

## SIVI-SIVI ARAYÜZEY ADSORBSİYONU VE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN GEREKLİLİĞİ VE YETERLİLİĞİ ÜZERİNE TARAMA-İNCELEME

Mustafa TAŞYÜREK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,  
Konya Türkiye mtasyurek@selcuk.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, katı-sıvı, sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonları ile ilgili bilgiler verilerek, sıvı/sıvı arayüzey adsorpsiyonu ve kompleks oluşumu üzerinde durulmuştur. Sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar taranarak derlenmiştir. Sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonda gerçekleştirilen uygulamalara yapılan çalışmada yer verilerek membran destekli sıvı ekstraksiyonu, petrol kazanımı, sıvı doğal iyileştirme gibi uygulamalardan bahsedilmiştir. Bununla birlikte sıvı-sıvı arayüzeyi adsorpsiyonu uygulama sahasında geniş bir yelpaze çizerek metal, yarı-iletkenlerin ve oksit nanokristallerin fonksiyonel hale getirmek için de kullanıldıkları tespit edilmiştir. Yapılan tarama derleme çalışmasında sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonlarının nano teknolojideki yerinden bahsedilerek literatür çalışmaları ile desteklenmiştir. Nanopartiküllerin hidrofobik gibi özellik kazandırılmasında sıvı arayüzeylerinde adsorpsiyon prosesinin etkin olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Sıvı-sıvı adsorpsiyon, Arayüzey, Kompleks oluşumu

## SCAN-REVIEW ON REQUIREMENTS AND SUFFICIENCY OF LIQUID- LIQUID ADSORPTION AND COMPLEX FORMATION

### Abstract

In this study, information about the solid-liquid, liquid-liquid interface adsorption is given and we focused on liquid / liquid interfacial adsorption and complex formation. Numerous studies about the liquid-liquid interface adsorption are screened and collected. In this study, some applications included with the liquid-liquid interface adsorption are presented, it is explained that some applications, such as liquid natural healing, supported liquid membrane extraction, oil recovery. However, it was found that

liquid-liquid interface adsorption draws a wide range at applications, furthermore, it is also used to make functional the semiconductor, metal and oxide nano-crystals. In the compilation of screening study, the place of the liquid-liquid interface in nanotechnology areas is described it was supported by literature studies. It is found to be; adsorption processes of liquid interface are effective about to gain hydrophobic properties of nanoparticles.

**Keywords:** Liquid- liquid adsorption, Interface,Complex formation

## 1. Giriş

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeylerdeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyle birleşmesi olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon, gerçekleştiği yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre; “fiziksel adsorpsiyon” ve “kimyasal adsorpsiyon“ olmak üzere iki ayrı grupta incelenmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim, zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelmektedir. Bu çekim Van Der Waals kuvvetleriyle sağlanarak fiziksel adsorpsiyonun temelini oluşturmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan malzemeye “adsorblanan madde (adsorbat)” ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya yada daha yoğun sıvı maddeye ise “adsorbent (adsorban) denilmektedir. Bu durumda adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşması elektron alış verişi ile meydana gelmektedir.

Adsorpsiyonda; adsorbentın özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri ve sistemin özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre ise arayüzey arasında oluşan yüzey alanıdır. Artan yüzey alanı;adsorpsiyon miktarı ile birlikte artış göstermektedir. Adsorpsiyonda ara yüzey sıvı ile gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi oluşturabilmektedir. Başka bir ifade ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Doğal adsorbentler kökenlerine göre “inorganik adsorbentler” ve “organik adsorbentler” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İnorganik adsorbentler doğadaki bulunabilirlik yada kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit ile temsil edilirlerken,organik adsorbentler ise canlılık ilkesine göre “canlı organik adsorbentler” ve “cansız organik adsorbentler” olarak

sınıflandırılmaktadır. Canlı organik adsorbentleri mikroorganizmalar; cansız organik adsorbentleri ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (Hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve saplar), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları(portakal, limon, muz, karpuz, kavun, cassava, mango gibi meyve ve sebzeler), yün, pamuk, çeşitli sanayi/endüstriyel (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Yapay adsorbentler; fabrikalarda üretilmeleri zor, maliyetleri yüksek, zehirli olabilen ve çevre sağlığına olumsuz etkileyen maddelerdir. Organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbentlerin birlikte sentezlenmesiyle polimerik “hibrit adsorbentler” elde edilmekte ve adsorpsiyon malzemeleri geliştirilmektedir[1, 2].

Endüstride, adsorpsiyon çok önemli bir proses olup, gaz ve sıvı fazlı uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su veya organik çözeltilerden organik bileşiklerin uzaklaştırılması, sıvı fazlı renkli safsızlıkların giderimi ve benzindeki çözünmüş nemin uzaklaştırılması, sıvı fazlı adsorpsiyon uygulamalarına örnek teşkil etmektedir. Hava veya diğer gazlardan su buharının, doğalgazdan kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması, hava ve diğer gazlarla karışımlarından değerli çözücülerin buharının geri kazanımı gibi proseslersıkça kullanılan gaz fazlı adsorpsiyon uygulamalarıdır. Adsorpsiyon teknikleri, atıksu arıtım proseslerinde belli türdeki kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Uygun bir adsorbent seçimi ile adsorpsiyon prosesinin, kirleticilerin giderimi için gelecek vaat eden bir proses olduğu düşünülmektedir.

Adsorpsiyona etki eden faktörleri temel nedenleri ile birlikte sıralayacak olursak;

- 1) Adsorban maddenin yüzey alanı: Adsorban maddenin yüzeyi büyük ise adsorpsiyon da büyük olur.
- 2) Kullanılan gazın basıncı ya da çözeltinin derişimi: Seyreltik çözeltilerde derişik çözeltilere göre adsorpsiyon daha fazladır.
- 3) Çözücünün etkisi: Katı maddelerin kolay çözüldüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolay görülür (tıbbimodern farmasötik teknoloji kömür süspansiyonu tarafından metilen mavisinin adsorpsiyonu, aynı şekilde kil ve metilen mavisi, iyot çözeltisinin karbon üzerine adsorpsiyonu).

4) Adsorban ile etken madde arasındaki ilgi: Adsorbanların çeşitli etkin maddeleri adsorbe etme yetenekleri farklıdır. Örneğin bazı kömürler (tıbbi kömür) distile sudan etkin maddeyi adsorbe ettikleri halde hepsi etmezler. Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha kolay adsorbe olurlar (Molekül büyüdükçe van der Waals kuvveti de artar).

5) Sıcaklığın etkisi: Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Düşük sıcaklıkta adsorpsiyon daha fazladır. Bazı sistemlerde ise, sıcaklık artışı adsorpsiyonu da artırır. Eğer adsorpsiyon ısısı düşükse, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi önemli değildir.

6) Çözeltinin pH'ının etkisi: Eğer katı madde elektriksel yönden yüklü bir iyon veya kolloit bir partikül ise, pH'ın etkisi önemli bir parametredir. Çözeltinin pH'ı adsorbe olan maddenin disosiyasyon derecesini etkilemekte ve disosiyasyon olmayan moleküllere göre daha kolay adsorbe olmaktadır. Amfoterik yapıdaki maddeler izo-elektrik noktadaki pH'da daha kolay adsorbe olurlar. Elektrolit özellik göstermeyen maddelerin adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmez. Genelde alkali ortamda adsorpsiyonunda daha fazla olduğu saptanmıştır.

7) Yüzey etkin maddenin etkisi: Yüzey etkenlik arttıkça adsorpsiyon artar. Misel oluşturan maddelerin adsorpsiyonu, kritik misel konsantrasyonunun altında ise iyon değişimi yoluyla; üstünde ise, moleküler bağlanma ile olur [74].

Bunlar arasında pH; hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Sıcaklıkta ise adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır.

Adsorbentin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu sebeple özgül yüzey alanının çok yüksek olduğu son yıllarda ortaya çıkarılmaya başlanılan nano-malzemelerin adsorpsiyonu arttırma açısından pozitif yönde katkı sağlayacağı beklenmektedir. Son yıllarda plastik malzemelerle birlikte kullanılan karbon, silika ve türevleri adsorpsiyon konusunda

örnek olmaları beklenmektedir. Özellikle epoksi, polyester gibi reçine ile bu reçinelerin kullanımında sertleştiricilerin kürlenmesi yani sıvı sıvı adsorpsiyon neticesinde meydana gelen kimyasal tepkimenin şekli katılaşma esnasında hacimsel çekme payları ve kalıntı gerilmelerin oluşumunda etki etmektedir. Nano-malzemelerin yüzey alanının adsorpsiyonu etkilemesi bu kimyasal tepkinin şeklini ve meydana gelen kalıntı gerilmelere etki ettiği ve kompozit yapılarıdaki mekanik davranışlara dolaylı yönde etkilediği düşünülmektedir [3-6].

### 1.1. Sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon

Mikro sıvı/sıvı arayüzeylerdeki iyon transfer reaksiyonlarıyla düşük konsantrasyonlara ve yüksek seçiciliğe sahip çalışmaların yapılabilmesinden dolayı, mikro arayüzeyler son zamanlarda elektrokimya uygulamalarında oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. Sıvı içinde bazı moleküller ve iyonlar dağıtıldığında arayüzeye gitme eğiliminde olmaktadır. Böylece arayüzeydeki derişimleri daha fazla olmaktadır. Bu durumda serbest yüzey enerjisini ve yüzey gerilimini etki ederek düşürmektedir. İlave edilen moleküllerin ara yüzeylerinde birikmelerine adsorpsiyon, daha doğru bir ifade ile pozitif adsorpsiyon denir. Diğer maddeler inorganik elektrolitler gibi ise, arayüzeyden daha çok ana kısımda bulunmayı tercih ederler. Buna da negatif adsorpsiyon adı verilmektedir. Bu durumda serbest yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi artmaktadır[37].

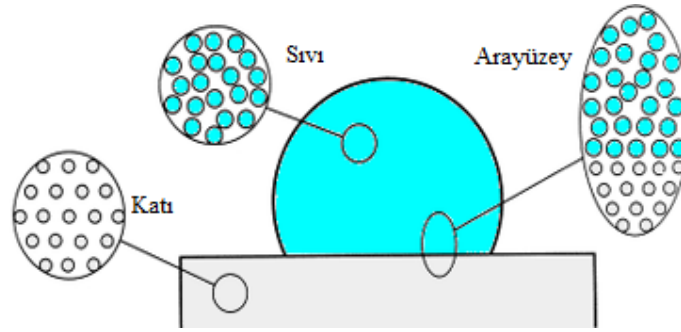
### 1.2. Katı arayüzeyinde adsorpsiyon

Katı arayüzeye sıvıdan veya gazdan adsorpsiyon olabilir. Bu konu daha çok renk giderme çözeltileri, kromatografi, deterjanlar ve ıslatma işlemlerinde söz konusu olur. Bu adsorpsiyon olayı, aynı sıvı yüzeylere adsorpsiyon gibidir. Katının yüzey geriliminin hesaplanması oldukça zordur ve zahmetlidir. Ayrıca yüzeyin katılarda homojen ve her bölgede aynı olmadığı da düşünülmelidir [38]. Aşağıdaki şekilde (Şekil 1.) katı-sıvı arayüzeye temsili bir örnek gösterilmiştir. Katı arayüzeyinde adsorpsiyon kompozit teknolojisinde reçine ve elyaf arayüzeyinde karşılaşılan bir durumdur. Elyaf ve reçine arasında artan yüzey alanı ile birlikte iyi bir adsorpsiyonun sağlanması önem arz etmekte ve kompozitlerin mekanik özelliklerine etki etmektedir.

### 1.3. İzotermeler

Adsorpsiyon uzun yıllardan beri bilim adamlarının dikkatini cezbetmiş ve çalışmalara çeşitlilik katmıştır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe

edilen çözünen miktarının değişimi izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm). Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm eğrileri için farklı matematiksel izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Biyolojik ayırmalar açısından üç tür izoterm (lineer, Freundlich ve Langmuir) önemlidir [8-11]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller [BET] izotermi olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır. Bu izoterm modelleri dışında Tempkin, Dubinin–Radushkevich ve Clausius–Clapeyron izotermi de bulunmaktadır [7].



Şekil 1. Örnek sıvı-kati arayüzeyi

### 1.3.1. Lineer izoterm

Çözünen konsantrasyonu çok düşük olduğunda çoğu izoterm lineerdir (doğrusaldır). Bu nedenle çok seyreltik çözeltilerden gelen çözünenlerin adsorpsiyonu ile uğraşılıyorsa doğrusal ifadeyi kullanmak genellikle daha uygundur (Denklem 1).

$$C_B = KC_U \quad (1)$$

$C_B$  = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (g/l)

$C_U$  = Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu(g/l)

$K$  = Lineer denge sabiti

### 1.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich eşitliği denklem 2’de görüldüğü gibi adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbent miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılarak toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın

hacmi yerine çözülmüş maddenin konsantrasyonu yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

qe: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı(mg/g)

KF: Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi

n: Adsorpsiyon yoğunluğu

### 1.3.3. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüze adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur.

### 1.3.4. Brunauer – emmett – teller (BET) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbentin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Bir veya daha fazla izoterm de, deneysel verilerle uygunluk gösterebilir. BET denklemi denklem 3’te gösterilmektedir:

$$q_c = \frac{BC_e Q_{\max}}{(C_s - C_e) + (B+1)(C_e / C_s)} \quad (3)$$

Burada; Cs: Çözünen doygunluk derişimi (mg/l),

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit,

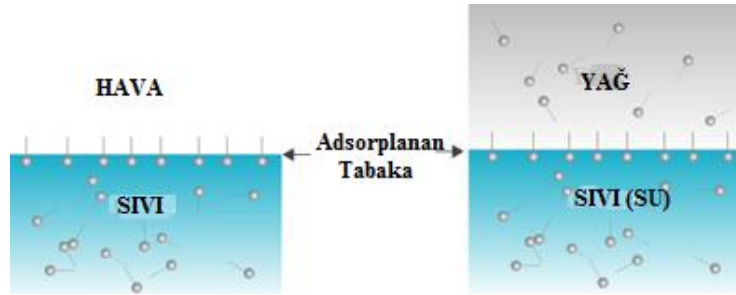
Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l),

qe: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

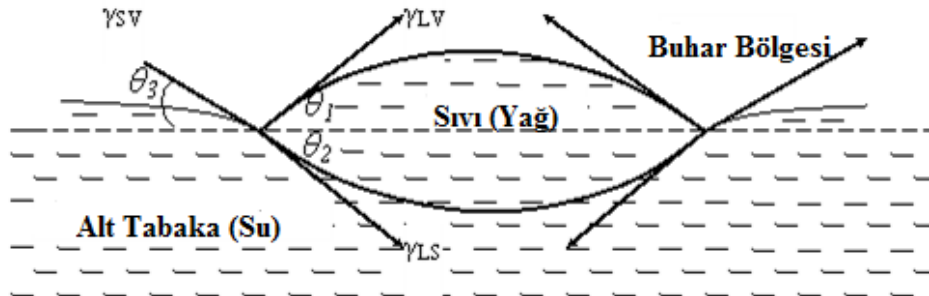
$Q_{max}$ : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g).

## 2. Tarama-İnceleme

Tarama inceleme çalışmaları ara yüzey, sıvı-sıvı arayüzeyi çalışmaları, adsorpsiyonlar, ara yüzey yük-kütle transferi hakkında deneysel ve teorik çalışmalar üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Kontrollü bir şekilde NPs monte etmek için özellikle uygun bir yol, sıvı-sıvı veya sıvı-hava ara-yüzeyi kendi kendini montaj istifade etmektir. Aktif yüzey NPleri emer ve böylece kolayca [12,13] ultra-ince çapraz-bağlanmış membranlar [14-18] ve metal film serbest duran kapsüllerin üretimi için, iki boyutlu malzeme montaj olanağı sunan arayüzeyleri lokalize eder [19]. Sıvı-sıvı arayüzeyleri de parçacık yakalama sebebi literatürde tartışılan ve sistem için bir serbest enerji kazancı üzerine bağlanmıştır [20,21]. Bunun nedeni olarak literatürde ara yüzeyde partikül artığı bulunduğu zaman iki sıvı arasındaki ara yüzey alanının çıkarılmasından kaynaklandığı ileri sürülmektedir [22]. Şekil 2’de sıvı-hava arayüzeyi temsili resmi ile sıvı-sıvı (su-yağ) ara yüzeyi ve adsorbe edilmiş moleküler tabakası görülmektedir. Ayrıca Şekil 3’te su üzerindeki bir damlasının adsorpsiyonu ve ara yüzey gerilmeleri görülmektedir.



Şekil 2. Hava-sıvı veya sıvı-sıvı ara yüzey etkileşimleri



Şekil 3. Su yüzeyinde kalan bir yağ damlasının temsili görüntüsü

NP-SALI üzerinde deneysel çalışmalar ise neredeyse tamamen kısa zincirli, sert dağıtıcılar tarafından stabilize 'sert' NP 'ile ele alınmıştır. Bu sistemlerin çoğu kendi



kendini monte mono tabakaları ile değiştirilen hidrofobik parçacıklardan oluşur. Konuyla ilgili olarak birçok ileri düzey araştırma bilim adamları tarafından ortaya çıkarılmıştır [22-29, 39].

Sıvı-sıvı arayüzeyleri adsorbe fosfolipid mono tabakaları iki arasında oluşan ve karışmayan elektrolit solüsyonları yaygın lipid biyo-membranlarda davranışını taklit etmek için kullanılmıştır [30]. Kararlılık araştırmaları için bu durum daha geçerlidir [31-33]. İyi tanımlanmış ara yüzey gerilim farkının bir fonksiyonu olarak mono tabakaları iyon geçirgenliği hakkında da çalışmalar üzerinde de durulmuştur [34-36].

Sıvı-sıvı arayüzeyleri üzerinden protonlanmış türlerin transferiliteratürde çeşitli deneysel çalışmalarda rapor edilmiştir [40-43]. Sıvı-sıvı arayüzeyleri arasında zayıf asitler ve zayıf bazların transferini modellenmesi için bir teorik yaklaşım birçok yazar tarafından geliştirilmiştir [44-47]. Girault ve arkadaşları potansiyel arayüzey farkın bir fonksiyonu ve sulu pH eş-konsantrasyon sınırlarına dayalı sıvı-sıvı arayüzeyleri zayıf asitler ve bazlarda tam potansiyel pH diyagramları olarak önermiştir[48].

İlk olarak SECM kullanarak sıvı/sıvı ara yüzeyde lipid adsorpsiyonun ara yüzeydeki elektron transferini engelleyici yönde davrandığı Tsionsky tarafından bildirilmiştir [49]. Fosfolipid monotabaka ile modifiye edilen su1,2-dikloreten ara yüzeyindebir antibiyotik olan eritromisin transferini çalışmışlardır. Çalışmalarda dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanılmışve fosfolipid monotabakanın iyon transferini etkilediği gösterilmiştir[50].

Sıvı-sıvı arası yüzey alanı fazları arasındaki kütle transferi açısından önemli bir parametredir. Liu ve ark.(2001), ortaya koyduklarıliteratür çalışmasında sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonlarının önemine dikkat çektikten sonra, bu sistemlerde kullanılan hücreleri rapor etmişlerdir. Jing ve ark. [2006] mikro ve nano-pipet destekli sıvı/sıvı arayüzeydeki yük transfer reaksiyonlarının dopamin gibi küçük, biyolojik olarak öneme sahip moleküllerin belirlenmesinde de kullanılabileceğini belirtmişler ve buna benzer moleküllerin transfer davranışlarının anlaşılmasının biyosensörlerin oluşturulmasında önemli bir yardımcı olacağını savunmuşlardır. Yüzey özellikleri, sıvı-sıvı arayüzeyleri doğada yaygın olduğu göz önüne alındığında, yüzyıllar için araştırma konusu olmuştur [51] ve bu yüzey gerilimi [52], ilaç için biyo-ilac sektöründe pratik uygulamalar çeşitli teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır. Bu

sektörler arasında sevkiyat [53], gıda işleme [54], deterjanlar ve özellikle, petrol kazanımında yapılan çalışmalar sayılabilir[55].

Daha yakın yıllarda, düzlemsel bir sıvı/sıvı arayüzeyi sistemi organik fazda polimerlerin eritilmesi ve metal iyonları, kompleks iyonların, ve sulu faz içinde kolloidal parçacıkları kapsayan inorganik türler dağıtıcı polimer bazlı kompozit imal edilmiştir. İki faz arasında düzlemsel arayüzey oluştuğu zaman polimer molekülleri ve inorganik türler arasında arayüzeyde adsorbe olur. Gu ve ark. nanopartiküllerin hetero-dimerlerini oluşturmak için basit bir metodoloji uygulamışlardır. Sıvı-sıvı arayüzey adsorpsiyonu ile iki ayrı nano kürelerin hetero-dimerlerini oluşturmuşlardır. Bu çalışmayla çok fonksiyonlu hetero-dimerler oluşturarak hidrofilik, fluorescent, manyetik kuvvetlere hassas özel reseptörlerin oluşumuna olanak sağladığını ifade etmişlerdir.

Nanoteknoloji, biyoteknoloji ile birlikte birçok alanda ilgi alanı artan ve gelişmekte olan bir bilim dalıdır. Bu en az 200 nm'den daha küçük bir boyutta olan malzemeleri kapsar. Bu ölçekte atomlar ve moleküllerin farklı sıradışı boyutta beklenen özellikleri [fiziksel, kimyasal, biyolojik] farklı bir formda onların büyük karşıtlıklarını sağlayarak çalışır [56,57]. Genellikle, nano-bilim, gıda sanayi, ilaç sanayi ve tarım uygulamalarında multi-fonksiyonel kullanımlar için incelenmiştir [58-63]. Nano malzemeleri, özellikle boyalar ve metaller gibi farklı su kirletici maddelerin çıkarılması için adsorban olarak kullanılmıştır.

Karışmayan iki sıvı ara yüzey alanı gözenekli bir ortam tarafından, iki ana yöntem ile ölçülebilir:

- 1- ara yüzey izleyici tekniği [64,65] ve
- 2- yüksek çözünürlüklü mikrotomografi[66,67].

Diğer taraftan sayısal simülasyonlarve teorik modeller şekil ve arayüzey ölçüsünde, gözeneklilik, tane büyüklüğü ve temas açısı gibi parametreler ile olan ilişkiyi daha iyi anlayabilmek için yararlıdır. Gözenekli ortamda ara yüzey alanları ölçmek için literatürde birçok teorik ve deneysel modelleri vardır [68,69]. Bütün bu çalışmalarda, birleşmenin ihmal edilebildiği bir faz, diğer bir deyişle bir faz içinde dağıldığı sistemlerde gerçekleştirilir. Bu makalede birbirine karışmayan iki sıvının temas halinde iki fazını ayıran bir gözenekli malzeme arasındaki arayüzeyleri incelendi. Bu dağıtıcı olmayan temas, böyle bir membran destekli sıvı-sıvı ekstraksiyon [65-69], sıvı çekiş başına düşme olarak adlandırılan akifer düzeltme [70] ve yağın karışmadığı yer

değiştirme [71–73] gibi çeşitli teknolojik süreçleri bulunabilir. Geri çekilme işleminde, gözenekli malzemede kütle transferi hızı karşısında arayüzey hareketsiz bir şekilde rol oynar. Bu sistemler için tam bir kinetik model arayüzeyinde transfer hızını dikkate almalıdır. Arayüzey özellikle kılcal kuvvetler tarafından konumu, şekil ve ölçüsü karakterize edilebilir şekilde kontrol edilir. Bu nedenle, katı özellikleri sıvı-sıvı arayüzeyin özelliklerini etkileyebilir.

### **3. Sonuçlar**

Bu çalışmada, ilerleyen teknolojiyle birlikte önem arz eden sıvıların adsorpsiyonu üzerinde durulmuş ve adsorbentlerin kullanılabilirliği hakkında bilgiler verilmiştir. Adsorpsiyonun hangi şartlardan etkilendiği, katı arayüzeyindeki adsorpsiyon, sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyon hakkında ve kompleks oluşumu anlatılmıştır. Bunlarla ilgili olarak başvuru izotermiyle ilgili olarak da başvuru yollar sunulduktan sonra geçmişten günümüze yapılan çalışmalar taranarak derlenmiş ve bir literatür tarama-inceleme makalesi olarak sunulmuştur. Konuyla ilgili çalışmalar nanoteknoloji ve biyoteknoloji çalışmaları ile ilgili olarak kısa bilgiler şeklinde detaylandırılmıştır. Sonuçlar ve deneysel çalışmalar ışığında; ilgili çalışmalar geçmişte belli başlı bilim dallarıyla sınırlı kalmıştır. Fakat yeni nesil teknolojinin ihtiyaçları ve yaşanan gelişmeler göz önüne alındığında çalışma yelpazesinin gelişeceği ve bu yöndeki çalışmaların artacağı beklenmektedir. Adsorpsiyon üzerine yapılan çalışmalar farklı disiplin dallarını da etkileyerek, ileri kompozit teknolojisinin sıvı reçine-sertleştirici kompozisyonları, sıvı reçine-sertleştirici-nanopartikül kompozisyonları üzerine çalışmaları da kapsamı altına alacağı görülmektedir. Nanopartikülleri daha fonksiyonel hale getirmek için yüzey modifikasyonunu da kapsayacağı düşünülmektedir.

### **Kaynaklar**

- [1] Ross S, Chen E.S. Adsorption and Thermodynamics at the Liquid-Liquid Interface, *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 7, pp 40–52, DOI: 10.1021/ie50667a006
- [2] Demir E, Yalçın H, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7, 2: 70-79, 2014.

- [3] Loureiro J.M. Kartel M.T., Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, 2005, p. 370.
- [4] Samiey B, Cheng C.-H. Wu J., Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A Review *Materials*, 7, 2014, 673–726.
- [5] Gómez-Pastora, J, Bringas E. Inmaculada Ortiz, I, Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256, 187–204.
- [6] Akhtara, F, Anderssonb, L, Ogunwumic, S, Hedina, N. Bergströma, L, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 2014, 1643- 1666.
- [7] <http://biyokure.org/adsorpsiyon-izotermleri/6499>.
- [8] Abraham N, Sebok D, Papp S, Korösi L, Dekany I, Two-dimensional arrangement of monodisperse ZnO particles with Langmuir–Blodgett technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384: Issues 1–3, 2011, p. 80-89.
- [9] Erentürk S, Malkoç E, Removal of lead by adsorption onto *Viscum album L.*: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses, *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue 10, 15, 2007, p.4727-4733.
- [10] Jaroniec M, Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm, *Surface Science*, 50, Issue 2, 1975, p. 553-564.
- [11] Moiseev Y., Panov V., Savinov S., Yaminsky I., Todua P., Znamensky D., Atomic force and scanning tunneling microscopy of comb-like cholesteric liquid crystalline polymer LB films, *Ultramicroscopy*, 42–44, Part 1, 1992, p. 304-309.
- [12] Bascetin E., Haznedaroglu H., Erkol A.Y., The adsorption behavior of cesium on silica gel, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 59, Issue 1, 2003, p: 5-9.
- [13] H.W. Duan, D.Y. Wang, N.S. Sobal, M. Giersig, D.G. Kurth and H. Mohwald, *Nano Lett.* , 2005, 5, 949–952.
- [14] Lin Y., Skaff H., Boker A., Dinsmore A. D., Emrick T. Russell T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 12690–12691.
- [15] Skaff H., Lin Y., Tangirala R., Breitenkamp K., Boker A., Russell T.P. Emrick T., *Adv. Mater.*, 2005, 17, 2082.

- [16] Russell J. T., Lin Y., Boker A., Su L., Carl P., Zettl H., He J. B., Sill K., Tangirala R., Emrick T., Littrell K., Thiyagarajan P., Cookson D., Fery A., Wang Q. Russell T. P., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 2420–2426.
- [17] Glogowski E., Tangirala R., He J. B., Russell T. P. Emrick T., *Nano Lett.*, 2007, 7, 389–393.
- [18] Arumugam P., Patra D., Samanta B., Agasti S.S., Subramani C. Rotello V.M., *Journal of Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10046.
- [19] Xia H. Wang D., *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4253–4256.
- [20] Binks B.S. Horozov T.S., *Colloidal particles at liquid interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [21] Bresme F. Oettel M., *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, 19, 413101.
- [22] Pieranski P., *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45, 569–572.
- [23] Reincke F., Kegel W. K., Zhang H., Nolte M., Wang D. Y., Vanmaekelbergh D. Mohwald H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 3828–3835.
- [24] Park Y. K., Yoo S. H. Park S., *Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers at a Water/Hexane Interface*, *Langmuir*, 2007, 23, 10505–10510.
- [25] Park Y. K. Park S., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 2388–2393.
- [26] Oettel M. Dietrich S., *Langmuir, Colloidal Interactions at Fluid Interfaces*, 2008, 24, 1425–1441.
- [27] Bresme F., Lehle H. Oettel M., *J. Chem. Phys.*, 2009, 130, 214711.
- [28] Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A. D. Russell T. P., *Science*, 2003, 299, 226–229.
- [29] Duan H. W., Wang D. A., Kurth D. G. Mohwald H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 639–5642.
- [30] Girault H.H., Schiffrin D., *J. Electroanal. Chem.* 179, 1984, 277.
- [31] E. Saint Martin, O. Konovalov, J. Daillant, *Thin Solid Films* 515, 2007, 5687.
- [32] Santos H.A., Ferreira E.S., Pereira E.J., Pereira C.M., Kontturi K., Silva F., *Chem. Phys. Chem* 8, 2007, 1540.
- [33] Santos H.A., Carlsson S., Murtomaki L., Kontturi K., *Chem Phys Chem* 8, 2007, 913.
- [34] Huang J., Chen L., Zhang X., Liu S., Li G., *Electrochem. Commun.*, 10, 2008, 451.

- [35] Liu X.H., Yang J., Zuo G.F., Zhang K., Dong C.W., X.Q. Lu, *J. Phys. Chem. C* 112, 2008, 148.
- [36] Zhang J., Unwin P.R., Kinetics of IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> Ion Transfer across the Water/1,2-Dichloroethane Interface and the Effect of a Phospholipid Monolayer *Langmuir* 18, 2002, 2313.
- [37] Martin A, Bustamante P, Chun AHC, "Interfacial phenomena", *Physical Pharmacy* 4th ed., Ed: A Martin, P Bustamante, AHC Chun, Williams&Wiikins, Maryland, 1993, s: 362-367.
- [38] <http://www.e-kutuphane.teb.org.tr>
- [39] Prochaska K, Staszak K., Adsorption at the liquid/liquid interface in mixed systems with hydrophobic extractants and modifiers 1. Study of equilibrium interfacial tension at the hydrocarbon/water interface in binary mixed systems, *J Colloid Interface Sci.* 2005 May 1;2851:1-8.
- [40] Alemu H., Voltammetry of drugs at the interface between two immiscible electrolyte solutions *Pure Appl. Chem.* 76, 2004, 697.
- [41] Samec Z., Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* 76, 2004, 2147.
- [42] Girault H.H., C.G. Bard, A.J. Zoski, *Electroanal. Chem.*, vol. 23, Taylor and Francis Group 2010, pp. 1–104.
- [43] Iglesias R.A., Dassie S.A., *Ion Transfer at Liquid-Liquid Interfaces*, Nova Publishers, New York, 2010.
- [44] Osakai T., Hirai T., Wakamiya T., Sawada S., *Phys. Chem.* 8, 2006, 985.
- [45] Garcia J.I., Iglesias R.A., Dassie S.A., Effect of ligand protonation on the facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces. III. Digital simulation and experimental approach, *J. Electroanal Chem*, Vol: 586 (2), 2006, 225-236.
- [46] Dassie S.A., Effect of ligand protonation on the facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces. I. Water autoprotolysis, *J. Electroanal Chem*, Vol: 578 (1), 2005, 159-170.
- [47] Dassie S.A., Effect of ligand protonation on the facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces. II. Complex formation, *J. Electroanal Chem*, Vol: 585 (2), 2005, 256-268

- [48] Reymond F.,Steyaert G., Carrupt P.-A., Testa B., Girault H.H., J. Am. Chem. Soc. 118, 1996, 11951.
- [49] Tsionsky, M., Bard, A.J., Mirkin, M.V., 1997, Long-range electron transfer through a lipid monolayer at the liquid/liquid interface, J. Am. Chem. Soc., 119 44, 10785-10792.
- [50] Yudi, L. M.,Santos, E., Baruzzi, A. M., Solis, V. M., 1994, Erythromycin transfer across the water/1,2-dichloroethane interface modified by a phospholipid monolayer, J. Electroanal. Chem., 379, 1-2, 151-158.
- [51] Rowlinson J.S. Widom B., Molecular Theory of Capillarity Clarendon: Oxford 1982.
- [52] McUmbre A.C.,Larson N.R., Randolph T.R.,Schwartz D.K.,Molecular Trajectories Provide Signatures of Protein Clustering and Crowding at the Oil/Water Interface, Langmuir 31, 5882,2015.
- [53] Arai K.,Kusu F., Takamura K., in Liquid-Liquid Interfaces: Theory and Methods, edited by A. G. Volkov and D. W. Deamer [CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p. 375.
- [54] Dickinson E.,Euston S. R.,Woskett C. M., Prod, Colloid Polym. Sci. 82, 65 1990.
- [55] Morrow N. M.,Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery, edited by N. M. Morrow, Dekker, New York, 1991, p. 1.
- [56] Qu X.,Alvarez P.J.J., Li Q., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water Res. 47, 2013, 3931-3946.
- [57] Amin M.T.,Alazba A.A., Manzoor U., A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials, Adv.Mater.Sci.Eng. 2014, 24.
- [58] Martirosyan A.,Schneider Y.-J., Engineered nanomaterials in food: implications for food safety and consumer health, Int. J. Environ. Res. Public Health 11, 2014, 5720-5750.
- [59] Garcia M.,Forbe T., Gonzalez E., Potential applications of nanotechnology in the agro-food sector, Food Sci. Technol. 30, 2010, 573 – 581.
- [60] Chaudhry Q.,Castle L., Food applications of nanotechnologies: an overview of opportunities and challenges for developing countries, Trends Food Sci. Technol. 22, 2011, 595–603.
- [61] Burgess R., Medical applications of nanoparticles and nanomaterials, Stud. Health Technol. Inform. 149, 2009, 257 – 283.

- [62] Salata O.V, Applications of nanoparticles in biology and medicine, *J. Nanobiotechnol.* 2, 2004, 3.
- [63] <http://www.muhendislik.sdu.edu.tr/assets>
- [64] Brusseau M.L., Popovičová J., Silva J.A.K.. Characterizing gas–water interfacial and bulk-water partitioning for gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1997, pp.1645-1649 doi: 10.1021/es960475j.
- [65] Chen L, Kibbey T.C.G.. Measurement of air–water interfacial area for multiple hysteretic drainage curves in an unsaturated fine sand. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, 22, 2006, pp. 6874–6880 <http://dx.doi.org/10.1021/la053521e>.
- [66] Wildenschild D, Vaz C.M.P, Rivers M.L, Rikard D, Christensen B.S.B.. Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations. *J. Hydrol.*, 267, 2002, pp. 285–297 [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-1694\[02\]00157-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-1694[02]00157-9)
- [67] Brusseau M.L., Narter M., Schnaar G., J. Marble. Measurement and estimation of organic-liquid/water interfacial areas for several natural porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2009, pp. 3619–3625
- [68] Dalla E., Hilpert M., Miller C.T.. Computation of the interfacial area for two-fluid porous medium systems. *J. Contam. Hydrol.*, 56, 2002, pp. 25-48 doi: 10.1016/s0169-7722(01)00202-9.
- [69] Kiani A., Bhave R.R., Sirkar K.K.. Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane. *J. Membr. Sci.*, 20, 1984, pp. 125–145, doi:10.1016/s0376-7388[00]81328-9.
- [70] Parhi P.K. Supported liquid membrane principle and its practices: a short review. *J. Chem.*, 2013, 2012, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/618236> e618236
- [71] Soga K, Page J.W.E, Illangasekare T.H.. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *J. Hazard. Mater.* 110, 2004, pp. 13–27 doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.034.
- [72] Bai Y, Zhou J, Li Q. Stability analysis of the moving interface in piston- and non-piston-like displacements. *Acta Mech. Sin.*, 24, 2008, pp. 381–385 doi:10.1007/s10409-008-0161-2.



[73] Sugai Y, Babadagli T, Sasaki K. Consideration of an effect of interfacial area between oil and CO<sub>2</sub> on oil swelling. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, 4, 2014, pp. 105–112 doi:10.1007/s13202-013-0085-7.

[74] [www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern\\_farmasotk/15.pdf](http://www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern_farmasotk/15.pdf).