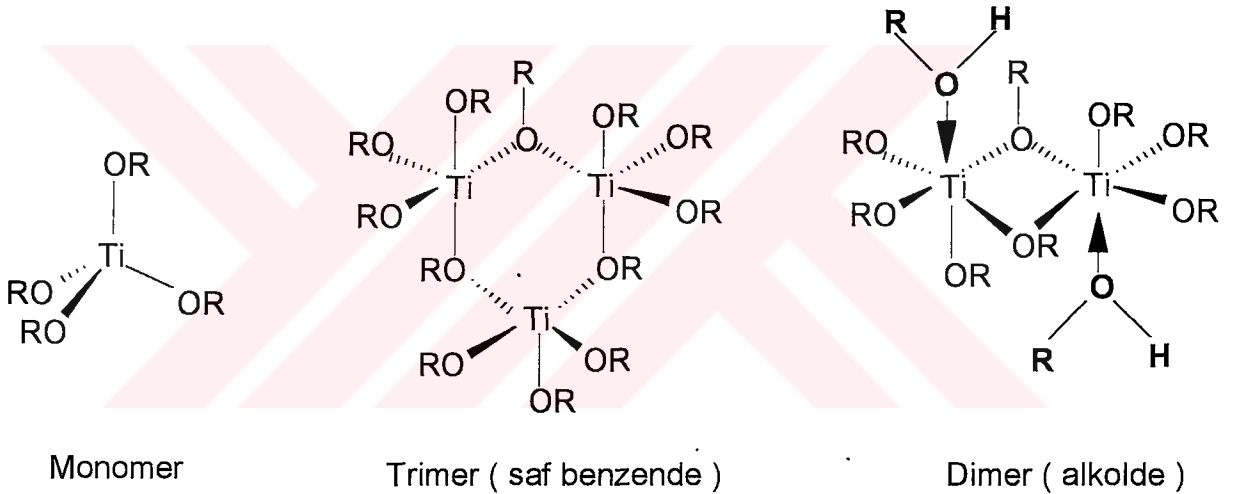
i) Geçiş metallerinin daha düşük elektronegatiflikleri onların daha elektrofilik karaktere sahip olmalarına yol açar. Böylece hidrolize, kondenzasyona ve diğer nükleofilik tepkimelere karşı daha az kararlı olurlar.

ii) Geçiş metallerinin çoğu farklı koordinasyona sahiptir [Ti(6), Zr(7), Ni(2), ... gibi] ve koordinatif olarak doymamış oldukları zaman olasyon, oksolasyon, alkoksi köprüsü ya da diğer nükleofilik asosyasyon mekanizmaları yoluyla koordinasyonlarını genişletebilirler. Koordinasyonun genişlemesi nükleofilik ligantlardan gelen ortaklanmamış elektron çiftlerinin metalin boş d- orbitallerine aktarılması ile oluşur. Örneğin titanyum tetra-n-bütoksitteki Ti atomu 4 koordinasyona sahiptir. Fakat kelat ligantlarla modifikasyonu sonucu, nükleofilik yerdeğiştirme sayesinde koordinasyonunu önce 5' e daha sonra da 6'ya tamamlama eğilimindedir [50]. Bunun başlıca iki sebebi vardır. Birincisi, daha önce belirtildiği gibi, metal ve oksijen arasındaki

elektronegativite farkı; ikincisi ise, alkil grupların dallanmasındaki artıştan kaynaklanan sterik etkilerdir.

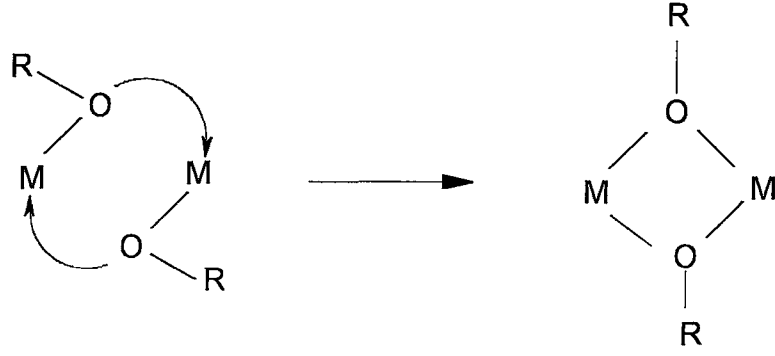
Polar olmayan çözücülerde çözülmüş metal alkoksitler, çoğunlukla alkoksi köprüsü yoluyla oligomerleri oluştururlar. Bu oligomerleşme esas olarak pozitif yüklü metal atomuna negatif yüklü bir nükleofilik katılmadır. Bu katılma bir alkolasyon tepkimesidir.

Apolar çözücülerde alkoksitlerin moleküler karmaşıklığı, onların alkoksitlerinin alkollerindeki çözeltilerinden daha yüksektir. Bundan dolayı hidroliz tepkimeleri daha yavaştır ve berrak jel oluşumuna yol açar. Örneğin, aşağıda görüldüğü gibi, monomer yapı $Ti(OR)_4$, apolar çözücülerde benzen içerisinde trimer yapıya sahip olurken, alkol içerisinde dimer yapıya sahiptir. Alkol gibi polar çözücülerde, ya alkoksi köprüsü ya da alkol asosiyasyonu oluşabilir.



Koordinasyon genişlemesi metal alkoksitlere polar bir çözücü ilave edildiği zaman da gerçekleşir.

Yukarıda belirtildiği gibi, alkoksitin moleküler yapısı çözücünün özelliğine de bağlıdır. Örneğin, zirkonyum alkoksitin moleküler asosiyasyon derecesi, alkoksitin alkolünde çözüldüğü zaman azalmaktadır. Bunun nedeni, zirkonyumun koordinasyon sayısını, alkoksi grubunun yerine geçen çözücü (alkol) molekülü ile genişletmesidir [77]. Asosiyasyon, alkoksi köprüleri ile oligomer türlerin oluşumudur (şekil 2.1).



Şekil 2.1. Metal alkoksitlerin genel asosiyasyonu

Bu asosiyasyon metal atomunun yapısına bağlı olup, oligomerleşme (veya moleküler karmaşıklık), aşağıdaki çizelge 2.1. de görüldüğü gibi metal atomunun büyüklüğü ile artar.

Çizelge 2.1. Bazı geçiş metal alkoksitlerin oligomerleşme dereceleri

Bileşik	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
Kovalent çap (Å)	1.32	1.45	1.55
Moleküler karmaşıklık	2.9	3.6	6.0

Moleküler karmaşıklık alkoksi grubunun yapısına da bağlı olup, OR- grubunun büyüklüğü ve dallanmışlığı arttıkça, sterik etkiden dolayı azalır.

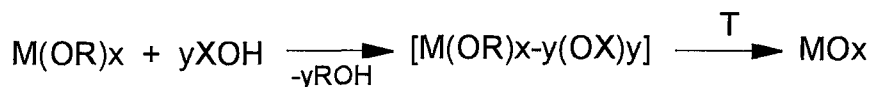
Özet olarak, moleküler karmaşıklık, derişime, sıcaklığa, çözücüye, metalin yükseltgenme sayısına ve alkoksi grubunun etkisine bağlıdır.

iii) Metal alkoksitler son derece reaktif olduklarından, çökelek yerine homojen jellerin hazırlanması için hidroliz koşullarının kontrol altına alınması gereklidir.

iv) Geçiş metal alkoksitlerinin hidroliz tepkimeleri son derece hızlı olduğundan, bu tepkimelerin kinetiğinin incelenmesi, Si(OR)₄'ün tepkimelerine göre çok zordur.

2.2.1. Metal alkoksitlerin tepkimeleri

Sol-jel prosesi metal alkoksitlerin genel olarak hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerini içerir. Bu nükleofilik tepkimeler aşağıda gösterildiği gibi, XO₂H genel formülü ile gösterilen hidroksilli türlerin alkoksi ligandları ile sübtütasyonu olarak tanımlanabilir.

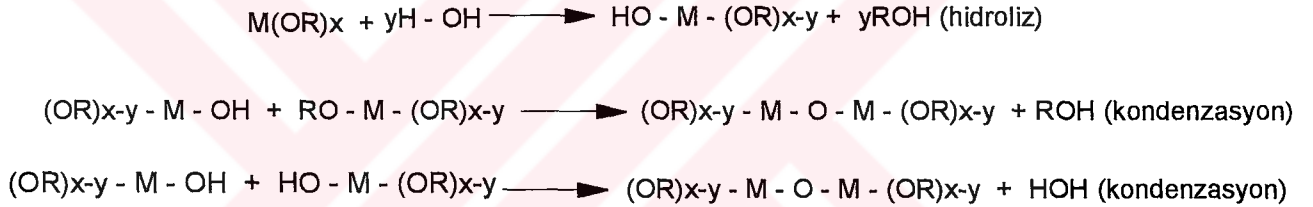


Eğer X, hidrojen ise tepkime hidroliz, metal atomu ise kondenzasyon, organik ligand ise kompleksleşme tepkimesi adını alır. Sonuçta yaş jelin ısı işlem görmesi ile alkoksit karşılık gelen metal oksit oluşmaktadır. Bu basamakta amorf ağ, önce kurutulur sonra da kalsine edilerek katı forma dönüştürülür.

Bundan sonraki bölümde metal alkoksitlerin hidroliz tepkimeleri, β -keto bileşikleri ile ve hidroksi bileşikleri ile tepkimelerinden bahsedilecektir.

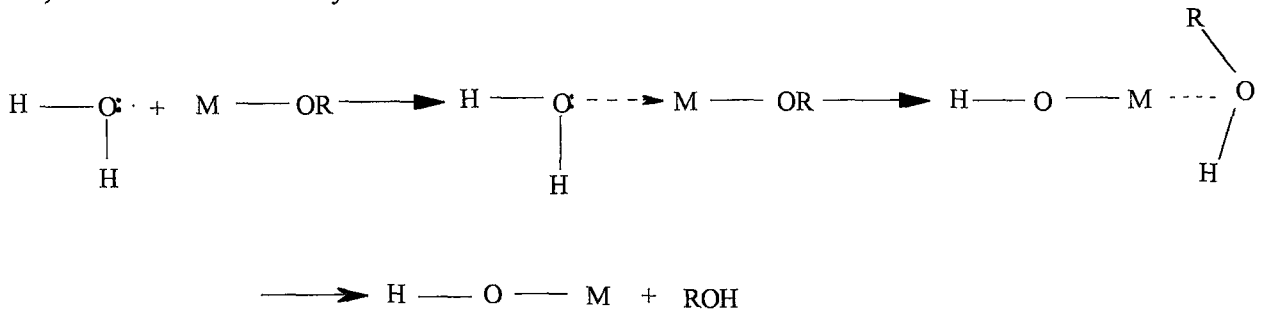
2.2.1.1. Hidroliz tepkimeleri.

M - O - M ağının meydana gelmesi birkaç basamak üzerinden gerçekleşir. Birinci basamak kararsız hidroksialkoksitlerin oluşumunu sağlayan hidroliz basamağı olup, diğeri su veya alkol molekülünün ayrılması ile kendiliğinden oluşan kondenzasyon (veya polikondenzasyon) basamaklarıdır [74].



Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur [50]. Hidroliz tepkimesi üç basamak üzerinden gerçekleşmektedir (şekil 2.2):

- 1) Su molekülündeki oksijen atomunun pozitif yüklü metale nükleofilik saldırısı,
- 2) Katyonik su molekülünden metalin alkoksit grubuna proton transferinin gerçekleşmesi,
- 3) Alkol molekülünün ayrılması.

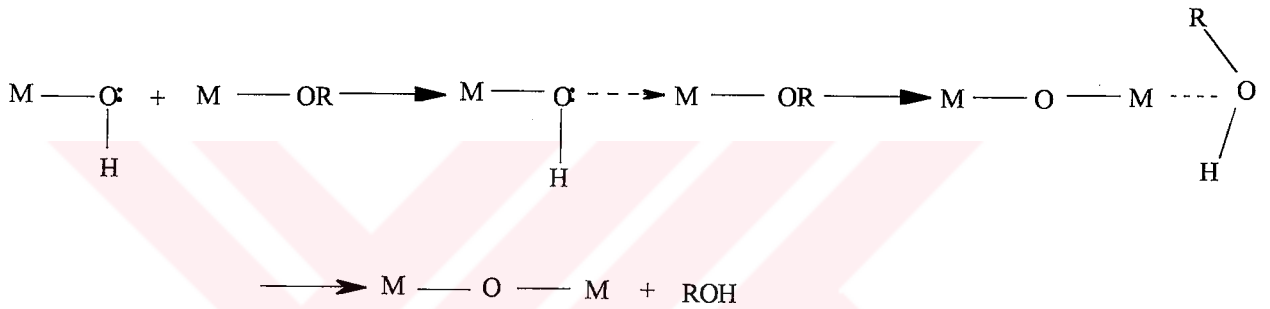


Şekil 2.2. Metal alkoksitlerin hidroliz tepkimesi.

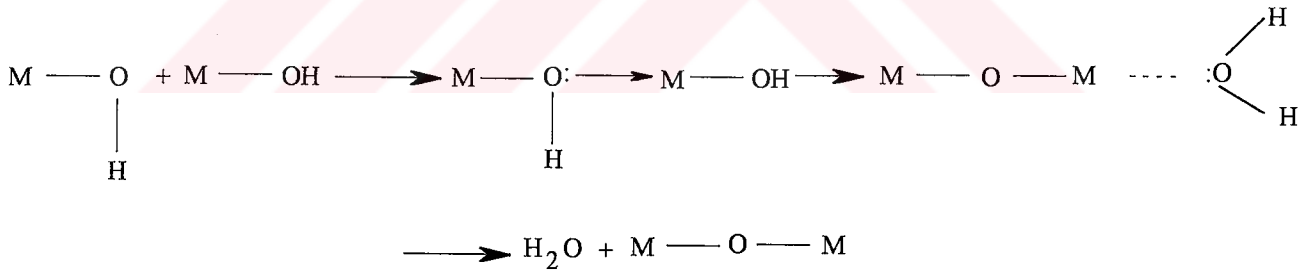
Hidroliz sonucunda oluşan metal hidroksitler kondenzasyon tepkimesi verirler. Deneş şartlarına göre üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir:

- Alkoksolasyon: Bu mekanizmada alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur.
- Oksolasyon: Alkoksilasyonun izlediğı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur.
- Olasyon: M - OH - M şeklinde bir "ol" veya "hidrokso" köprüsünün oluşması demektir. Bu mekanizma metal atomunun koordinasyonu dolu olmadığı zaman gerçekleşir. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağılı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir [75, 78,79]. Bu üç mekanizma şekil 2.3 de gösterilmiştir.

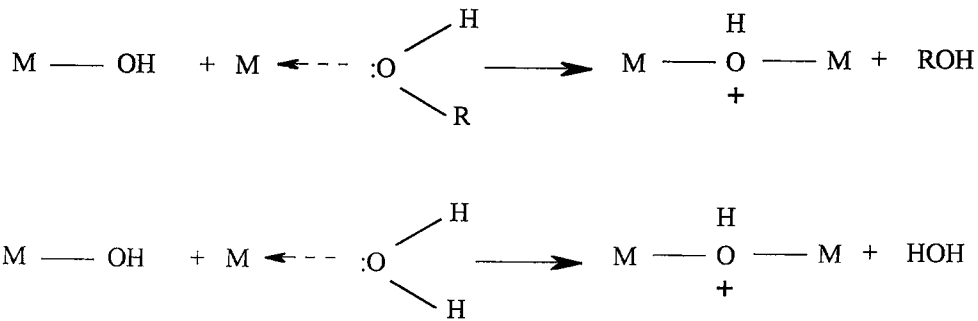
Alkoksolasyon mekanizması



Oksolasyon mekanizması



Olasyon mekanizması



Şekil 2.3. Kondenzasyon tepkimelerinin alkoksilasyon, oksolasyon ve olasyon mekanizmaları.

Hidroliz tepkimesinin hızının bağlı olduğu etmenler şu şekilde belirtilebilir:

- Metal atomunun kısmi yükü arttıkça hız artmaktadır.
- Ayrılan grubun nükleofugal karakteri arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır.
- Eğer metale bağlı alkoksi grupları dallanmış ise, sterik etkiden dolayı hidroliz için harcanan su miktarı azalmaktadır [80]. Dolayısıyla kompleksin hidrolize karşı kararlılığı da o oranda artmaktadır. Ayrıca, merkez atoma bağlı alkil grubunun zincir uzunluğu arttıkça hidroliz hızı azalmaktadır. Örneğin silisyumun, birbirinin analogu olan değişik alkoksitlerinin, alkil grubunun yapısına bağlı olarak hidroliz hızları çizelge 2.2 de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Alkil grubunun büyüklüğünün hidroliz hızına etkisi

R	$\delta(\text{Si})$	$\delta(\text{OR})$	$k_h \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{H}^+]$
-CH ₃	+0.36	-0.09	-
-C ₂ H ₅	+0.32	-0.08	5.1
n-C ₄ H ₉	+0.30	-0.08	1.9
n-C ₆ H ₁₃	+0.29	-0.07	0.83
n-C ₉ H ₁₉	+0.28	-0.07	0.30

Görüldüğü gibi, alkil zincir uzunluğu arttıkça silisyumun kısmi pozitif yükü azalmakta, dolayısıyla kinetik sabitlerden de görüldüğü gibi proton transferi zorlaşmaktadır.

- Sıcaklığın artırılması hem hidroliz hem de kondenzasyon hızını artırmaktadır.
- Katalizör (asit veya baz) kullanımı da hidroliz hızını artırmaktadır. Geçiş metallerinin hidroliz tepkimelerinde katalizör kullanmaya gerek yoktur. Fakat silisyum tetra alkoksitlerde olduğu gibi doymamışlık derecesi sıfır olan merkez atomlar için hidroliz, katalizör kullanımıyla artırılmaktadır.

f) Metalin doymamışlık derecesi arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır.

Metalin koordinasyonunun doymamışlık derecesi N-Z farkından kolayca belirlenebilir. N; koordinasyon sayısı, bu sayı oksit formundan bulunur, Z ise yükseltgenme sayısıdır. Örneğin, bazı alkoksitler için N ve N-Z değerleri çizelge 2.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı alkoksitler için N ve N-Z değerleri

Alkoksit	Elektronegativite	Kısmi yük (δ)	İyonik yarıçap (Å)	Oksit	N	N-Z	Hidroliz
Si(OPr ⁱ) ₄	1.74	+0.32	0.40	SiO ₂	4	0	yavaş
Si(OEt) ₄	1.74	+0.32	0.40	SiO ₂	4	0	yavaş
Sn(OPr ⁱ) ₄	1.89		0.60	SnO ₂	6	2	hızlı
Ti(OPr ⁱ) ₄	1.32	+0.60	0.64	TiO ₂	6	2	hızlı
Zr(OPr ⁱ) ₄	1.29	+0.64	0.87	ZrO ₂	7	3	hızlı
Ce(OPr ⁱ) ₄	1.17	+0.75	1.02	CeO ₂	8	4	hızlı

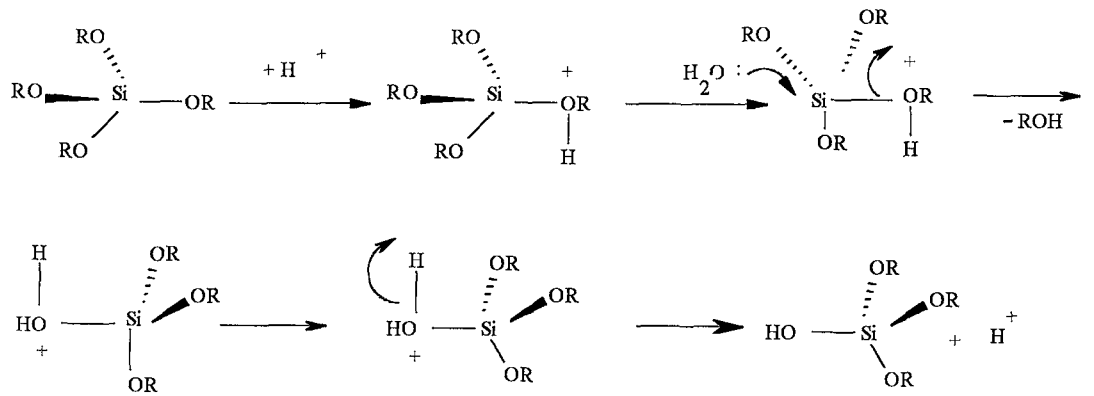
Aynı alkoksi grubu taşıyan alkoksitler için tepkime hızı genel olarak;

$\text{Si}(\text{OR})_4 \lll \text{Sn}(\text{OR})_4$ ve $\text{Ti}(\text{OR})_4 < \text{Zr}(\text{OR})_4 < \text{Ce}(\text{OR})_4$ sırası verilebilir. Yukarıda da bahsedildiği gibi nispeten düşük elektrofilik özellikte ve N-Z=0 olması nedeniyle, silisyum alkoksitler çok reaktif değildirler. Bundan dolayı hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ancak katalizör kullanılarak hızlandırılmaktadır. Kalay yüksek elektrofilik gücü ve yüksek doymamışlık derecesi ile; elektronegatifliği daha düşük olan titanyum, zirkonyum ve seryum ise oldukça yüksek doymamışlık derecesine sahip olmalarından dolayı, son derece hızlı bir şekilde hidroliz olurlar.

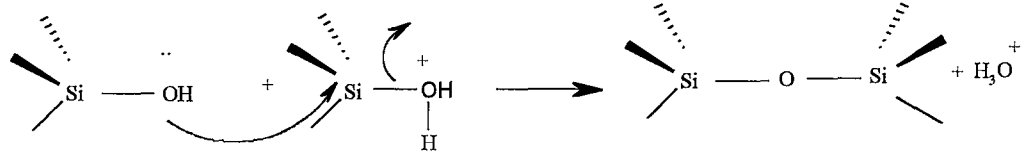
g) Stokiyometrik hidroliz oranı, $h = \text{H}_2\text{O} / \text{M}(\text{OR})_x$, kondenzasyon tepkimesine etki eden bir parametredir. Eğer $h < 2$ ise, kondenzasyonda alkol oluşumu (alkoksolasyon, alkol oluşumuyla olasyon), $h \gg 2$ ise su oluşumu tercih edilmektedir [76].

Silisyum alkoksitlerin hidrolizlerinde asit veya baz kullanıldığı belirtilmişti. Asidik ortamda hidrolizlerinde, ilk basamakta alkoksit grubu hızlı bir şekilde protonlanır. Silisyumun elektron yoğunluğunun azalmasıyla elektrofilik karakteri artar ve böylece su molekülündeki oksijen atomunun ortaklaşmamış elektron çiftleri ile Si atomuna saldırısı kolaylaşır. Bu aşamada tipik S_N^2 mekanizmalarında yer alan 5-koordinasyonlu bir ara kompleks oluşur [81]. Bu ara kompleks, alkol uzaklaşması sonucu silisyumun 4-koordinasyonlu yapıya dönüşmesi ile bozunur. Asidik koşullardaki hidroliz tepkimesi, kondenzasyon tepkimesinden daha hızlıdır. Çünkü, kondenzasyon tepkimesi protonlanmış silanol türlerine, nötral silanol nükleofillerinin saldırısını içerir. Genel olarak silisyum alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkime mekanizması şematik olarak aşağıdaki şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Hidroliz tepkimesi



Kondenzasyon tepkimesi



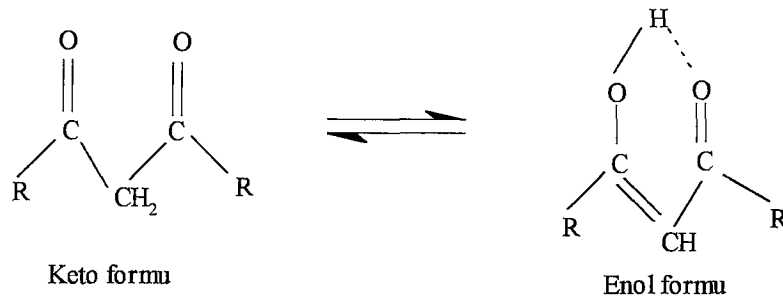
Şekil 2.4. Silisyum alkoksitlerin asidik ortamda hidroliz-kondenzasyon tepkime mekanizması.

Metal alkoksitlerin en genel özelliklerinden biri olan havanın nemine ve suya karşı çok reaktif olmaları, bunların hidrolize karşı kararlı bir yapıya dönüştürülmelerini gerekli kılar. Hızlı ve kontrolsüz hidroliz tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin fazla bir öneme sahip olmadığı ifade edilmektedir. Metal alkoksitlerin hidrolizini kontrollü bir şekilde gerçekleştirerek, cam, seramik ve polimerlerin özelliklerini bir arada içeren üstün özellikte anorganik-organik polimerlerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilmesi için, çeşitli organik ligantlarla modifiye edilerek, hidrolize karşı kararlı bir yapıya dönüştürülmeleri gerekmektedir. Bu organik ligantlar, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilik asit, vinilasetik asit,...), β -ketoesterler (etilasetoasetat, allilasetoasetat,...), β -ketonlar (asetilaseton, 3-allil pentan-2,4-dion,...) gibi bileşiklerden oluşur. [82-89].

Metal alkoksitler, kelat ligantlarla modifiye edildikten sonra hidroliz edildiklerinde, çözelti ortamında herhangi bir çökmenin olması engellenebilmekte, bu şekilde hidroliz hızı kontrol altına alınarak şeffaf "sol" ler elde edilebilmektedir. Metal alkoksitlerin bu şekilde reaktivitelerinin kontrol altına alınmasının ardından çok büyük bir oranda sol-jel tekniğinde çıkış maddesi olarak kullanımları artmıştır.

2.2.1.2 β -keto bileşikleri ile tepkimeleri

β -keto bileşikleri; - CO - CH₂ - CO - grubunu içeren β -ketoesterler, β -ketoamitler ve β -diketonlardır. Bu bileşikler keto-enol tautomerisine sahiptirler:



Keto-enol dengesi karbonil karbonlarına bağlı gruplara göre değişmektedir. Bağlı grupların elektronegativitesi arttıkça enol oranı artmaktadır [90]. Bazı bileşiklerin enol içeriği çizelge 2.4 de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı β-diketo bileşiklerine ait enol % miktarları.

Bileşik	Enol oranı, %
Asetilaseton	81.4
3-bromopentan-2,4-dion	46
Trifloroasetilaseton	97
Etilasetoasetat	95
2,4-Pentandion	92
Benzoilaseton	100

Keto formundaki asidik -CH₂- hidrojeni, enol tautomerisinde aktif hidroksil grubu oluşturmaktadır. Bu grup, β-diketo bileşiklerinin, metal alkoksitlerle tepkimeye girmesini sağlarlar [90]. Kinetik olarak yapılan çalışmalarda her iki formun karışık olarak bulunması tepkimelerin belli bir süre sonra enolik form üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Metal alkoksitlerle β-diketo bileşikleri arasındaki tepkime genel olarak şu şekilde gösterilebilir:



Metal-ligand bağı oldukça kararlı olduğundan, hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinde kolaylıkla kırılmaz [91]. Aşırı su eklenmesinde bile β-diketonat grubu metalden tam olarak uzaklaştırılamamaktadır [50].

Metal alkoksitlerin bir diğer özelliği uçucu olmalarıdır. Uçuculuk birçok etmene bağlıdır. Monomer alkoksitlerde alkil zincirinin uzamasıyla uçuculuk azalır, alkil grubunun dallanmasıyla artan moleküller arası kuvvetler ile uçuculuk bir miktar artar. Metal atomunun elektropozitifliğinin ve bir grup içerisinde yarıçapının artmasıyla uçuculuk azalır. Alkoksitlerde M - O - C bağı az polar ise uçuculuk artar. Alkoksit grupları primerden tersiyere doğru geçtikçe alkoksitlerin uçuculuğu artar.

Metal-β-diketonat kompleksleri uçuculuk özelliklerinden dolayı materyal sentez alanında son derece yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uçuculuk özelliklerinden dolayı CVD teknikleri için son derece ilgi çekici bileşikler olmuşlardır. β-diketo bileşikleri metale tek veya iki dişli olarak bağlanabilmektedir. Metallerle yaptıkları

bileşikler; a) oksijen bağlı kompleksler, b) karbon bağlı kompleksler, c) kelat kompleksler ve d) olefin bağlı β -diketo kompleksleri olmak üzere dört sınıfa ayrılabilir. Ancak, yapılan çalışmaların çoğu, bu bileşiklerin genel olarak oksijen ve karbon bağlı β -diketo kompleksleri olduğunu göstermiştir.

2.2.1.3. Hidroksi bileşikleri ile tepkimeleri

Metal alkoksitler, organik çözücülerde çok iyi çözünmektedirler. Çözgen türü alkoksitin molekül yapısına, hidroliz tepkimelerine vs. etki etmektedir.

Kullanılan çözgen metal alkoksit'e "elektron veren ligand" olarak davranarak, merkez metal atomun koordinasyon sayısını artırabilir. Daha önce bahsettiğimiz gibi Zr-alkoksitlerin çözünmesinde, Zr' a bağlı alkoksitin alkolü kullanıldığında, alkol merkez atoma bağlanarak koordinasyon sayısını genişlettiğinden Zr-alkoksitin asosyasyon derecesinin düşmesine neden olmaktadır.

Çözücü olarak genellikle, alkoksit grubunun alkolü kullanılmaktadır. Bu durumda, metal alkoksit Lewis asidi, alkol de Lewis bazı olarak davranmaktadır. Örneğin $Zr(OPr^i)_4.Pr^iOH$ ve $Ce(OPr^i)_4.Pr^iOH$ kararlı bileşiklerdir. Bunların kararlılığı metal atomunun pozitif yükü ve daha yüksek koordinasyon sayısına ulaşma eğilimi ile artmaktadır [50]. Bu tür bileşiklerde ROH grubunun hidroliz ile ayrılması, alkoksit köprü bağlarının hidroliz ile parçalanmasından daha kolaydır.

Metal alkoksitler her hidroksil bileşiği ile (alkol, fenol, glikol v.s) bağlanma biçimine bağlı olarak en az bir tane alkolat grubu vermek suretiyle reaksiyona girerler. Bu tepkimeler genel olarak alkoksit gruplarının değiş-tokuş tepkimeleri olarak da adlandırılabilir. Örneğin; metal alkoksitler, farklı alkollerde çözünürlerse tepkime genellikle alkol değiş-tokuş tepkimesidir.

Metal alkoksitlerin farklı alkollerde çözünmesiyle aşağıdaki şekilde denge tepkimeleri oluşmaktadır.



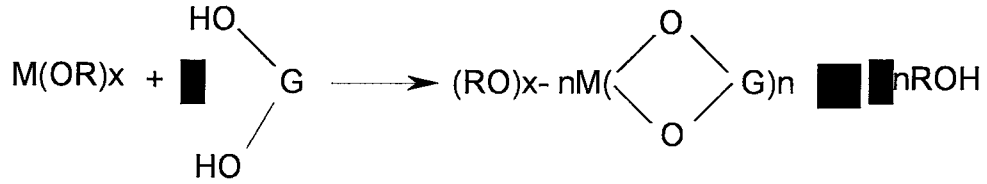
Bu tepkimeler genel olarak alkoliz tepkimesi olarak bilinir. Bu tepkimede, metal alkoksitin OR- grubu ne kadar küçükse, o kadar kolay ayrılabilir. OR- grubu büyük ve dallanmışsa ayrılma o kadar zordur. Yani alkoliz tepkimesi üzerine sterik faktörler önemli etki etmektedirler. [73,74]. Metale bağlı bazı grupların yerdeğiştirme kolaylığı şu şekilde gösterilebilir:



Örneğin Titanyuma bağlı gruplar tersiyer, sekonder ve primer ise, yer değiştirme kolaylığı; tersiyer < sekonder < primer sırasında artmaktadır.

Genel olarak alkoliz tepkimesinin S_N^2 mekanizması üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir.

Glikoller de dihidroksi bileşikler olup, metal alkoksitler ile kolayca tepkime verecek kadar reaktiftirler. Birçok metal alkoksit (B, Al, Si, Ge, Sn, Se, Te, Sb, Fe^{+3} , Ti, Zr, Nb, Ta, U, La) glikoller ile, glikolat veya aşağıdaki tepkimeye göre, alkoksit-glikolat karışımı türev oluştururlar.



(G: alkil veya alkilen grup)

Benzer alkoksit grubu içeren türevler ile karşılaştırıldığında, glikolat türevleri büyük polimerik türler oluşturabildiğinden, hidrolize karşı oldukça kararlıdır. Oysa, normal alkoksitler hidrolize karşı çok hassastır.

Metal alkoksitler hidrolize karşı çok hassas olduklarından, glikoller ile kompleksleştirilip kontrollü bir şekilde hidroliz edilerek, çeşitli kullanım alanına sahip yeni bileşikler hazırlanabilmektedir. Bu özellikten yararlanarak, asıl bileşenin zirkonyum olduğu çok bileşenli sistemler hazırlanmıştır. Zirkonyum glikoksitler monolitik jel yapımında kullanılmışlardır. Etilen glikol ile titan-alkoksitlerin hidroliz ürününün çökmesi sol-jel prosesi ile engellenerek, titan-silika camlar hazırlanmıştır.

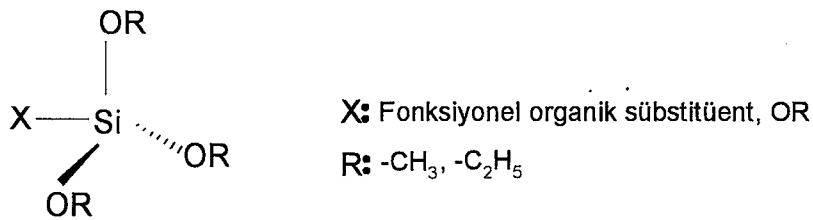
Metal alkoksitler, fenollerle tıpkı alkoliz tepkimesine benzer şekilde tepkime vermektedirler. Metal alkoksitlerin bir hidroksi bileşiği olan fenollerle tepkimelerinde $M(OR)_x / PhOH$ oranı 1:1 alınarak yapılan bir çalışmada fenol'ün fenoksit olarak M' e bağlandığı belirlenmiştir [92]. Bu şekilde elde edilen metal alkoksit fenoksit bileşiklerini yeni özellikte malzemelerin yapımında kullanılabilmektedir. Örneğin; Alüminyum fenoksit, alüminyum ile fenol'ün stokiometrik oranda $180^\circ C$ deki tepkimesi ile elde edilmiştir [93]. Hacimli fenoksitler organik kimyada seçimli olarak Lewis asidi gibi davranarak, β -doymamış karbonil bileşiklerine 1,4-nükleofilik katılma tepkimelerini gerçekleştirerek yeni özellikte polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [94]. Titanyum tetrafenoksit stirenin polimerizasyonunda katkı maddesi olarak kullanılmıştır [95]. Zirkonyum asetilasetonat, hem çok ucuz hem de ligandların kelat

özelliğinden dolayı hidrolize karşı oldukça dayanıklı olması ve alifatik-aromatik organik çözümlerde çözünmesi nedeniyle ilgi çekici bir çıkış maddesidir. Bu bileşik basit fenollerle ve dialkil fenollerle kolayca reaksiyon vermemesine karşın, p-nitrofenol ile oda koşullarına yakın koşullarda, fenolün asitliğinin artması nedeniyle, $Zr(acac)_3[4-OC_6H_4(NO_2)]$ şeklinde 7-koordinasyonlu kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [96]. 4-hidroksifenol ile, fenolün köprü ligand olarak bağlandığı, $[Zr(acac)_3](\mu-OC_6H_4O-4)$ kompleksi sentezlenmiştir.

Zirkonosen'lerin, hacimli fenollerle (di-ter-butil ve di-izo-propil fenoller gibi) elde edilen, $Zr(Cp)_2(Cl)(OPh)$ ve $Zr(Cp)_2(OPh)_2$ bileşikleri etilen polimerizasyonunda kullanılmıştır [97].

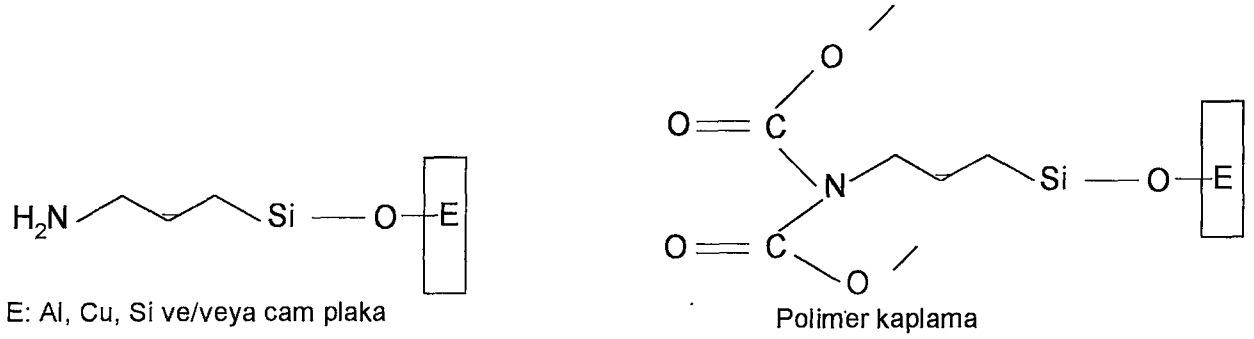
2.3. Organofonksiyonel Silanlar

Organofonksiyonel silanlar (3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan, GLYMO, 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan, MEMO, 3-aminopropiltrioksisilan, AMEO, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan, MPMS, 3-[(2-aminoetil)amino]propiltrimetoksisilan, DIAMO, vs.) seramik yüzeylerine mekanik dayanıklılık kazandırmak için yüzey modifier ve destek yapıstırıcılar olarak endüstride oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır [98]. Silanizasyon tepkimesiyle yüzey modifikasyonu, nanoteknolojinin sayısız alanlarında kullanılmaktadır [99-104]. Bu prosedür, son derece biyoyumlu seramik malzemelerin hazırlanmasını mümkün kıldığından, biyomateryaller alanında da uygulanmakta olup, en fazla kullanılanları amino fonksiyonel silanlardır (örneğin, AMEO). Organofonksiyonel silanlar genel olarak şu formülle gösterilir:



Organofonksiyonel silanlar, C3-alkil grubuna bağlı fonksiyonel organik süstitüent ve silisyum-alkoksi grupları içerdiğinden bifonksiyonel özelliğe sahiptir. Bu özellik, endüstride çok geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamıştır. Pratikte, bir yandan alkoksi gruplarının genellikle hidroksil grupları ile değişmesiyle anorganik materyallere kimyasal olarak bağlanmakta, diğer yandan organik fonksiyonel kısmı ile polimerik

gruplarla etkileşmektedir. Bu basit modelde anorganik substrat ve organik matriks arasındaki bağ, sağlam kimyasal bağlarla oluşmaktadır. Aşağıdaki şekil 2.5 de anorganik substrata bağlanmış bir silanın, bu yüzeyin polimerik kaplanmasında nasıl bir rol aldığını basitçe göstermektedir.



Şekil 2.5. Organofonksiyonel silanın substrata tutunması ve polimer kaplama elde edilmesi

Örneğin MPMS'nin, viniltrioksisisilan ile ılımlı koşullarda etkileşmesiyle "antibakteriyel" özellik gösteren malzemeler hazırlanabilmektedir. Böyle bir malzemenin hazırlanmasında etoksi grupları kuvvetli bir anorganik ağ oluştururken, merkaptto grubu, UV-polimerizasyonu sonucu çift bağa katılmaktadır.

Bazı alkiltrialkoxi silanların formülleri ve adları şöyledir:

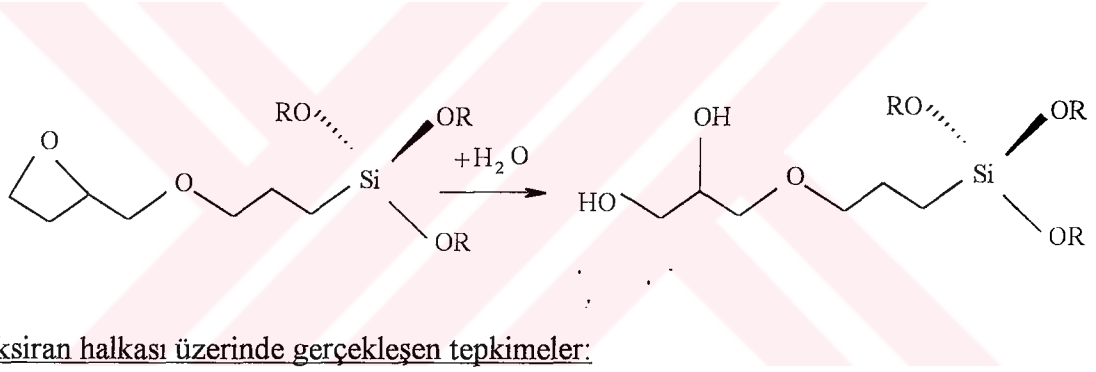
Bileşiğin adı	X
3-glisidiloksipropiltrimetoksisisilan	$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(O)CH_2$
3-metakriloksipropiltrimetoksisisilan	$-(CH_2)_3-O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$
3-aminopropiltrioksisisilan	$-(CH_2)_3-NH_2$
3-merkaptopropiltrimetoksisisilan	$-(CH_2)_3-SH$
viniltris(2-metoksietoksi)silan	$CH_2=CH-$
n-oktiltrioksisisilan	$CH_3(CH_2)_7-$

Organofonksiyonel silanlar yüzeylerin modifikasyonunda kullanılırken genellikle alkol çözeltisi içinde ağırlıkça %0.2-2 konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Su ile hidrolizlerinde 1. ve 2. silanların metoksi grupları, 3. silanın ise etoksi grubu hidroksil grupları ile yer değiştirerek, metanol ve etanol şeklinde uzaklaşırlar [98]. Si – OH grupları, fonksiyonel silan ile materyal arasında bağ oluşumunu sağlamak için oldukça reaktiftirler. Silisyuma bağlı metoksi ve etoksi gruplarının hızlı hidrolizi ile, silisyum atomu üzerinde reaktif hidroksil birimlerinin elde edilmesi, organofonksiyonel

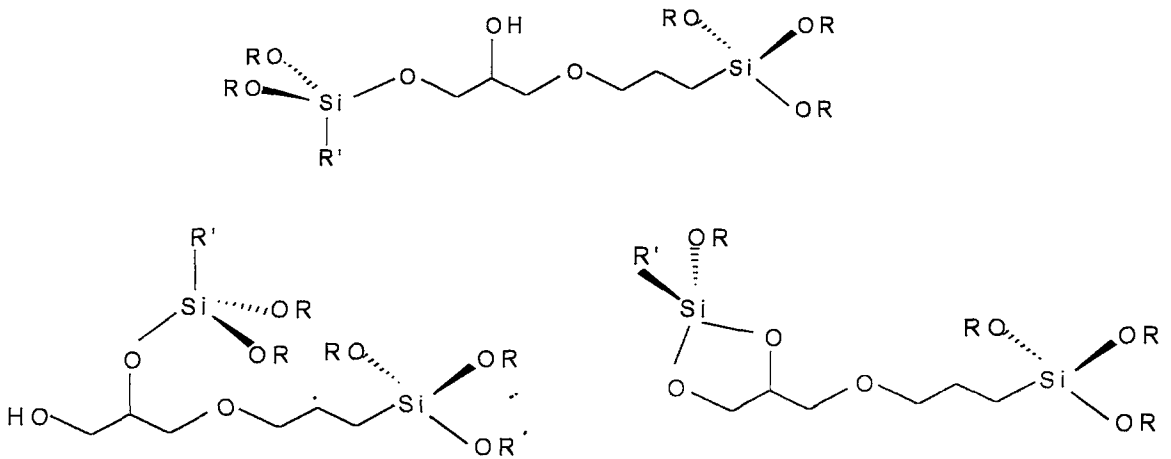
silanın reaktivitesinde önemli bir etkidir. Monomerik silanlarda alkoksi gruplarının hemen hemen tamamının hidrolizi ile sulu çözeltide uzun süre kararlı kalan ve iyi bir yapıştırıcılık özelliği kazanan trioller elde edilebilmektedir [98]. Ancak, bazan çapraz bağlanma sonucu çözünmeyen polimerik siloksanların (jel) oluşumu, bu özelliğin azalmasına neden olabilmektedir.

GLYMO'nun demineralize sudaki hidrolizi (pH=6), oluşan silanolün oligomerleşmeye uğraması nedeniyle oldukça yavaştır. Hidroliz hızı kesin olarak $[H^+]$ derişimiyle doğrudan ilişkilidir. Bunun yanısıra, oldukça yavaş olmasına rağmen, terminal oksiran halkasının açılarak "diol" oluşturduğu da gözlenmiştir [5]. Ayrıca, GLYMO'nun 1600 saat süren hidrolizi sonucunda, oksiran halkası üzerinde gerçekleşen reaksiyonlarla, bilinmeyen yeni ürünler de ortaya çıkarılmıştır [98]. Bu ürünler genel olarak şekil 2.6 de gösterilmiştir.

Oksiran halkasının açılması:

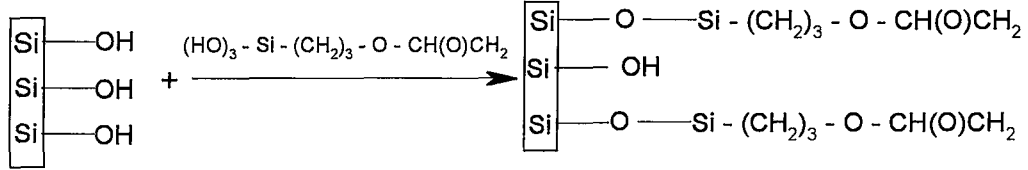


Oksiran halkası üzerinde gerçekleşen tepkimeler:



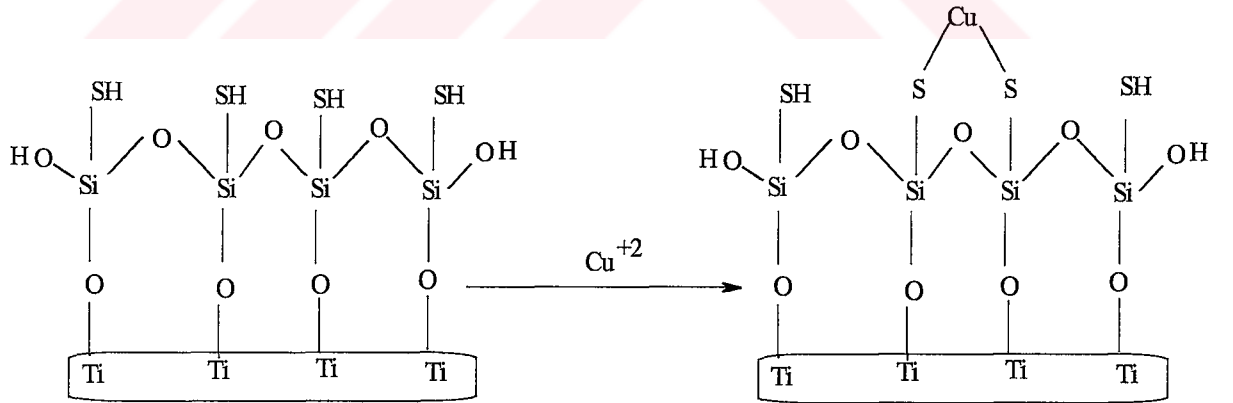
Şekil 2.6. GLYMO'nun hidrolizi sonucu oluşan ürünler.

Sulu koloidal silika süspansiyon içerisinde az miktarda H^+ veya OH^- katalizörlü ortamda GLYMO ilave edildiğinde, GLYMO'nun üç alkoksi grubunun hidroliz olduğu ve silika yüzeyi ile GLYMO arasında kondenzasyonun gerçekleşmesi sonucu Si - O - Si bağlarıyla birbirine bağlanarak silika yüzeyinin kaplandığı belirlenmiştir. Tepkime şekil 2.7 de gösterildiği gibi gerçekleşmiştir [105]. Bağlanmalar FT-IR ile belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Silika yüzeyi ile hidrolize GLYMO arasındaki etkileşim

Bu düşünceden hareketle yapılan bir başka çalışmada, sol-jel prosesi ile $\text{Ti}(\text{OPr}^4)_4$ 'ün su ile hidroliz ürünü kalsine edildikten sonra TiO_2 formuna dönüştürülmüş, ve yüzeyi, 3-merkaptopropiltrimetoksisilan'ın 1:1.5 oranında, $[(\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4 : \text{silan})]$, su ile hidroliz ürününün n-propanol içerisinde hazırlanmış %50'lik (ağırlıkça) çözeltisi ile kaplanmıştır. Daha sonra silan modifiye TiO_2 'in sulu çözeltide Cu (II) iyonlarını adsorpsiyonu incelenmiştir. TiO_2 , silan ve Cu(II) iyonları arasındaki tepkimenin şekil 2.8 deki gibi olduğu FT-IR çalışmaları ile belirlenmiştir [33].



Şekil 2.8. Hidrolize merkaptosilan kaplı TiO_2 yüzeyinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu.

2.4. Fenol ve Türevlerinin Adsorpsiyonuna İlişkin Çalışmalar

Fenollerin adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır. Bu çalışmalar, tez kapsamında belirtilen çalışmalara ek olarak aşağıdaki çizelge 2.5 de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 2.5. Fenolik bileşiklerin adsorpsiyonuna ilişkin literatür çalışmaları.

	Adsorban	Adsorbat	Uygulanan teknik	Analiz tekniği	Kaynak
1	Karbon mineral adsorbanlar	Fenol, 4-nitrofenol	Çalkalama	UV	107
2	Tavuk Tüyü	Fenol	Karıştırma	UV	108
3	Amberlit XAD-4 reçine	2-klorfenol, 2,4-diklorfenol, 2-nitrofenol....	Çalkalama	UV	109
4	Bentonite	Fenol	Karıştırma	UV	110
5	Amberlit XAD-4 ve XAD-7	Fenol, 4-klorfenol	Çalkalama	UV	111
6	Granül ve toz aktif karbon	Fenol, o,m,p-klorfenol, m-krezol	Karıştırma	UV	112-114
7	Taze meyve çekirdeği	Fenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol ve metilen mavisi	Karıştırma	UV, HPLC	115
8	Pseudomonas putida	Fenol	Çalkalama	UV	116
9	Anorganik-organik destekli montmorillonit	Fenol	Karıştırma	UV	117
10	Uçucu kül	Klorfenol'ler	Kolon	HPLC	118
11	Doğal zeolit (klinoptilolit)	o-,m-,p-nitrofenol	Karıştırma	UV	119

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kapsam ve İçerik

3.1.1. Fenol komplekslerinin ve adsorbanların sentezi

Ti(OPrⁿ)₄' in ayrı ayrı değişik oranlarda fenol ve 4-nitrofenol kompleksleri organik çözücüde sol-jel prosesi ile sentezlenmiştir. Kompleksleşme oranları ve komplekslerin karakterizasyonu kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Elde edilen kompleksler, H₂O / Ti(OPrⁿ)₄ oranı (mol / mol) 2 olacak şekilde su ile hidroliz edilmiştir. Hidroliz ürünlerinin bir kısmı 100 °C de kurutulmuş, diğer kısmı 900 °C de kalsine edilerek sırayla titan-n-propoksit-fenoksit-(4-nitrofenoksit)-hidroksit-oksit ve titan oksit (TiO₂) formuna dönüştürülmüştür. Her iki formdaki ürünler iki kısma ayrılmış, birer kısmının yüzeyi amino fonksiyonel silan olarak seçilen [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoksisilanın, DİAMO, susuz metanolde hazırlanmış çözeltisi ile ayrı ayrı kaplanmıştır. Kaplama, adsorban tozların DİAMO 'dan hazırlanmış yüzey kaplama çözeltisine ilave edilerek, karıştırma tekniği ile yapılmıştır. Kaplama malzemesi olarak, önceden hidroliz edilmiş olan DİAMO'nun susuz metanoldeki ağırlıkça %50'lik çözeltisi kullanılmıştır. Katı haldeki adsorban tozlar yüzey kaplama çözeltisinden süzülerek ayrıldıktan sonra 100-110 °C de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu sıcaklıkta toz yüzeyindeki oksijen ve/veya hidroksil grupları ile silan arasında kondenzasyon gerçekleşerek bağlanma tam olarak sağlanmıştır. Elde edilen tüm ürünlerin, sulu çözeltide 4-nitrofenol ve n-hekzan içerisinde fenol adsorpsiyonu incelenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon verileri UV-VIS spektrofotometresi ile elde edilmiştir. Ürünlerin yüzeyleri FT-IR ile incelenmiştir.

3.1.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon denemeleri batch yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının, çözelti pH'ının, adsorbat derişiminin ve temas süresinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

Yapılan ölçüm ve analizlerde araç ve gereçler olarak;

Gaz kromatografisi ölçümleri için	: Perichrom Peri-2000 Model GC
NMR ölçümleri için	: 60 MHz ¹ H-NMR Spektrofotometre
IR ölçümleri için	: Perkin-Elmer 283 Model FT-IR
Termal Analizler (TG-DTA) için	: Shimadzu 50 Model Termal Analizör
UV ölçümleri için	: Shimadzu UV-1601 Model Spektrofotometre
pH ayarlamaları için	: Crison Model pH elektrot kombine Jenway 3010 Model Dijital İyon Analizör
Çözeltilerin karıştırılması için	: IKA 5- 5'li magnetik karıştırıcı
Kurutma işlemleri için	: Vakum etüvü
Kalsinasyon için	: Kül fırını

ve bunlara ek olarak, mikropipet takımları, mikromembran filtreler de kullanılmıştır.

Kimyasal maddeler olarak;

Titan (IV)-n-propoksit, [Ti(OPr ⁿ) ₄]	: Fluka
Fenol	: Merck
Anilin	: Merck
n-Hekzan	: Merck
Metil izobütil keton (MIBK)	: Merck
Metanol	: Merck
[3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoksisilan (DİAMO)	: Aldrich

kullanılmıştır.

Yukarıda belirtilen kimyasal maddelerden metanol, metil izobütil keton ve n-hekzan moleküler elek üzerinde 24 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.3. Kompleks ve Adsorbanların Sentezi

3.3.1. Titan(IV)-n-propoksit-fenoksit ve 4-nitrofenoksit komplekslerinin sentezi

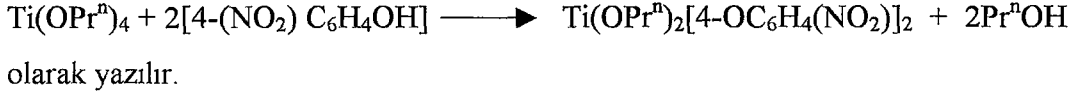
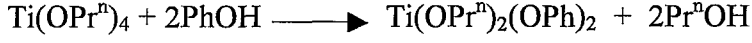
0.015 mol $Ti(OPr)_4$, n-hekzan içerisinde (1 g) çözüldükten sonra, homojen çözelti üzerine ayrı ayrı $PhOH / Ti(OPr)_4$ oranı mol bazında 1.0; 1.5; 1.7; 1.9; 2.0 ve 2.5 olacak şekilde katı fenol yavaş yavaş ilave edildi. İlave işleminden kısa bir süre sonra tekrar homojen karışım oluştu. Tepkime iki saat süreyle devam ettirildi. Bu süre sonunda karışımdan alınan belirli miktar örnek gaz kromatografisi ile incelendi. Gaz kromatografisi ölçümlerinden, kompleksleşme tepkimesi sonunda maksimum 2 mol alkol / mol $Ti(OPr^n)_4$ açığa çıktığı belirlendi. Aynı deneyler, n-hekzan yerine metil izobütil keton (MIBK) fenol yerine de 4-nitrofenol kullanılarak tekrarlandı. Aynı sonuçlar elde edildi.

Gaz kromatografisi ile yapılan çalışmalarda, standart kalibrasyon yöntemi kullanıldı. Bunun için, miktarı sabit tutulan uygun bir standart madde (n-hekzan veya MIBK) içerisine, tepkime sonunda açığa çıkacak alkolden stokiyometrik olarak değişik miktarlarda ayrı ayrı ilave edilerek bir seri standart çözelti hazırlandı. Her bir çözümden aynı miktar alınarak enjeksiyon yapıldı. Tutunma zamanları farklı olan çözücü ve alkolün pik alanları ayrı ayrı hesaplandı. Bu alanların (P) oranı ($P_{alkol} / P_{çözgen}$), bileşenlerin ağırlıkları oranına (m) ($m_{alkol} / m_{çözgen}$) karşı grafiğe alınarak, standart grafik hazırlandı. Kompleksleşme tepkimesi süresince çözücü ve alkolün alanları arasındaki oran hesaplanarak, hazırlanan standart grafik yardımıyla açığa çıkan alkol miktarı bulundu.

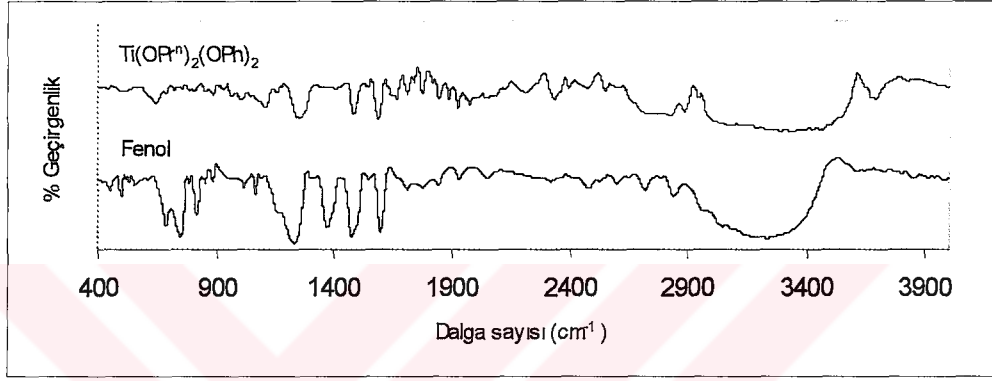
Gaz kromatografisi ölçümlerinde standart çözücü olarak n-hekzan ve MIBK kullanılmıştır. Bunlardan sadece birinin kullanılmamasının nedeni, 4-nitrofenol'ün n-hekzan içerisinde çözünmemesinden kaynaklanmıştır. MIBK, 4-nitrofenol ile $Ti(OPr^n)_4$ arasındaki kompleksleşme oranının bulunmasında kullanılmıştır. Gaz kromatografisi ölçümlerinde hangi çözücü kullanılmışsa tüm çalışmalarda da aynı çözücü kullanılmıştır.

Kompleksleşme tepkimesi sonunda, açığa çıkan alkol ve ortamdaki çözücü vakumda uzaklaştırıldığında, her iki kompleksin viskoz ve turuncu renkli olduğu gözlemlendi. Kompleks yapılarının aydınlatılması için FT-IR ve NMR analizleri yapıldı. FT-IR ölçümleri CaF_2 diskleri kullanılarak yapıldı. NMR spektrumları ise kompleks ürünler CCl_4 içerisinde çözülerek alındı.

Gaz kromatografisi ölçüm sonucuna göre kompleksleşme tepkimeleri;



Elde edilen $\text{Ti(OPr}^n)_2(\text{OPh})_2$ kompleksinin ve saf fenolün IR-spektrumları şekil 3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. Saf fenol ve $\text{Ti(OPr}^n)_2(\text{OPh})_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.

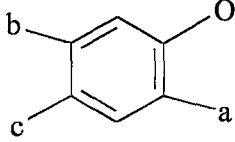
Saf fenole ait spektrumda $3413\text{-}3006\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen OH gerilme titreşimine ait geniş band kompleks spektrumunda gözlenmemektedir. 1384 cm^{-1} de gözlenen keskin OH eğilme titreşimi yine kompleksin spektrumunda gözlenmemektedir. Fenol spektrumunda 1602 cm^{-1} de keskin bant olarak gözlenen aromatik C = C gerilme titreşimi, kompleks spektrumunda 1594 cm^{-1} de yine keskin bir bant olarak gözlenmektedir. Kompleks spektrumunda $2903\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen küçük bantlar, Ti atomuna bağlı alkil gruplarına ait CH-gerilme titreşimleridir. Komplekse ait spektrumda $1124\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen küçük bantlar sırayla Ti - O ve Ti(O-C) titreşimlerine, 1270 cm^{-1} de gözlenen bant ise Ti(O-Ar) titreşimine karşılıktır.

FT-IR sonucuna göre, fenol ve $\text{Ti(OPr}^n)_4$ arasında gerçekleşen bağlanmanın, fenolün OH grubunun hidrojeni ile titan atomuna bağlı n-propoksi grubunun etkileşerek alkol uzaklaşması şeklinde olduğunu söyleyebiliriz.

Kompleksin karmaşık olan ve kimyasal kayma değerleri güçlükle tespit edilebilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kabaca çizelge 3.1 de yorumlanmıştır.

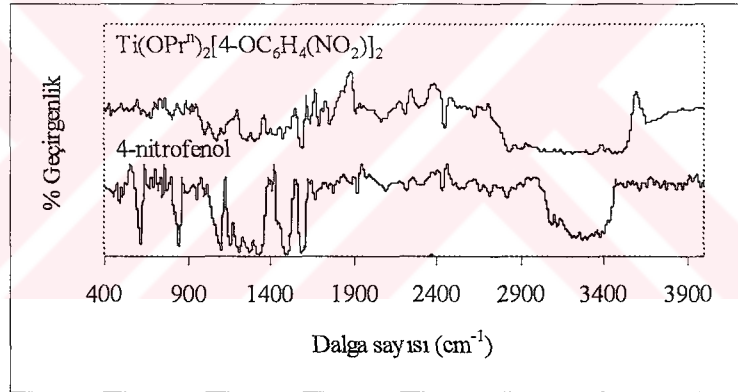
Çizelge 3.1. $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin ^1H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

Gruplar	Kimyasal kayma, δ (ppm)
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	0.9 (triplet)
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	1.5 (multiplet)
$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	4.0 (triplet)
$C_6H_5 - O$ (a)	7.4 (singlet)
$C_6H_5 - O$ (b)	7.1 (triplet)
$C_6H_5 - O$ (c)	6.7 (multiplet)



Kimyasal kaymalar literatür değerleri ile uyum içindedir.

Elde edilen $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin ve saf 4-nitrofenolün FT-IR spektrumları şekil 3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2. Saf 4-nitrofenol ve $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

Saf 4-nitrofenol'e ait spektrumda $3440-3225\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen H-bağlı OH gerilme titreşimine ait oldukça geniş band kompleks spektrumunda gözlenmemektedir. 1309 cm^{-1} de gözlenen keskin OH eğilme titreşimi komplekse ait spektrumda 1319 cm^{-1} de oldukça küçük bir bant olarak gözlenmiştir. 4-nitrofenol spektrumunda 1610 cm^{-1} de gözlenen keskin aromatik $C = C$ gerilme titreşimi, kompleks spektrumunda 1602 cm^{-1} de yine keskin bir bant olarak gözlenmiştir. Kompleks spektrumunda $2940-2863\text{ cm}^{-1}$ de ve $1020-1089\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen küçük

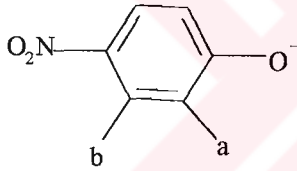
bantlar sırayla, Ti atomuna bağlı alkil gruplarına ait CH-gerilme ve Ti - O ve Ti(O-C) titreşimlerine, 1270 cm⁻¹ de gözlenen küçük bant ise Ti(O-Ar) titreşimine karşılıktır.

FT-IR sonucuna göre, 4-nitrofenol ve Ti(OPrⁿ)₄ arasında gerçekleşen bağlanmanın, tıpkı fenol kompleksinde olduğu gibi, 4-nitrofenolün OH grubunun hidrojeni ile titan atomuna bağlı n-propoksit grubunun etkileşerek alkol uzaklaşması şeklinde olduğunu söyleyebiliriz.

Kompleksin karmaşık olan ve kimyasal kayma değerleri güçlükle tespit edilebilen ¹H-NMR spektrumu kabaca çizelge 3.2 de yorumlanmıştır.

Çizelge 3.2. Ti(OPrⁿ)₂[4-OC₆H₄(NO₂)]₂ kompleksinin ¹H-NMR spektrumuna ait kimyasal kayma değerleri

Gruplar	Kimyasal kayma, δ (ppm)
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -	0.8 (triplet)
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -	1.4 (multiplet)
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -	4.0 (triplet)
C ₆ H ₅ - O (a)	6.9 (triplet)
C ₆ H ₅ - O (b)	8.1 (triplet)

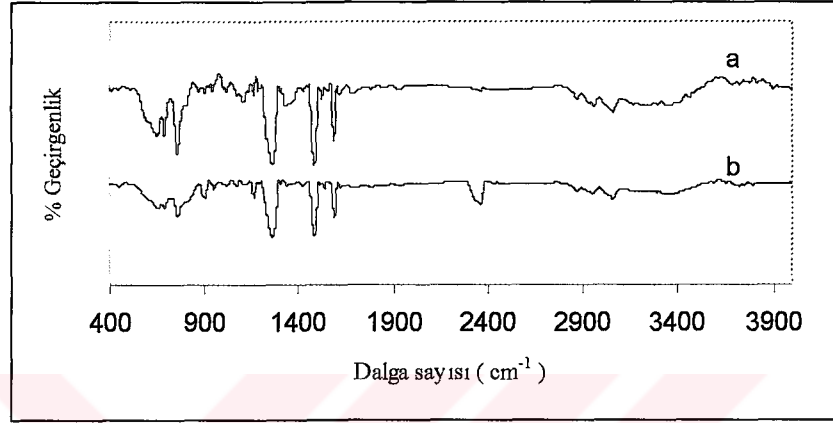


Kimyasal kaymalar literatür değerleri ile uyum içindedir

3.3.2. Komplekslerin hidrolizi ve adsorban tozların elde edilmesi

Hidroliz tepkimeleri için yapıları GC, FT-IR ve H-NMR analizleri ile belirlenen kompleksler, uygun çözücüler içinde tekrar sentezlendi. Bu kez miktarlar fazla alınarak deneyler tekrarlandı (Ti: 0.1 mol; n-hekzan: 35 g ve uygun miktar ligand). İki saat sürdürülen tepkime sonunda H₂O / Ti(OPrⁿ)₄ oranı 2 olacak şekilde damla damla su ilave edilerek hidroliz başlatıldı. Su miktarı arttıkça tepkime ekzotermik olarak devam etti. Su ilave işlemi bittiğinde 4-nitrofenol kompleksinin turuncu renkten sarı renge dönüştüğü, fenol kompleksinin renginde ise fazla bir değişme olmadığı gözlemlendi. Hidroliz ürünleri tamamen tepkime kabı içinde dibe çökmeyip, asılı tanecikler olarak kaldığından, bir gece oda sıcaklığında olduğu gibi bırakıldı. Santrifüj işlemi ile katı faz, sıvı fazdan ayrıldıktan sonra etüvde sırayla 30-40-50-60-80 °C sıcaklıklarda

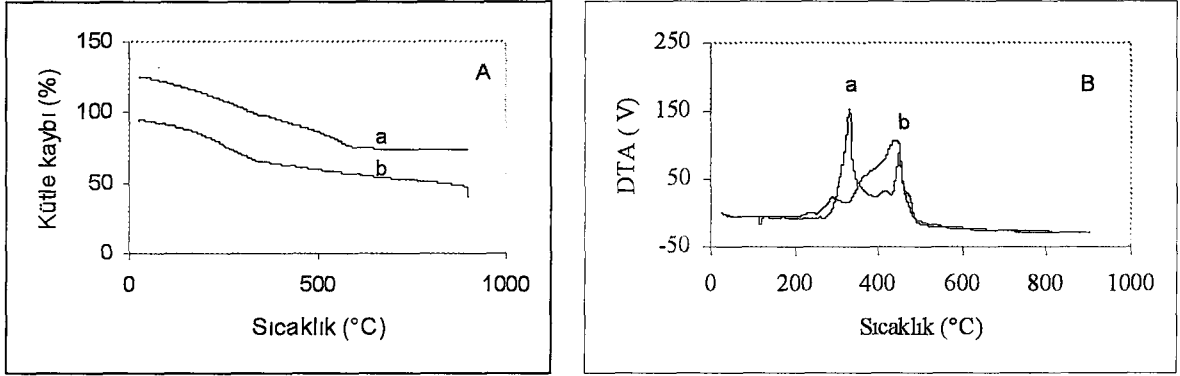
birer saat, 100 °C sıcaklıkta dört saat bekletilerek tamamen kuru toz olarak elde edildi. Başlangıçta açık sarı olan 4-nitrofenol kompleksinin hidroliz ürünü, fenol kompleksinin hidroliz ürünü ile aynı renkte ve turuncuya yakın olarak elde edildi. 60 °C ve 100 °C de ısı işlem görmüş olan tozlar FT-IR spektroskopisi ile incelendi. 60 °C ve 100 °C de ısı işlem görmüş fenol kompleksinin hidroliz ürününün FT-IR spektrumları şekil 3.3. de görülmektedir.



Şekil 3.3. $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin; a) 60 °C ve b) 100 °C de ısı işlem görmüş hidroliz ürününün FT-IR spektrumları.

$Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin 60°C de ısı işleme tabi tutulmuş hidroliz ürününün IR-spektrumunda, daha önce şekil 3.1 de saf fenol'ün spektrumunda gözlenen 3413-3006 cm^{-1} OH gerilme titreşimine ait geniş band ve 1384 cm^{-1} de gözlenen OH eğilme titreşim bandı çok küçük bantlar halinde gözlenirken, 100°C'de ısı işleme tabi tutulmuş hidroliz ürününde görülmemektedir. 60°C de gözlenen bu bantlar kompleksten tamamen uzaklaştırılmamış olan alkole ait bantlar olduğu düşünülebilir. Her iki spektrumda aromatik C = C gerilme titreşimi, 1594 cm^{-1} de keskin bantlar olarak görülmektedir. Ayrıca, 2903-2976 cm^{-1} , 1061-1118 cm^{-1} de gözlenen küçük bantlar ve 1271 cm^{-1} de gözlenen keskin bant sırayla, Ti atomuna bağlı alkil gruplarına ait CH-gerilme, Ti-O ve Ti(O-C) ve Ti(O-Ar) titreşimlerine karşılıktır. Daha önce açıklandığı gibi kompleks sentezinin gerçekleşmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen hidroliz ürünleri 100 °C de kurutulduktan sonra, oda sıcaklığından 900 °C ye kadar 5°C / dak. aralığında termal analizleri (TG-DTA) yapılmıştır. Meydana gelen kütle kaybı metal oksit oluşumu ile son bulmaktadır. Her iki kompleksin termal analiz eğrileri şekil 3.4 de gösterilmiştir.



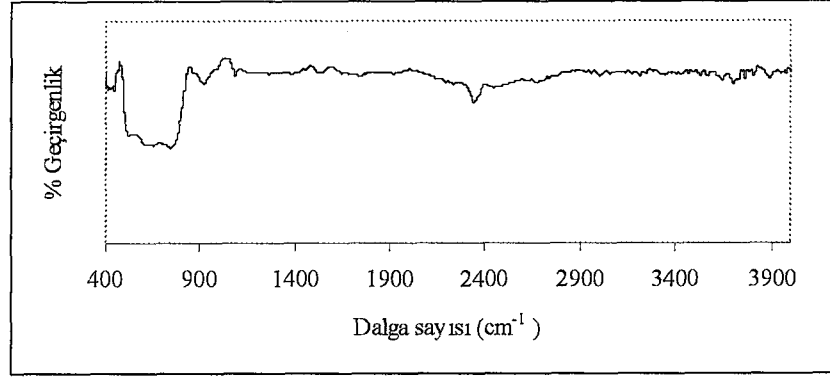
Şekil 3.4. 100 °C de ısıl işlem görmüş hidroliz ürünlerinin a) 4-nitro fenol, b) fenol komplekslerinin hidroliz ürünleri. (A): TGA eğrileri, (B) DTA eğrileri.

TGA sonuçlarından $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ ve $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ komplekslerinin hidroliz ürünlerinin toplam olarak %53.9 ve %68 oranında kütle kaybına uğradıkları belirlenmiştir. Bu kütle kayıpları 280 °C'ye kadar ekzotermik, 480 °C'ye kadar endotermik ve tekrar 900 °C'ye kadar ekzotermik olaylar şeklinde gerçekleşmiştir. $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin DTA eğrisinde 123 °C'de görülen küçük pik, %4 oranında bir kütle kaybına karşılık gelip ekzotermiktir. Bu kütle kaybı su molekülünün uzaklaşmasına karşılıktır. 334 °C'de görülen pik, %23.5 oranındaki kütle kaybına karşılık olup, endotermiktir. Bu kütle kaybı Titan atomuna bağlı organik gruplarının yavaş yavaş bozunduğunu ifade etmektedir. 455 °C'deki daha küçük pik, %5.5 oranındaki kütle kaybına karşılık olup endotermiktir. Bu kayıp, titana bağlı alifatik grupların bozunmasına karşılık olabilir. Bu sıcaklıktan itibaren yaklaşık olarak 640 °C'ye kadar, üründe %20.9 oranında kütle kaybı oluşmuştur. Bu kütle kaybı, aromatik ve diğer alifatik grupların bozunmasına karşılıktır.

$Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin DTA eğrisinde; 130, 307, 383 ve 450 °C sıcaklıklara karşılık gelen pikler görülmektedir. Bunlar sırayla; % olarak, 2.3; 34.6; 4.6; 3.6 oranında kütle kayıplarına karşılık gelmektedir. Olayların ekzotermik ve endotermikliği fenol kompleksine çok yakındır. Bu komplekste 307 °C deki kütle kaybının fenol kompleksine göre yaklaşık olarak %11 daha fazladır. Bu farklılık aromatik halkaya bağlı nitro grubunun bozunmasından kaynaklanıyor olabilir.

100 °C de kurutulmuş olan tozların bir kısmı kül fırınında 20 °C/dakika olmak üzere kademeli olarak sırasıyla; 300 °C, 600 °C ve 900 °C de 60 dakika bekletilerek kalsine edildi. Kalsinasyondan elde edilen $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$

kompleksinin hidroliz ürününe ait FT-IR spektrumu şekil 3.5 de gösterilmiştir. Kurutulmuş ve kalsine edilmiş tozların tekrar bir kısmı DİAMO'dan hazırlanmış yüzey kaplama çözeltisi ile kaplandı. Böylece elde edilen, yüzeyleri kaplı ve kaplı olmayan tozların fenol ve 4-nitrofenol'ü adsorplama kapasiteleri incelenmiştir.



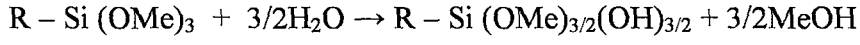
Şekil 3.5. $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününün 900 °C de kalsine edildikten sonraki FT-IR spektrumu.

Spektrum incelendiğinde, daha önce $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününe ait FT-IR spektrumunda gözlenen C = C gerilme, OH eğilme $Ti(O-Ar)$ gerilme titreşimlerine ait bantların kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç, kalsine edilen hidroliz ürününün hemen hemen tamamının TiO_2 'e dönüştüğünü göstermektedir. Spektrumda 771-667 cm^{-1} aralığında görülen geniş bant ve 941 cm^{-1} de görülen küçük bant sırayla, Ti-O ve Ti-O-Ti titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1122 cm^{-1} de görülen küçük bant, T(O-C) titreşimine karşılıktır. Bu bantın görülmesinin nedeni, bu grubun, TiO_2 taneciklerinin oluşturduğu anorganik ağ arasına yerleşmiş olması olabilir.

3.3.3. Yüzey kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Silanların hidrolizi ile ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalar [5, 32] referans alınarak, DİAMO oda sıcaklığında katalizör kullanılmaksızın, su/silan oranı 1.5 (mol su/mol silan) olacak şekilde hidroliz edildi. Su ilave edilmeye başlandığında heterojen bir faz oluştu. Hidroliz tepkimesi, homojen karışım haline gelinceye kadar devam ettirildi. Homojen karışım oluşuktan sonra açığa çıkan alkol vakumda

uzaklaştırıldığında viskoz bir sıvı elde edildi. Bu sıvı, susuz metanol ile ağırlıkça %50'lik olacak şekilde seyreltildi ve adsorban toz yüzeylerinin kaplanmasında kullanıldı. DİAMO'nun hidroliz tepkimesi şu şekilde yazılabilir;



R: 3-(2-aminoetil)aminopropil

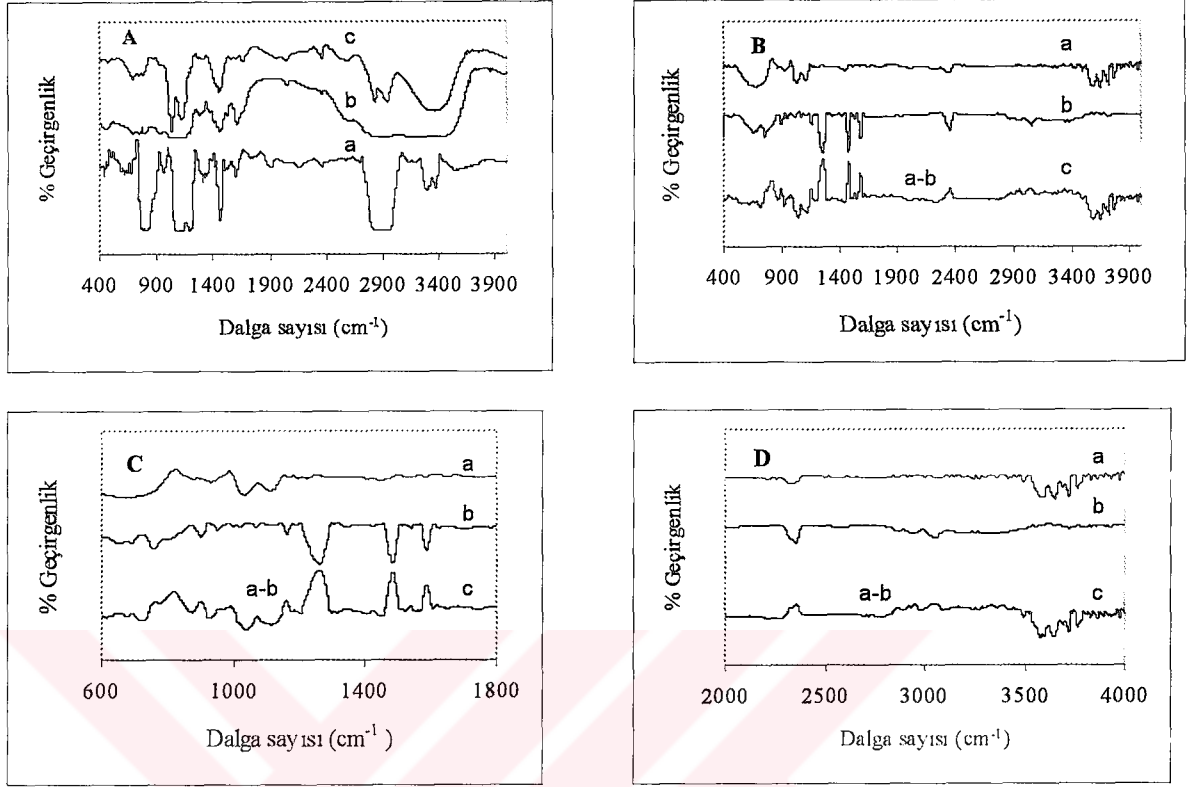
3.3.4. Adsorban toz yüzeylerinin kaplanması

Fenol ve 4-nitrofenol modifiye $Ti(OPr^n)_4$ 'in 100 °C ve 900°C de ısıtılma işlemi görmüş hidroliz ürünlerinin yukarıda bahsedilen, yüzey kaplama çözeltisine ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Katı kısım süzülerek ayrıldıktan ve bir süre oda atmosferinde bekletildikten sonra, vakum etüvünde 100-110°C de 1 saat ısıtılma işlemi tabii tutularak kurutuldu. Bu sıcaklıkta, kısmi hidroliz olmuş organofonksiyonel silan'ın hidroksil grupları ile, katı yüzey üzerindeki hidroksil, alkoksil grupları ve/veya oksijen atomları arasında gerçekleşen kondenzasyon sonucu, yüzey organofonksiyonel silan ile kaplanmış olmaktadır.

Yüzeyleri organofonksiyonel silanlarla kaplanmış ve kaplanmamış olan adsorban tozlar bu şekilde elde edildikten sonra, sulu ve/veya susuz çözeltilerdeki fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonunda kullanılmışlardır.

Adsorban olarak kullanılacak olan tozların yüzeylerinin, kaplanıp kaplanmadığını anlamak için farklı ısıtılma işlemi tabii tutulmuş olan tozların kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra FT-IR ölçümleri yapılarak yüzeyleri incelenmiştir. FT-IR spektrumları aşağıdaki şekil 3.6 da gösterilmiştir.

Şekil 3.6 da görülen C ve D, $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününün, DİAMO ile muamele edilmiş ve edilmemiş formlarının 600-1800 cm^{-1} ve 2000-4000 cm^{-1} bölgelerine ait spektrumlarının farkıdır.

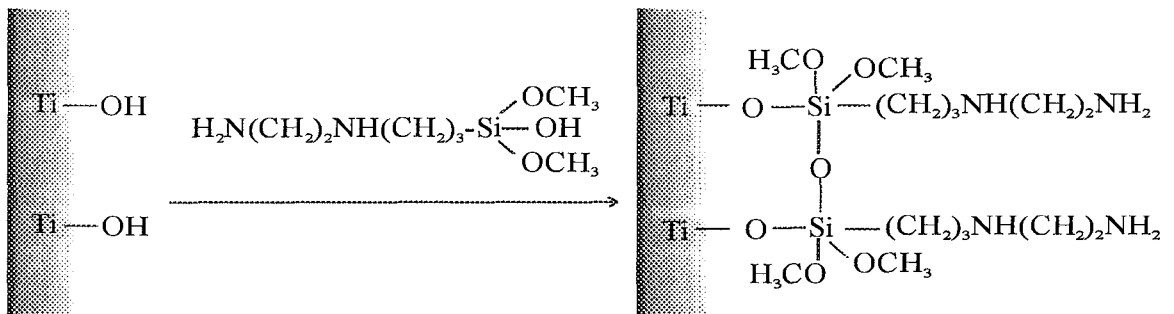


Şekil 3.6. (A): a) saf DİAMO, b) hidroliz olmuş DİAMO ve c) hidroliz olmuş DİAMO'nun metanol içerisindeki çözeltisinin (%50; ağırlıkça), (B): a) 100°C ısıtılmış işlem görmüş $Ti(OPr^i)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürünü, b) (a) daki ürünün, hidroliz olmuş DİAMO'nun metanoldeki çözeltisi ile kaplandıktan sonraki spektrumları. FT-IR absorpsiyon bantları aşağıdaki Çizelge 3.3. de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Saf DİAMO, hidroliz edilmiş DİAMO, alkolde %50 seyreltilmiş hidrolize DİAMO ve yüzeyi DİAMO ile kaplanmış $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününe ait titreşim ve eğilme bantları.

Band konumu, cm^{-1}	Titreşimler
Saf DİAMO	
3325-3383	NH_2 - gerilme
2984-2839	Alifatik CH_2 - gerilme
1617	C-NH-C eğilme
1469	- CH_2 - gerilme
1107-1211	-NH eğilme
839	simetrik Si-O gerilme
DİAMO hidroliz ürünü	
3556-2857	-OH, alifatik - CH_2 ve - NH_2 gerilme
1486	- CH_2 - gerilme
1194-1089	-NH eğilme
%50 (ağırlıkça) seyreltilmiş DİAMO	
3584-3380	OH ve - NH_2 gerilme
2955-2837	Alifatik CH_2 - gerilme
1477	- CH_2 - gerilme
1147-1045	-NH eğilme
802	simetrik Si-O gerilme
Yüzeyi DİAMO kaplı hidroliz ürünü	
3700-3604	OH ve - NH_2 gerilme
1594 (negatif bant)	C-NH-C eğilme
1490 (negatif bant)	- CH_2 - gerilme
1140-1061	-NH eğilme
949	Si - O - Si gerilme

DİAMO hidroliz edildikten sonra alınan spektrumda, $3556-2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen oldukça geniş bant, OH-, alifatik - CH_2 - ve - NH_2 titreşimlerinin görüldüğü karakteristik bölgedir. Bu aralıktaki bandın bu titreşimleri içerdiği ifade edilebilir. Diğer bantlar incelendiğinde, 100°C de ısıtılmış $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününün, DİAMO çözeltisi ile kaplandığı anlaşılmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi, hidroliz ürünü DİAMO ile kaplandıktan sonra, $100-110^\circ\text{C}$ de ısıtılma tabi tutulduktan sonra, DİAMO ile, kompleksin hidroliz ürününün yüzeyi arasında gerçekleşen bağlanma şematik olarak basitçe aşağıdaki gibi gösterilebilir:



3.3.5. Fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonu

Fenol ve 4-nitrofenol adsorpsiyonu, yüzeyi kaplanmış ve kaplanmamış tozlarla ön denemelerde; 1.0 g adsorban, 10 mg/L adsorbat çözeltisinden 10 mL, 60 dakika temas süresi, çözelti pH'ı ve oda sıcaklığı gibi parametreler sabit tutularak yapılmıştır. Ön denemeler sonucu maksimum adsorpsiyon yaptığı belirlenmiş olan adsorbanlar esas alınarak optimizasyon yapılmıştır.

Adsorpsiyon denemelerinde kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, fenol ve 4-nitrofenolün standart 500 mg/L derişiminde stok çözeltisi hazırlanmış, sonra da bu çözeltiden sırayla 10'ar mL, 2.5; 5.0; 7.5; 10; 15 ve 20 mg/L derişimlerinde standart çözeltiler hazırlanarak, fenol için 270 nm ve 4-nitrofenol için 317 nm de standart grafiğı çizilmiştir. Daha sonra 10 mg/L derişimdeki çözeltilere ayrı ayrı 1.0 g adsorban tozlar ilave edilerek oda sıcaklığında 60 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, adsorban toz vakumda süzülerek ayrıldıktan sonra analizleri yapılmak üzere ayrılmış, çözelti fazı mikrofiltreden süzöldükten sonra UV-spektrofotometresi ile çözelti fazında kalan fenol ve 4-nitrofenol miktarları standart grafikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

100°C de ısıtılma tabi tutulmuş ve 900°C de kalsine edilmiş hidroliz ürünlerinin hiçbirinin sulu çözeltideki fenolü adsorplamadığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, sulu çözeltide su ve fenol'ün bir yarış içinde olduğı ve adsorban yüzeyine suyun fenolden daha atak bir şekilde tutunarak yüzeyi deaktive etmesidir [106]. Bu nedenle fenol adsorpsiyonu susuz ortamda incelenmiştir. Fenol çözeltilerini hazırlamak için moleküler elek üzerinde kurutulmuş olan n-hekzan çözücü olarak seçilmiş ve denemeler tekrarlanmıştır. Denemelerde adsorban olarak, 900°C de kalsine edilmiş olup yüzeyi aminofonksiyonel silanla kaplı ve kaplanmamış olan adsorbanlar kullanılmıştır. Sulu çözeltide fenol adsorpsiyonu gerçekleşmezken n-hekzan içerisinde fenol'ün hemen hemen tamamını adsorplamıştır. Optimizasyon öncesi n-hekzan içerisinde fenol ve sulu çözeltide elde edilen 4-nitrofenol'e ait adsorpsiyon sonuçları çizelge 3.4 de verilmiştir.

Çizelge 3.4. n-Hekzan içerisinde fenol ve sulu çözeltide 4-nitrofenol adsorpsiyonu.

Adsorban	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Fenol adsorpsiyonu (%)	4-nitrofenol adsorpsiyonu (%)
Yüzeyi kaplanmamış adsorban			
A	100	Adsorpsiyon yok	Adsorpsiyon yok
B	"	"	"
A	900	86	64
B	"	96	100
DİAMO çözeltisi ile kaplı adsorban			
A	900	66	8
B	"	81	43

A: $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürünü

B: $Ti(OPr^n)_2[4-OPh(NO)_2]_2$ kompleksinin hidroliz ürünü

Çizelgedeki sonuçlara bakıldığında, adsorban yüzeyleri özellikle DİAMO çözeltisi ile kaplanmış olan adsorbanların fenol ve 4-nitrofenolü adsorpsiyonu düşmüştür. Ancak, tez çalışmasının amacı doğrultusunda sentezlenen adsorbanların spesifik adsorban olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. Yüzey kaplandıktan sonra adsorpsiyonun azalması büyük olasılıkla, adsorban yüzeylerinde mevcut olan gözeneklerin ince bir film şeklinde kaplanmasıyla, gözenek hacminin adsorbat büyüklüğüne uygun olmayan bir boyuta düşmesindedir. Aynı nedenle, $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününden elde edilen adsorbanın fenol adsorpsiyonunun yüksek, 4-nitrofenol adsorpsiyonunun ise düşük olması normal olup, beklenen bir sonuçtur. Çünkü, bu kompleksin hidroliz ürünü yavaş ve kademeli olarak kalsine edildiğinde, son ürün olarak TiO_2 oluşurken, alifatik ve aromatik alkoksit grupları uzaklaşarak değişik boyutta gözenekler oluşmaktadır. Bu gözeneklerden bir kısmı fenoksit gruplarının oluşturduklarıdır. Bu nedenle, bu gözeneklerde fenolün fiziksel adsorpsiyonunun, 4-nitrofenole göre daha yüksek olması şaşırtıcı değildir. Aynı şekilde $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününden elde edilen adsorbanın, fenol adsorpsiyonunun düşük, 4-nitrofenol adsorpsiyonunun yüksek olması tez çalışmasının amacına ulaştığını gösteren sonuçlardır. Kompleksteki 4-nitrofenol gruplarının kademeli olarak yapılan kalsinasyonu sonucu elde edilen TiO_2 'in gözenek büyüklüğü, 4-nitrofenole uygun olduğundan adsorpsiyonun fenol adsorpsiyonuna göre maksimum ölçüde yüksek olması beklenen bir sonuçtur.

Bundan sonraki denemelerde, adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının, adsorbat derişiminin, çözelti pH'ının ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Tüm denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar araştırılırken, fenol adsorpsiyonu için $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürünüünün 900 °C de

kalsinasyonu ile elde edilen adsorban, 4-nitrofenol adsorpsiyonu için de, $Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu sonucu elde edilen adsorban tozlar, yüzeyleri kaplanmaksızın kullanılmıştır.

3.3.5.1. Adsorpsiyonun maksimum olduğu koşulların belirlenmesi.

3.3.5.1.1. 4-Nitrofenol adsorpsiyonu için adsorpsiyonun maksimum olduğu koşullar.

3.3.5.1.1.1. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi.

Yapılan ön denemelerde $Ti(OPr^n)_2[4-OPh(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününün 900 °C de kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 -adsorbanının, 100 °C de ısıtılma tabii tutulduktan sonra elde edilen adsorbana göre maksimum oranda 4-nitrofenol'ü adsorpladığından optimizasyon çalışmalarında bu madde kullanılmıştır.

$Ti(OPr^n)_2[4-OC_6H_4(NO_2)]_2$ kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen adsorban maddeden sırasıyla 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.50 g alınmış, diğer koşullar sabit tutularak [oda sıcaklığı, çözelti pH'ı (~ 6.9), 4-nitrofenol derişimi (10 mL, 10 mg/L) ve 60 dak. karıştırma süresi], maksimum adsorpsiyonu gerçekleştiren adsorban miktarı belirlenmiştir. Değişen adsorban miktarına karşılık, adsorplanan 4-nitrofenol miktarları şekil 3.7. (A) da görülmektedir. Görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon, 1.0 g adsorbanla gerçekleşmektedir.

3.3.5.1.1.2. Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin etkisi.

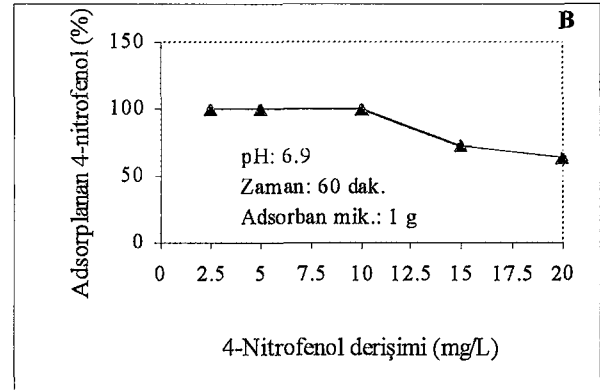
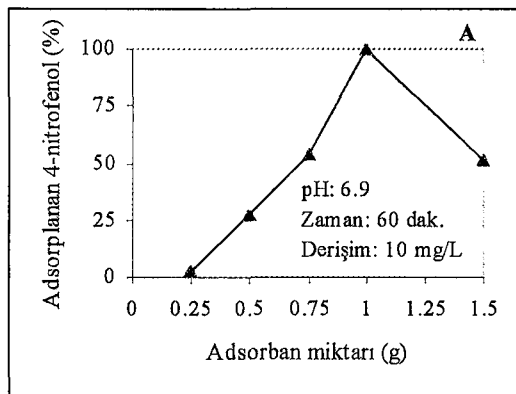
2.5; 5; 10; 15 ve 20 mg/L derişimlerde hazırlanmış 4-nitrofenol çözeltilerinin 10'ar mL'si, ayrı ayrı 1.0 g adsorban ile oda sıcaklığında ve çözelti pH'ında, 60 dakika karıştırıldıktan sonra, herbir çözeltide adsorplanmadan kalan 4-nitrofenol derişimi belirlenmiştir. 4-Nitrofenol derişimine karşılık, adsorplanan 4-nitrofenol (%) miktarları şekil 3.7 (B) de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği 4-nitrofenol derişimlerinin sırasıyla 2.5; 5.0 ve 10 ppm olduğu görülmektedir. 10 ppm den daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon gittikçe azalmaktadır.

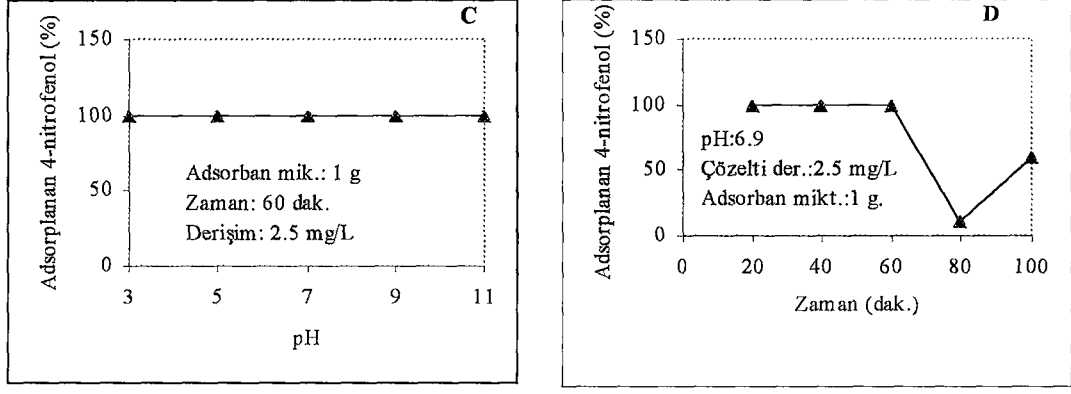
3.3.5.1.1.3. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.

Bir önceki deneyde 2.5 mg/L derişimdeki 4-nitrofenol maksimum oranda adsorplandığından, adsorpsiyon üzerine pH etkisi bu derişimdeki çözelti ile incelenmiştir. 1.0 g adsorban ve 2.5 mg/L derişimdeki 4-nitrofenol çözeltilerinin pH'ı 3; 5; 7; 9 ve 11 olacak şekilde, NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanarak, oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldıktan sonra, her bir çözeltide adsorplanmadan kalan 4-nitrofenol derişimi belirlenmiştir. Değişen pH'a karşılık adsorplanan 4-nitrofenol (%) miktarları şekil 3.7. (C) de verilmiştir. Tüm pH aralığında 4-nitrofenol adsorpsiyonunun %100 olduğu belirlenmiştir.

3.3.5.1.1.4. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

2.5 mg/L derişimdeki 4-nitrofenol çözeltisinin 10 mL'sinin pH'ı 3'e ayarlandıktan sonra 1.0 g adsorban ile muamele edilerek, oda sıcaklığında 20; 40; 60; 80 ve 100 dakika süreyle etkileştirildi. Herbir süre sonunda çözeltideki 4-nitrofenol (%) miktarı belirlendi. Temas süresine karşılık, 4-nitrofenol miktarları (%) şekil 3.7.(D) de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği sürenin 20-60 dakika aralığı olduğu belirlenmiştir.





Şekil 3.7. 4-Nitrofenol adsorpsiyonu üzerine (A): adsorban miktarının, (B): adsorbat derişiminin, (C) pH'ın ve (D) temas süresinin etkisi.

3.3.5.1.2. Fenol adsorpsiyonu için adsorpsiyonun maksimum olduğu koşullar.

3.3.5.1.2.1. Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi.

Yapılan ön denemelerde $Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününün 900 °C de kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 -adsorbanının, 100 °C de ısı işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen adsorbana göre maksimum oranda fenol adsorpladığından optimizasyon çalışmalarında bu madde kullanılmıştır.

$Ti(OPr^n)_2(OPh)_2$ kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen adsorban maddeden sırasıyla 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.50 g alınmış, diğer koşullar sabit tutularak [oda sıcaklığı, çözelti pH'ı (~ 8.5), fenol derişimi (10 mL, 10 mg/L) ve 60 dak. karıştırma süresi], maksimum adsorpsiyonu gerçekleştiren adsorban miktarı belirlenmiştir. Değişen adsorban miktarına karşılık, adsorplanan fenol (%) miktarları şekil 3.8. (A) da görülmektedir. Görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon, 1.0 g adsorbanla gerçekleşmektedir.

3.3.5.1.2.2. Adsorpsiyon üzerine adsorbat derişiminin etkisi.

1; 2.5; 5; 10; 15 mg/L derişimlerde hazırlanmış fenol çözeltilerinin 10'ar mL'si, ayrı ayrı 1.0 g adsorban ile oda sıcaklığında ve çözelti pH'ında, 60 dakika karıştırıldıktan sonra, her bir çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi belirlenmiştir. Fenol derişimine karşılık, adsorplanan fenol (%) miktarları şekil 3.8 (B) de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği fenol derişiminin 10 ppm olduğu

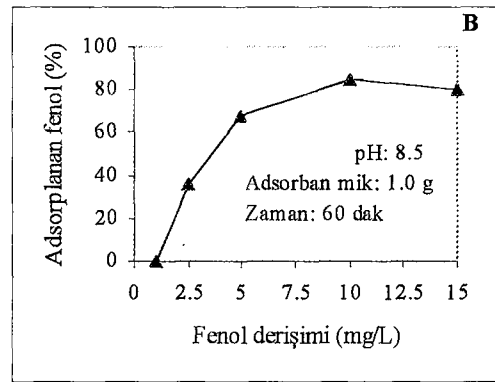
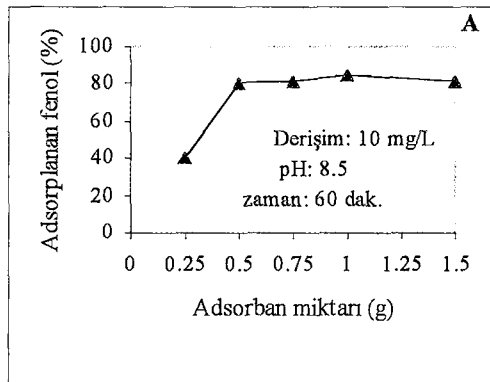
görülmektedir. 10 ppm den daha düşük ve yüksek derişimlerde adsorpsiyon azalmaktadır.

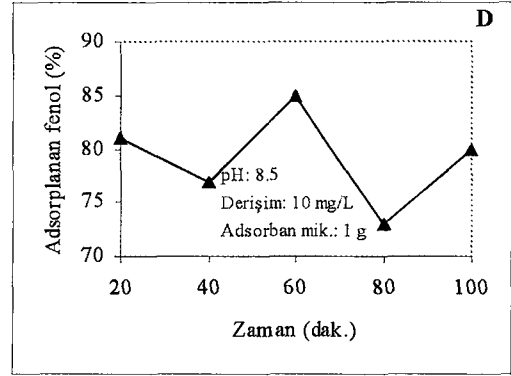
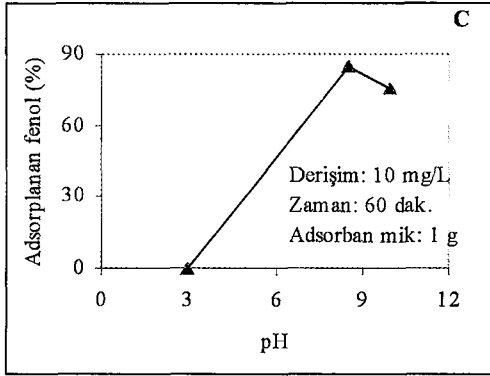
3.3.5.1.2.3. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.

10 mg/L derişimdeki fenol maksimum oranda adsorplandığından, adsorpsiyon üzerine pH etkisi bu derişimdeki çözelti ile incelenmiştir. 1.0 g adsorban ve 10 mg/L derişimdeki fenol çözeltilerinin (10 mL) pH'ı 3; 8.5 ve 10 olacak şekilde, NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanarak, oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldıktan sonra, herbir çözeltide adsorplanmadan kalan fenol derişimi belirlenmiştir. Değişen pH'a karşılık adsorplanan fenol (%) miktarları şekil 3.8. (C) de verilmiştir. Çözelti pH'ı olan 8.5 de fenol adsorpsiyonunun maksimum olduğu belirlenmiştir.

3.3.5.1.2.4. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

10 mg/L derişimdeki fenol çözeltisinin 10 mL'si çözelti pH'ında, 1.0 g adsorban ile muamele edilerek, oda sıcaklığında 20; 40; 60; 80 ve 100 dakika süreyle etkileştirildi. Herbir süre sonunda çözeltideki fenol (%) miktarı belirlendi. Temas süresine karşılık, fenol miktarları (%) şekil 3.8.(D) de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği sürenin 60 dakika olduğu belirlendi.





Şekil 3.8. Fenol adsorpsiyonu üzerine (A): adsorban miktarının, (B): adsorbat derişiminin, (C) pH'ın ve (D) temas süresinin etkisi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çeşitli yollardan çevreye bırakılan atık sular, içerdikleri son derece zehirli ağır metal iyonları ve organik bileşikler nedeniyle canlı hayatını tehdit etmektedir. Bu tez çalışmasıyla, önemli çevre kirliliği oluşturarak canlı hayatını tehlikeye sokan bileşiklerden fenol ve 4-nitrofenole karşı seçimli adsorban olarak davranan yeni adsorbanlar sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilerek amaca ulaşılmıştır. Bu çalışmayla, buldukları ortamlardan uzaklaştırılması zor olan kirliliklere karşı seçimli olarak davranacak adsorbanların sentezlenebileceği ortaya konmuştur.

$Ti(OPr^n)_4$ ile fenol ve 4-nitrofenol'ün sol-jel prosesi ile elde edilen kompleksleri hidroliz edilerek ürünlerin bir kısmı 100 °C de ısıtılmasına tabi tutularak, diğer kısmı da 900 °C de kalsine edilerek adsorban olarak kullanılıp kullanılmayacakları test edilmiştir. 900 °C de kalsine edilerek tamamen TiO_2 formuna dönüştürülen hidroliz ürünleri son derece mükemmel adsorban özellik göstermiştir. 100 °C de ısıtılma sonucu elde edilen katı ürünler kompleks ürün formunda olduğundan, adsorpsiyon özelliği göstermemeleri normal bir sonuçtur. Bir maddenin adsorpsiyon özelliğinin gösterebilmesi için tamamen oksit formunda ve uygun gözenek büyüklüğü ve yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu nedenle kompleks formdaki katı maddelerin adsorban özellikte olmamaları şaşırtıcı değildir.

Sulu çözelti fazında fenol adsorpsiyonunun son derece kötü, n-hekzan içindeki fenol adsorpsiyonunun ise şaşırtıcı derece iyi olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, tez metni içerisinde vurgulandığı gibi, sulu ortamda su ve fenol'ün bir yarış halinde olduğu, adsorban yüzeyine su moleküllerinin fenol'den daha atak bir saldırıda bulunarak, yüzeyde tutunmasıyla deaktive olan adsorban yüzeyi fenol'ü adsorplayamamaktadır. Ancak bu sorun, çözücü olarak n-hekzan kullanılmasıyla giderilmiştir. Ortamda su bulunmadığından, adsorban deaktive olmamakta ve fenol'ü son derece iyi bir şekilde adsorplamaktadır.

Daha önce belirttiğimiz gibi, amaçlanan spesifik adsorban sentezinin gerçekleştiği elde edilen sonuçlarla ortaya konmuştur. Örneğin titanyum-propoksit-fenoksit kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 -adsorban tozu, fenol'ü %86 oranında adsorplarken, 4-nitrofenol'ü %64 oranında adsorplamaktadır. Bu, beklenen bir sonuçtur. Kompleks, oksit forma kademeli olarak dönüşürken, titanyum'a bağlı grupların (özellikle fenoksit gruplarının) ayrılmasıyla

oluşan gözenek büyüklüklerinin teorik olarak, fenol adsorpsiyonu için oldukça uygun büyüklükte olduğu düşünülebilir. Bu nedenle, 4-nitrofenol bu adsorban tarafından, fenol'e göre daha az adsorplanmaktadır. Aynı açıklamaları titanyum-propoksit-(4-nitrofenoksit) kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 -adsorban tozu için de yapabiliriz. Bu adsorbanın, teorik olarak ifade edilen gözenek büyüklüğü, diğer adsorbana göre daha büyük olacağından, doğal olarak 4-nitrofenol'ü daha fazla adsorplaması beklenmelidir. Elde edilen sonuçlar da bu doğrultuda olmuştur. Örneğin, fenol %96 oranında, 4-nitrofenol ise %100 oranında adsorplanmıştır. Her iki fenol bileşiğinin maksimum oranda adsorplanması şaşırtıcı değildir. Çünkü, titanyum-propoksit-(4-nitrofenoksit) kompleksinin hidroliz ürünü, yavaş ve kademeli olarak kalsine edildiğinde, daha önce belirtilen teorik yaklaşımla, aromatik grubun ayrılması sonucu, adsorban yüzeyindeki gözenekler 4-nitrofenol büyüklüğüne uygun olduğundan %100 adsorplanmıştır. Fenol, fiziksel olarak gözenekler tarafından iyi tutulduğu gibi, adsorban yüzeyindeki oksijen atomları ile fenol'ün hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağları ile de kimyasal olarak tutulabilmektedir. Her iki adsorpsiyon (fiziksel ve kimyasal) sayesinde fenol de hemen hemen tamamen adsorplanmaktadır. Oysa titanyum-propoksit-fenoksit kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen adsorbanda, gözenek büyüklüğü 4-nitrofenol için küçük olduğundan, 4-nitrofenol'ün adsorpsiyonunda fiziksel adsorpsiyonun çok zayıf, adsorban yüzeyinde oluşan hidrojen bağlarıyla gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonun daha kuvvetli olduğu söylenebilir. Fenol adsorpsiyonuna göre, 4-nitrofenol adsorpsiyonunun sadece bir adsorpsiyonun (kimyasal adsorpsiyon) etkin olması, daha az adsorplanmasının nedeni olabilir.

Her iki adsorban yüzeyinin DIAMO-hidroliz çözeltisi ile kaplanmasıyla adsorpsiyon önemli ölçüde olumsuz yönde değişmektedir. Örneğin, titanyum-propoksit-fenoksit kompleksinin hidroliz ürününün kalsinasyonu ile elde edilen TiO_2 -adsorban toz yüzeyi kaplandıktan sonra, fenol adsorpsiyonu %66'ya düşerken, 4-nitrofenol %8 gibi oldukça düşük oranda adsorplanmıştır. Yüzey kaplanması sonucu gözenekler bir film şeklinde kaplandığından teorik olarak gözenek büyüklüğü azalmıştır. Bu nedenle fenol adsorpsiyonu, adsorban yüzeyi kaplandıktan sonra yaklaşık %21 oranında azalmıştır. Bu adsorbanın yüzeyi kaplanmadan önce 4-nitrofenol adsorpsiyonu %64 iken, yüzeyi kaplandıktan sonra %8'e düşmüştür.

Bu çalışma, sol-jel prosesi kullanılarak spesifik adsorbanların sentezinde öncülük yapacak bir çalışma özelliğindedir. Bu proses kullanılarak, buldukları

ortamdan tamamen uzaklaştırlamayan kirliliklerin kolayca ve hemen hemen tamamen uzaklaştırılmasını sağlayabilecek, spesifik adsorbanların sentezlenebileceği dūřünülebilir. Bu çalışmanın devamı olarak ilerde yapılmak üzere kararlaştırılan dūřünceler řu şekilde özetlenebilir:

- 1) Adsorbanların uzun süre kullanılmalarını sağlayacak uygun rejenerasyon yöntemlerinin geliştirilmesi,
- 2) Atıklar genellikle sulu çözelti halinde olduğundan, su fazında adsorplanamayan fenol'ün, bulunduğu ortamdan organik faz içerisine uygun bir yöntemle ekstraksiyonun sağlanması. Böylece bu çalışmada elde edilen adsorbanların etkin bir şekilde kullanımı sağlanmış olacaktır.
- 3) Fenol ve 4-nitrofenol'ün spesifik adsorpsiyonu için elde edilmiş olan bu adsorbanların, diğer organiklerin, boyar maddelerin veya ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılıp kullanılmayacaklarının denenmesi.

KAYNAKLAR

- [1] A.M.M. Santos and W.L. Vasconcelos, *Properties of Porous Silica glasses Prepared vi Sol-gel Process*, J. Non-Cryst. Solids, 273: (2000) 145-149.
- [2] Y. Hu, *Preparation of Lead Zirconate Titanate Ceramic Fibers by Sol-gel Method*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 18: (2000) 235-247.
- [3] J. Gallardo, P Galliano, R. Moreno and A. Duran, *Bioactive Sol-gel Coating for Orthopedic Prosthesis*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 19 (1-3): (2000)107-111.
- [4] R. Urlaub, U. Posset and R. Thull, *FT-IR Spectroscopic Investigations on Sol-gel-derived Coatings from Acid-modified Titanium Alkoxides*, J. Non-Cryst. Solids, 265: (2000) 276-284.
- [5] R. Nass, E. Arpaç, W. Glaubitt and H. Schmidt, *Modelling of Ormocer Coatings by Processing*, J. Non-Cryst. Solids, 121: (1990) 370-374.
- [6] M.A. Aegerter, *Sol-gel Niobium pentoxide: A Promising Material for Electrochromic Coatings, Batteries, Nanocrystalline Solar Cells and Catalysis*, Solar En. Mater. & Solar Cells, 68: (2001) 401-422.
- [7] M. Ettliger, T. Ladwig and A. Weise, *Surface Modified Fumed Silicas for Modern Coatings*, Progress in Organic Coatings, 40: (2000) 31-34.
- [8] P.J.A. Derks, *Curing of Sol-gel Coatings on Television Tubes*, Thin Solid Films, 351: (1999) 284-289.
- [9] T. Iteo, *Sol-gel Coating for Contrast Enhancement of Color Cathode-Ray Tubes*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 18: (2000) 287-292.
- [10] H. Sayilkan, E. Ekinçi and E. Arpaç, *The Synthesis and Some Properties of an Inorganic-Organic Polymer as a Coating Material*, Doğa-Tr. J. of Chemistry, 17: (1993) 194-200.
- [11] S. Pacheco and R. Rodriguez, *Adsorption Properties of Metal Ions Using Alumina Nano-particles in Aqueous and Alcoholic Solutions*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 20 (3): (2001) 263-277.
- [12] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert and G. Tomandl, *Development and Characterization of Ceramic Nanofiltration Membranes*, Sep. and Purific. Technol., 22-23: (2001) 231-237.
- [13] K. Nishio and T. Tsuchiya, *Organic-inorganic Hybrid Ionic Conductor Prepared by Sol-Gel Process*, Solar En. Mater. & Solar Cells, 68: (2001) 295-306.

- [14] T.C. Chang, Y.T. Wang, Y.S. Hong and Y.S. Chiu, *Organic-inorganic Hybrid Materials Part 9: Dynamics and Stability of PMMA Modified Aluminium-EAA Complex*, *Thermochimica Acta*, 372: (2001) 165-173.
- [15] K. Ramanathan, B.R. Jönsson and B. Danielsson, *Sol-gel Based Thermal Biosensor for Glucose*, *Anal. Chim. Acta*, 427: (2001) 1-10.
- [16] M Kumar, D.P.S. Rathore and A.K. Sing, *Amberlit XAD-2 Functionalized with o-amino-phenol: Synthesis and Applications as Extractant for Cu(II), Cadmium(II), Nickel(II), Zinc(II) and Lead(II)*, *Talanta*, 51: (2000) 1187-1196.
- [17] R.A. Gayer, *Toxic Effects of Metals. Casaret and Douls Toxicology, the Basic Science of Poisons. 4th Edition*; Amdur, Dowwl, Klaasen, Eds.: Pergamon Press: New York (1991).
- [18] S.L.C. Ferreira and C.F. de Brito, *Separation and Preconcentration of Cobalt after Sorption onto Amberlite XAD-2 Loaded with 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol*, *Anal. Sci.*, 15: (1999) 189-191.
- [19] P.A. Brown, S.A. Gill and S.J. Allen, *Metal Removal from Wastewater Using Peat*, *Wat. Res.*, 34 (16): (2000) 3907-3916.
- [20] T. Vaughan, C.W. Seo and W.E. Marshall, *Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solution Using Modified Corncob*, *Biores. Technol.*, 78: (2000) 133-139.
- [21] V. Héquet, P. Ricou, I. Lecuyer and P. Le Cloirec, *Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ in Aqueous Solutions by Sorption onto Mixed Fly Ash*, *Fuel*, 80: (2000) 851-856.
- [22] L. Monser and N. Adhoum, *Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater*, *Sep. Purificat. Technol.*, 26: (2002) 137-146.
- [23] K.S. Rao, D. Sarangi, P.K. Dash and G.R. Chaudhury, *Treatment of Wastewater Containing Copper, Zinc, Nickel and Cobalt Using Duolite ES-467*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77: (2002) 1107-1113.
- [24] W.E. Marshall, L.H. Wartelle and A.Z. Chatters, *Comparison of Attrition in Citric Acid Modified Soybean Hulls and Commercial Cation Exchange Resins*, *Industrial Crops and Products*, 13: (2001) 163-169.
- [25] U. Yetiş, A. Dölek, F.B. Dilek and G. Özcengiz, *The Removal of Pb(II) by Phanerochaete Chrysosporium*, *Wat. Res.*, 34 (16): (2000) 4090-4100.
- [26] T.A. Davis, B. Volesky and R.H.S.F. Vieria, *Sargassum Seaweed as Biosorbent for Heavy Metals*, *Eat. Res.*, 34 (17): (2000) 4270-4278.

- [27] J-Q. Jiang, C. Cooper and S. Ouki, *Comparison of Modified Montmorillonite Adsorbents Part 1: Preparation, Characterization and Phenol Adsorption*, Chemosphere, 47: (2002) 711-716.
- [28] B. Tryba, A.W. Morawski and M. Inagaki, *Application of TiO₂-Mounted Activated Carbon to the Removal of Phenol from Water*, Applied Catalysis B: Environmental, 1274: (2002) 1-7.
- [29] T. Viraraghavan, F.M. Alfaro, *Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite*, J. Hazard. Mater., 57: (1998) 59-70.
- [30] S. Rengaraj, S-H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo and V. Murugesan, *Agricultural Solid Waste for the Removal of Organics: Adsorption of Phenol from Water and Wastewater by Palm Seed Coat Activated Carbon*, Waste Management, 22: (2002) 543-548.
- [31] H. Sayilkan and B. Çetinkaya, *Investigation on the Adsorption Characteristics of Activated Carbon from Different Fruit Seed Hulls*, Chim. Acta. Turc., 19: (1991) 257-260.
- [32] H. Sayilkan, Ş. Şener, E. Şener and E. Arpaç, *New Metal Alkoxides: Synthesis and Hydrolysis-Condensation Reactions; Some Adsorption Features of the Hydrolysis-Condensation Products*, J. Mater. Sci., 34: (1999) 5325-5330.
- [33] S. Erdemoğlu, F. Sayilkan, M. Akarsu, Ş. Şener and H. Sayilkan, *The Removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from Aqueous Solution by a New Adsorbent Synthesized from Ti(OPrⁿ)₄ by Sol-gel Process*, Fresen. Environ. Bull., 12 (1): (2003) 51-55.
- [34] Ş. Şener, F. Sayilkan, S.B. Erdemoğlu, M. Akarsu and H. Sayilkan, *The Synthesis and Application of New Adsorbent for Removal Heavy Metal Ions and Phenols from Aqueous Solution*, Fresen. Environ. Bull., 12 (9): (2003) Baskıda.
- [35] M. Akarsu, H. Sayilkan, F. Sayilkan, Ş. Şener and E. Arpaç, *Synthesis, Characterization and Applications of Sol-Gel Derived Zirconium Oxide Adsorbent Powder: Removal From Aqueous Solution of Phenol and p-Chlorophenol*, T. J. Chem., 2003, Baskıda.
- [36] Ş. Şener, S. B. Erdemoğlu, F. Gürer ve H. Sayilkan, XIII. Ulusal Kimya Kongresi, Samsun, 9-14 Eylül, (1999), pp. 170.
- [37] F. G. Sayilkan ve H. Sayilkan, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, Eylül, 10-15, (2000), pp. 411.
- [38] H. Sayilkan, Ş. Şener, F. G. Sayilkan ve F. Bilge Emre, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, Eylül, 10-15, (2000), pp. 411.

- [39] M. Akarsu, H. Sayilkan, Ş. Şener, F. Sayilkan ve Ertuğrul Arpaç, XV. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, Eylül, 4-7, (2001), pp. AN-P66.
- [40] F. Sayilkan, H. Sayilkan ve Ertuğrul Arpaç, XV. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, Eylül, 4-7, (2001), pp. AN-P67
- [41] F. Sayilkan, F. Bilge Emre, S. Erdemoğlu, Ş. Şener ve H. Sayilkan, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, Eylül, 10-13, (2002), pp. 99.
- [42] S. Erdemoğlu, F. Sayilkan, M. Akarsu, Ş. Şener ve H. Sayilkan, 3rd Aegean Analytical chemistry days, Yunaniatan, Eylül-Ekim, 29-03, (2002), pp. 72.
- [43] M. Erdemoğlu, F. Sayilkan, S. Erdemoğlu, Ş. Şener, M. Akarsu ve H. Sayilkan, VIII. International Ceramic Congrees "ecers-2003", İstanbul, Haziran-Temmuz, 29-03, (2003), "sunulacak".
- [44] J. Gopalakrishnan, *Chemistry of Advanced Materials*, 1993, A 'Chemistry for the 21 st Century' Monograph, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- [45] R.J.P Corr,u, D. Leclercq, P. Lefèvre, P.H. Mutin and A. Vioux, *Nonhydrolytic Sol-Gel Process: Aluminium and zirconium titanate gels*, J. Sol-Gel Sci. Tech., 8 (1-3): (1997) 89-93.
- [46] S. Sakka, *Preparation and Properties of Sol-Gel Coating Films*, J. Sol-Gel Sci. Tech., 2: (1994) 451-455.
- [47] J. Livage and D. Ganguli, *Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68: (2001) 365-381.
- [48] D. Chen, *Anti-reflection (AR) Coatings Made by Sol-Gel Process: A Review*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 68: (2001) 313-336.
- [49] J.N. Hay and H.M. Raval, J. Sol-Gel Sci. Tech., 13: (1998) 109-112.
- [50] C. Sanchez and J. Livage, *Sol-gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors*, New Journal of Chemistry, 14: (1990) 513-521.
- [51] M. Kallala, C. Sanchez and B. Cabane, *Structure of Inorganic Polymers in Sol-gel Process Based on Titanium oxide*, Physical Review E., 48 (5): (1993) 3692-3703.
- [52] M. In, C. Gerardin, J. Lambart and C. Sanchez, *Transition Metal Based Hybrid Organic-Inorganic Copolymers*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 5: (1995) 101-114.
- [53] H. Reuter, *Sol-Gel Process*, Adv. Mater., 3 (5): (1991) 258-259.
- [54] J.Y. Ying, *Preface to the Special Issue: Sol-Gel Derived Materials*, Chem. Mater., 9 (11): (1997) 247-248.

- [55] J.D. Mackenzie, *Applications of Sol-Gel Process*, J. Non-Cryst. Solids, 100: (1998) 162- 168.
- [56] U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, *Hybrid Inorganic-Organic Materials by Metal Alkoxides*, Chem. Mater., (1995) 2010-2027.
- [57] H. Schmidt, *Chemistry of Materials Preparation by the Sol-Gel Process*, J. Non-Cryst. Solids, 100: (1988) 51-64.
- [58] M. Guglielmi, *Sol-Gel Coating on Metals*, J. Mater. Sci., 8: (1997) 443-449.
- [59] D. Segal, *Chemical Synthesis of Ceramic Materials*, J. Mater. Chem., 7 (8): (1997) 1297-1305.
- [60] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, *Titanium Dioxide Photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 1: (2000) 1-21.
- [61] Ö.E. Kartal, M. Erol and H. Oğuz, *Photocatalytic Destruction of Phenol by TiO₂ Powders*, Chem. Eng. Technol., 24: (2001) 645-649.
- [62] M. Vautier, C. Guillard and J-M. Herrmann, *Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine*, J. Catal., 201: (2001) 46-59.
- [63] A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam and P. Boule, *Comparison of Several Titanium Dioxides for the Photocatalytic Degradation of Benzenesulfonic Acids*, Appl. Catal. B: Environ., 37: (2002) 293-300.
- [64] R. Suárez-Parra, I. Hernández-Pérez, M.E. Rincón, S. López-Ayala and M.C. Roldán-Ahumada, *Visible Light-Induced Degradation of Blue Textile Azo Dye on TiO₂/CdO-ZnO Coupled Nanoporous Films*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 76: (2003) 189-199.
- [65] J. Ligiang, S. Xiaojun, C. Weimin, X. Zili, D. Yagouo and F. Honggang, *The Preparation and Characterization of Nanoparticle TiO₂/Ti Films and Their Photocatalytic Activity*, J. Phy. Chem. Solids, 64: (2003) 615-623.
- [66] R.S. Sonawane, S.G. Hedge and M.K. Dongare, *Preparation of Titanium(IV)oxide Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Dip Coating*, Mater. Chem. Phys., 77: (2002) 744-750.
- [67] A. Piscopo, D. Robert and J.V. Weber, *Comparison Between the Reactivity of Commercial and Synthetic TiO₂ Photocatalysts*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 139: (2001) 253-256.
- [68] A. Mills and S. LeHunte, *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108: (1997) 1-35.

- [69] J. Zhang, X. Ju, B-J. Wang, Q-S. Li, T. Liu and T-D. Hu, *Study on the Optical Properties of PPV/TiO₂ Nanocomposites*, *Synt. Met.*, 118: (2001) 181-185.
- [70] A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, R. Haberkon and H.P. Beck, *Sol-Gel Preparation and Characterization of Manganese-substituted Superconducting YBa₂(Cu_{1-x}Mn_x)₄O₈ Compounds*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21: (2001) 399-408.
- [71] D. Bersani, P.P.Lottici and A. Montenero, *A Micro-Raman Study of Iron-Titanium Oxides Obtained by Sol-Gel Synthesis*, *J. Mater. Sci.*, 35: (2000) 4301-4305.
- [72] Y. Ishikawa, H. Honda and Y. Sugahara, *Preparation of Titania from Tetrakis(diethylamino)titanium via Hydrolysis*, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 19 (1-3): (2000) 365-369.
- [73] R.C. Mehrotra, *History of Precursors, Proceedig of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels*, *Sol-Gel Sci. Technol.*, World Scientific, Sao-Carlos, 1-16.
- [74] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, (1978), Academic Press, London.
- [75] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*, Reprints from Progress in Solid State Cheistry, (1989), 83 pp, France.
- [76] C. Sanchez and F. Ribot, *Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry*, *New Journal of Chemistry*, 18: (1994) 1007-1047.
- [77] M. Nabavi, D. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, *Chemical Modification of Metal Alkoxides by Solvents: A Way to Control Sol-Gel Chemistry*, *J. Non-Cryst. Solids*, 121: (1990) 31-34.
- [78] B. Yoldas, *Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings*, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 1: (1993) 65-77.
- [79] J. Wen and G.L. Wilkes, *Organic-Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*, *Chem. Mater.*, 8: (1996) 1667-1681.
- [80] H. Sayilkan and E. Arpaç, *The Synthesis of New Organic Modified Titanium Alkoxides*, *Chim. Acta Turc.*, 22: (1994)213-220.
- [81] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990), New York.

- [82] E. Arpaç and E. Avşar, *Hydrolysis and Condensation Reactions of Methacrylate-Modified Aluminium Alkoxides*, Tr. J. Of Chem., 21: (1997) 420-427.
- [83] K. Velez, J.F. Quinson and B. Fener, *Modification Study of Aluminium sec-butoxide by Acrylic Acid*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 16 (3): (1999) 201-208.
- [84] H. Sayılkan, E. Arpaç and E. Şener, *The Modification of Aluminium tri-sec-butoxide with Different Alcohols and Chelating Ligands: Hydrolysis and Condensation of the Products*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 27 (10): (1997) 1437-1452.
- [85] Ş. Şener, H. Sayılkan and E. Şener, *Synthesis of Some New Sol-Gel Derived Metal-Organic Compounds and Their Hydrolysis-Condensation Reactions*, Bull. Chem. Soc. Japan, 73 (16): (2000) 1419-1423.
- [86] H. Sayılkan and E. Arpaç, *Hydrolysis-Condensation Process of Titanium(IV)-n-butoxide and Titanium-n-Butoxide Modified by Methacrylic Acid*, Doğa, Tr. J. Of Chem., 17: (1993) 92-97.
- [87] H. Hayashi, H. Suzuki and S. Kaneko, *Effect of Chemical Modification on Hydrolysis and Condensation Reaction of Zirconium Alkoxide*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 12 (2): (1998) 87-94.
- [88] H. Sayılkan, Ş. Şener and E. Arpaç, *Zirconium Tetra-n-butylate Modified with Different Organic Acids: Hydrolysis and Polymerization of the Products*, J. Inorg. Organomet. Polym., 4(3): (1994) 301-314.
- [89] H. Sayılkan, E. Ekinçi and E. Arpaç, *The Preparation and Hydrolysis of β -diketonate Modified Zirconium(IV)-n-propoxide*, J. Scientific Res. Found., 1 (2): (1996) 79-85.
- [90] D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt and E. Arpaç, *On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr Alkoxide Complexes*, J. Sol-Gel Sci. and Technol., 10 (2): (1997) 115-126.
- [91] C. Deng, P.F. Peter and P.V. Wright, *Poly(tetraethylene glycol malonate)-titanium oxide Hybrid Materials by Sol-Gel*, J. Mater. Chem., 8 (11): (1998) 153-159.
- [92] H. Sayılkan, Ş. Şener and E. Arpaç, *The Synthesis, Hydrolysis and Polymerization of Some Modified Zirconium Alkoxides*, Doğa-Tr. J. Chem., 17: (1993) 75-81.
- [93] K. Matsumoto, S. Koizumi and T. Kiba, *Determination of aluminum oxide in and on high-purity aluminum by a phenol dissolution method*, Anal. Chim. Acta., 115: (1980) 149-154.

- [94] T. Kitayama, T. Hirano and K. Hatada, *Remarkable effect of structure of bulky aluminum phenoxides on stereospecificity of methacrylate polymerization*, *Tetrahedron*, 53 (45): (1997) 15263-15279.
- [95] S.S. Redy and G. Shashidrar, *Styrene polymerization using titanium-n-butoxide-sterically hindered aryloxy derivative of trimethylaluminum catalyst system*, 33 (4): (1997) 583-585.
- [96] W.J. Evans, M.A. Ansari and J.W. Ziller, *The reactivity of zirconium acetylacetonate with phenols*, *Polyhedron*, 17 (2-3): (1998) 299-304.
- [97] T. Repo, G. Jany, M. Salo, M. Polamo and M. Leskela, *Phenoxy substituted zirconocenes in ethylene polymerization*, *J. Organomet. Chem.*, 541 (1-2): (1997) 363-366.
- [98] F. Beari, M. Brand, P. Jenker, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz and H.W. Siesler, *Organofunctional Alkoxysilanes in dilute Aqueous Solution: New Accounts on the Dynamic Structural Mutability*, *J. Organomet. Chem.*, 625: (2001) 208-216.
- [99] P. Bohme, G. Vedantham, T. Przybycien and G. Belfort, *Self-assembled monolayers on polymer surfaces: Kinetics, functionalization, and photopatterning*, *Langmuir*, 15: (1999) 5323-5328.
- [100] T. Serizawa, S. Hashiguchi and M. Akashi, *Stepwise assembly of ultrathin poly(vinyl alcohol) films on a gold substrate by repetitive adsorption/drying*, *Langmuir*, 15: (1999) 5369-5381.
- [101] A. Simon, T. Cohen-Bouhacina, M.C. Porté, J.P. Aimé and C. Baquey, *Study of Two Grafting Methods for Obtaining a 3-Aminopropyltriethoxysilane Monolayer on Silica Surface*, *J. Colloid Interface Sci.*, 251: (2002) 278-283.
- [102] C. Kneuer, M. Sameti, E.G. Haltner, T. Schiestel, H. Schirra, H. Schmidt and C-H. Lehr, *Silica Nanoparticles Modified with Aminosilanes as Carriers for Plasmid DNA*, *Inter. J. Pharm.*, 196: (2000) 257-261.
- [103] J.C. Dai and J.T. Huang, *Surface Modification of Clays and Clay-Rubber Composite*, *Appl. Clay Sci.*, 15: (1999) 51-65.
- [104] J.T. Huang and J.C. Dai, *Improving the Combined State of Rubber-Clay Composite Interface by Applying Coupling Agent*, 16 (1): (1997) 72-77.

- [105] L. Chu, M.W. Daniels and L.F. Francis, *Use of (Glycidoxypropyl)trimethoxysilane as a Binder in Colloidal Silica Coatings*, Chem. Mater., 9: (1997) 2577-2582.
- [106] M. Franz, H.A. Arafat and N.G. Pinto, *Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated Carbon*, Carbon, 38: (2000) 1807-1819.
- [107] R. Leboda, J.S. Ziğba, B. Charmas, S. Chodorowski and V.A. Pokrovskiy, *Carbon-mineral Adsorbents from Waste Materials: case study*, J. Colloid Interface Sci., 259: (2003) 1-12.
- [108] F.A. Banat and S. Al-Asheh, *Biosorption of Phenol by Chicken Feathers*, Environ. Engg. and Policy., 2: (2000) 85-90.
- [109] Y. Ku and K-C. Lee, *Removal of Phenols from Aqueous Solution by XAD-4 Resin*, J. Hazard. Mater., B80: (2000) 59-68.
- [110] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh and O. Hajayneh, *Adsorption of Phenol by Bentonite*, Environ. Pollut., 107: (2000) 391-398.
- [111] R-S. Juang and J-Y. Shiau, *Adsorption Isotherms of Phenols from Water onto Macroporous Resins*, J. Hazard. Mater., B70: (1999) 171-183.
- [112] R. Qaader and A.H. Rehan, *A Study Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions*, Turk. J. Chem., 26: (2002) 357-361.
- [113] A.R. Khan, T.A. Al-Bahri and A. Al-Haddad, *Adsorption of Phenol Based Organic Pollutants on Activated Carbon from Multi-Component Dilute Aqueous Solutions*, Wat. Res., 31(8): (1997) 2102-2112.
- [114] R.C. Wang and S.C. Chang, *Adsorption/Desorption of Phenols onto Granular Activated Carbon in a Liquid-Solid Fluidized Bed*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 74(7): (1999) 647-654.
- [115] M.A. Abdulkarim, N.A. Darvish, Y.M. Magdy and A. Dwaidar, *Adsorption of Phenolic Compounds and Methylene Blue onto Activated Carbon Prepared from Date Fruit Pits*, Eng. Life Sci., 2: (2002) 161-165.
- [116] G. Molin and I. Nilson, *Degradation of Phenols by Pseudomonas putida ATCC 11172 in Continuous Culture at Different Ratios of Biofilm Surface to Culture Volume*, Appl. Environ. Microbiol., 50: (1985) 946-950.
- [117] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang and J.G. Guo, *Adsorption of Phenol on Inorganic-Organic Pillared Montmorillonite in Polluted Water*, Environ. Inter., 26: (2001) 401-407.

- [118] P-C. Kao, J-H. Tzeng and T-L. Huang, *Removal of Chlorophenols from Aqueous Solution by Fly Ash*, *J. Hazard. Mater.*, 76: (2000) 237-249.
- [119] T. Sismanoğlu and S. Pura, *Adsorption of Aqueous Nitrophenols on Clinoptilolite*, *Coll. Surfaces*, 180: (2001) 1-6.



ÖZGEÇMİŞ

Funda SAYILKAN 05.01.1976 yılında Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı eğitimini 1998 yılında tamamladı. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Öğretmenliği Programında Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamış olup, halen bu görevi sürdürmektedir. 2001 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına girdi. Göreve başladığı tarihten itibaren birçok bilimsel çalışmada yer aldı. Evli ve 1 çocuk annesidir.

