



**T. C.  
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO/MİKRO-GÖZENEKLİ SİSTEMLERDEN  
ORGANİK KİRLETİCİLERİN  
İLERİ TEKNOLOJİK PROSESLERLE GERİ KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğba BAŞARA**

**(20169226002)**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof.Dr. Uğur SALGIN**

**SİVAS**

**HAZİRAN 2019**

**Tuğba BAŞARA'nın hazırladığı ve "NANO/MİKRO-GÖZENEKLİ SİSTEMLERDEN ORGANİK KİRLETİCİLERİN İLERİ TEKNOLOJİK PROSESLERLE GERİ KAZANIMI" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.**

<b>Tez Danışmanı</b>	<b>Prof. Dr. Uğur SALGIN</b> Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	<b>Prof. Dr. Sema SALGIN</b> Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	.....
<b>Jüri Üyesi</b>	<b>Dr. Öğr. Üyesi Onur DÖKER</b> Mersin Üniversitesi	.....

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. İsmail ÇELİK**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

©Tuğba BAŞARA, 2019

## ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13.06.2019

Tuğba BAŞARA

## ÖZET

# NANO/MİKRO-GÖZENEKLİ SİSTEMLERDEN ORGANİK KİRLETİCİLERİN İLERİ TEKNOLOJİK PROSESLERLE GERİ KAZANIMI

Tuğba BAŞARA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2019, 85+xvi sayfa

Bu çalışmada, *m*-nitrofenol'ün suda çözünmeyen formda  $\beta$ -siklodekstrin bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltisinden *m*-nitrofenol'ün  $\beta$ -siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli süngerlere adsorpsiyon sürecinde; başlangıç organik kirletici derişimi (25-500 mg/L), adsorban miktarı (0.15-0.60 g), karıştırma hızı (100-300 rpm), pH (3.5-9.5) ve ortam sıcaklığı (15-45 °C) gibi temel adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgulardan yola çıkılarak, denge verilerinin literatürde yer alan adsorpsiyon izoterm modelleri ve adsorpsiyon kinetik modelleri ile uyumları araştırılmıştır. Ayrıca, son yıllarda pek çok uygulama alanına sahip olan süperkritik akışkan teknolojisi ile organik kirleticiyle doygun adsorbanın rejenerasyon süreci gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, süperkritik akışkan rejenerasyon işlemi sırasında ayırma verimini etkileyen; işletme basıncı (200 bar ve 300 bar) ve sıcaklık (40 °C ve 60 °C), yardımcı çözücü (etanol) derişimi (%5 ve %10 (v/v)) gibi temel işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** *m*-Nitrofenol,  $\beta$ -Siklodekstrin, Nano/mikro gözenekli sünger, Adsorpsiyon, Süperkritik CO<sub>2</sub> rejenerasyonu.

## ABSTRACT

### RECOVERY OF ORGANIC POLLUTIONS FROM NANO / MICRO-POROUS SYSTEMS WITH ADVANCED TECHNOLOGICAL PROCESSES

Tuğba BAŞARA

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2019, 85+xvi pages

In this study, the adsorption of *m*-nitrophenol in wastewater onto water-insoluble form  $\beta$ -cyclodextrin based nano/microporous sponges was carried out. In the process of adsorption of *m*-nitrophenol from aqueous solution to  $\beta$ -cyclodextrin-based nano/ microporous sponges, the effect of the main adsorption parameters such as initial organic pollutant concentration (25-500 mg/L), adsorbent amount (0.15-0.60 g), mixing speed (100-300 rpm), pH (3.5-9.5) and adsorption temperature (15-45 °C) on the adsorption yield were investigated. Based on the experimental data obtained, the equilibrium data were investigated with the adsorption isotherm models and adsorption kinetic models in the literature. In addition, with the use of supercritical fluid technology, which has many applications in recent years, the process of regeneration of the saturated adsorbent with organic pollutants has been carried out. In the study, the effect of main operating parameters such as operating pressure (200 bar and 300 bar) and temperature (40 °C and 60 °C), entrainer (ethanol) concentration (ethanol of %vol. 5 and %vol. 10) which affect the separation yield during the supercritical fluid regeneration process were investigated.

**KeyWords:** *m*-Nitrophenol,  $\beta$ -Cyclodextrin, Nano/micro-porous sponge, Adsorption, Supercritical CO<sub>2</sub> regeneration.

## KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bana her türlü yardım ve desteği sağlayan, teknik bilgi ve deneyimleri ile çalışmamı aydınlatarak bana yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Uğur SALGIN'a, yakın ilgisini eksik etmeyip öneri ve geri bildirimleriyle tezime katkı sağlayan Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Sema SALGIN'a, güler yüzü ve destekleyici sözleriyle çalışma azmimi kuvvetlendiren Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Araş.Gör. Dr. Nagihan SOYER'e;

Çalışmamın deneylerini yürüttüğüm süreç boyunca bana yardımcı olan aynı ortamı paylaştığım arkadaşlarım İsmail ALOMARI, Hasan Zeynel ENDOĞAN, Emre ERDOĞAN, Yasmin ABO ALWARD'a;

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili anne ve babama, tez yazım süresince nazımı çekmekle kalmayıp motive olmamı sağlayan kardeşlerim Burak YALÇIN ve Zeynep Nur YALÇIN'a, hayatıma girdiği günden beri yürüdüğüm her yolda beni destekleyen, varlığıyla anlam kazandığım sevgili eşim Ahmet BAŞARA 'ya teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZET</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR</b>	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	xiv
<b>SİMGELER DİZİNİ</b>	xv
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b>	xvi
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	3
2.1 Atık Sulardaki Organik Kirleticiler: Fenol ve <i>m</i> -Nitrofenol	3
2.2 Adsorpsiyon Prosesi	4
2.2.1 Adsorpsiyon türleri ve termodinamiği	6
2.2.2. Adsorpsiyon izotermi	8
2.2.3 Adsorpsiyon kinetik modelleri	12
2.2.3.1 Pseudo birinci derece kinetik modeli	12
2.2.3.2 Pseudo ikinci derece kinetik modeli	12
2.3 Siklodekstrin	13
2.3.1 İnküzyon oluşturma özellikleri	15
2.3.2 Siklodekstrin içeren adsorbanlar	17
2.4 Süperkritik Akışkan Teknolojisi ve Süperkritik CO <sub>2</sub>	21
2.5 Konuya İlişkin Literatür Araştırması	23
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	27
3.1 Materyal	27
3.2 β-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi	27
3.3 Adsorpsiyon Deneyleleri	29
3.4 Adsorbanların Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu	30
3.5 UV-vis Spektrofotometre Analizi	32
3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi	33
3.7 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi	33
3.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi	34
3.9 β-CD-NMPS'lerin Şişme Deneyleleri	35
<b>4. DENEYSEL BULGULAR</b>	36
4.1 <i>m</i> -Nitrofenol için Kalibrasyon Doğrusu	36
4.2 <i>m</i> -Nitrofenol'ün β-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyonu	39
4.2.1 Başlangıç <i>m</i> -Nitrofenol Derişimi Etkisi	39
4.2.2 β-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Sünger Miktarı Etkisi	44
4.2.3 pH Etkisi	47
4.2.4 Karıştırma Hızı Etkisi	52

4.2.5	Sıcaklık Etkisi	58
4.3	<i>m</i> -Nitrofenolün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Sürecinde Denge İlişkileri: Adsorpsiyon İzotermleri	62
4.4	<i>m</i> -Nitrofenolün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Termodinamiği	66
4.5	<i>m</i> -Nitrofenolün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Kinetiği	70
4.6	Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu ve Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği	72
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>74</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>83</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.1</b> <i>m</i> -Nitrofenolün moleküler yapısı	3
<b>Şekil 2.2</b> Adsorpsiyon izoterm tipleri	9
<b>Şekil 2.3</b> $\alpha$ -, $\beta$ - ve $\gamma$ -Siklodektrinin kimyasal yapıları	14
<b>Şekil 2.4</b> <i>m</i> -NP ve CD molekülü arasında inklüzyon kompleksi oluşumu	15
<b>Şekil 2.5</b> $\beta$ -Siklodekstrin yapısı	16
<b>Şekil 2.6</b> Siklodekstrin içeren çözünmeyen malzemelerin şematik yapısı: a) bir matris üzerinde immobilize CD, b) bir CD polimer veya kopolimerin çapraz bağlanmış ağı, c) bir CD polimerinin doğrusal zinciri	18
<b>Şekil 2.7</b> EPI ile bağlı $\beta$ -CD'in kimyasal yapısı	18
<b>Şekil 2.8</b> Epiklorohidrin $\beta$ -siklodekstrin polimerinin olası yapısı	19
<b>Şekil 2.9</b> CO <sub>2</sub> 'in basınç-sıcaklık diyagramı	22
<b>Şekil 3.1</b> $\beta$ -Siklodekstrin bazlı nano/mikro gözenekli süngerlerin üretim prosesi	28
<b>Şekil 3.2</b> $\beta$ -CD bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere <i>m</i> -NP'ün adsorpsiyon süreci	29
<b>Şekil 3.3</b> Süperkritik akışkan rejenarasyon sistemi.	31
<b>Şekil 3.4</b> Uv-vis spektrofotometre cihazı.	32
<b>Şekil 3.5</b> FTIR-ATR spektroskopisi cihazı	33
<b>Şekil 3.6</b> Taramalı elektron mikroskopu	34
<b>Şekil 3.7</b> Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	34
<b>Şekil 3.8</b> Mastersizer 3000 cihazı	35
<b>Şekil 4.1</b> Farklı derişim ve ortamlarda hazırlanan <i>m</i> NP'ün spektrumları: a) pH=5.5, b) pH=6.5, c) pH=7.5, d) pH=8.5, e) pH=9.5 ve f) Etanol	37
<b>Şekil 4.2</b> Farklı derişim ve ortamlarda hazırlanan <i>m</i> NP için kalibrasyon doğruları: a) pH=5.5, b) pH=6.5, c) pH=7.5, d) pH=8.5, e) pH=9.5 ve f) Etanol	38
<b>Şekil 4.3</b> Başlangıç <i>m</i> -NP derişimine bağlı olarak sıvı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresiyle derişimi: a) m=0.30 g, b) m=0.45 g, (V=50 mL, D <sub>p</sub> =150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	40
<b>Şekil 4.4</b> Başlangıç <i>m</i> -NP derişimine bağlı olarak katı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresiyle derişimi: a) m=0.30 g, b) m=0.45 g, (V=50 mL, D <sub>p</sub> =150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	41
<b>Şekil 4.5</b> Başlangıç <i>m</i> -NP derişimi ve kalma süresine bağlı olarak <i>m</i> -NP adsorpsiyon verimlerinin derişimi: a) m=0.30 g ve b) m=0.45 g, (V=50 mL, D <sub>p</sub> =150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	42

<b>Şekil 4.6</b>	$\beta$ -CD bazlı nano/mikro-gözenekli sünger miktarına bağlı olarak; <b>a)</b> Sıvı fazdaki <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi, ve <b>b)</b> Katı fazdaki <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	45
<b>Şekil 4.7</b>	Başlangıç adsorban miktarı ve kalma süresine bağlı olarak <i>m</i> -NP adsorpsiyon verimlerinin değişimi; (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	46
<b>Şekil 4.8</b>	Ortam pH koşullarına bağlı olarak sıvı fazda <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25°C)	48
<b>Şekil 4.9</b>	Ortam pH koşullarına bağlı olarak katı fazda <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25°C)	49
<b>Şekil 4.10</b>	Ortam pH koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi; <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25°C)	51
<b>Şekil 4.11</b>	Karıştırma hızına bağlı olarak sıvı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, pH=5.5 ve T=25°C)	54
<b>Şekil 4.12</b>	Karıştırma hızına bağlı olarak katı fazda <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, pH=5.5 ve T=25°C)	56
<b>Şekil 4.13</b>	Karıştırma hızına bağlı olarak <i>m</i> -NP adsorpsiyon veriminin kalma süresi ile değişimi: <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve T=25 °C)	57
<b>Şekil 4.14</b>	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve pH=5.5)	60
<b>Şekil 4.15</b>	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak katı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve pH=5.5)	61
<b>Şekil 4.16</b>	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak <i>m</i> -NP adsorpsiyon veriminin kalma süresi ile değişimi: <b>a)</b> m=0.30 g, <b>b)</b> m=0.45 g, (V=50 mL, C <sub>o</sub> =50 mg/L, Dp=150-500 $\mu$ m, N=200 rpm ve pH=5.5)	62

<b>Şekil 4.17</b>	<i>m</i> -NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon izotermi <b>a)</b> T=15 °C ve m=0.30 g, <b>b)</b> T=15 °C ve m=0.45 g, <b>c)</b> T=25 °C ve m=0.30 g, <b>d)</b> T=25 °C ve m=0.45 g	64
<b>Şekil 4.18</b>	<i>m</i> -NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için 1/T–ln K grafiği: <b>a)</b> m=0.30 g ve <b>b)</b> m=0.45g	67
<b>Şekil 4.19</b>	<i>m</i> -NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için 1/T–(-ln K) grafiği: <b>a)</b> m=0.30 g ve <b>b)</b> m=0.45g	68
<b>Şekil 4.20</b>	<i>m</i> -NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için pseudo birinci dereceden kinetik modeli grafiği: <b>a)</b> m=0.30 g ve <b>b)</b> m=0.45 g	70
<b>Şekil 4.21</b>	<i>m</i> -NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için pseudo ikinci dereceden kinetik modeli grafiği: <b>a)</b> m=0.30 g ve <b>b)</b> m=0.45 g	71
<b>Şekil 4.22</b>	<i>m</i> -NP'ün ile yüklü β-CD-NMPSlerin SCF ile gerçekleştirilen rejenerasyon sürecinde işletme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak % desorpsiyon verimlerinin değişimi:(m=0.60 g, Q=2±0.2 mL/min)	73
<b>Şekil 4.23</b>	Katı faz <i>m</i> -NP derişiminin kalma süresiyle değişimi, (V=50 mL, Dp=150-500 µm, pH=5.5, Co=50 mg/L, N=200 rpm ve T=25 °C)	73
<b>Şekil 5.1</b>	β-CD ve β-CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları.	74
<b>Şekil 5.2</b>	Sentezlenen β-CD-NMPS, <i>m</i> -NP ve <i>m</i> -NP yüklü β-CD-NMPS'lerin FTIR spektrumlar	76
<b>Şekil 5.3</b>	Sentezlenen β-CD-NMPS, <i>m</i> -NP yüklü β-CD-NMPS ve SCF ile rejenere edilmiş β-CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları	77
<b>Şekil 5.4</b>	Sentezlenen β-CD-NMPS, <i>m</i> -NP yüklü β-CD-NMPS, β-CD, <i>m</i> -NP, ve süperkritik akışkan ile rejenere edilmiş örneklerin DSC termogramları	78
<b>Şekil 5.5</b>	β-CD-NMPS'lerin SEM görüntüleri: <b>a)</b> Orijinal, <b>b)</b> 150-500 µm öğütülmüş, <b>c)</b> <i>m</i> -NP yüklü, <b>d)</b> SCF ile rejenere edilmiş (300 bar, 40 °C, %5 etanol (v/v), 2 h), <b>e)</b> Etanol ile rejenere edilmiş (3 h)	80
<b>Şekil 5.6</b>	β-CD-NMPS'lerin farklı kalma sürelerindeki hidrodinamik boyut dağılımları: <b>a)</b> Orijinal β-CD-NMPS ve <b>b)</b> <i>m</i> -NP yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki β-CD-NMPS	81

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>	
<b>Çizelge 2.1</b>	<i>m</i> -Nitrofenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
<b>Çizelge 2.2</b>	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	7
<b>Çizelge 2.3</b>	Adsorbanların ortalama gözenek çaplarına göre sınıflandırılması	8
<b>Çizelge 2.4</b>	Siklodekstrinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	14
<b>Çizelge 2.5</b>	Polimerleşmiş bazı siklodekstrin türleri	21
<b>Çizelge 2.6</b>	Bazı maddelerin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri	23
<b>Çizelge 4.1</b>	Ortam pH koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi ( $V=50$ mL, $C_o=50$ mg/L, $D_p=150-500$ $\mu$ m, $N=200$ rpm ve $T=25^\circ\text{C}$ )	50
<b>Çizelge 4.2</b>	Karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi: ( $V=50$ mL, $C_o=50$ ppm, $D_p=150-500$ $\mu$ m, $N=200$ rpm ve $T=25^\circ\text{C}$ )	58
<b>Çizelge 4.3</b>	Adsorpsiyon sıcaklığına hızına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi, ( $V=50$ mL, $C_o=50$ ppm, $D_p=150-500$ $\mu$ m ve $N=200$ rpm).	63
<b>Çizelge 4.4</b>	İşletme koşulların bağlı olarak <i>m</i> -NP'ün $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon izotermi ve izoterm sabitleri	65
<b>Çizelge 4.5</b>	Adsorpsiyon kinetik modelleri için belirlenen sabitler	72

## SİMGELER DİZİNİ

<b>b</b>	Langmuir izoterm sabiti, $m^3/kg$
<b>B</b>	Temkin izoterm sabiti, $L/g$
<b>C<sub>e</sub></b>	Dengedeki sıvı faz derişimi, $kg/m^3$
<b>C<sub>0</sub></b>	Başlangıç <i>m</i> -NP derişimi $kg/m^3$
<b>C(t)</b>	Herhangi bir <i>t</i> anında çözültideki <i>m</i> -NP derişimi, (ppm ya da $mg/L$ )
<b>k</b>	Freundlich sabiti olup adsorban kapasitesinin bir ölçüsü, $L/g$
<b>k<sub>1</sub></b>	Pseudo birinci mertebe hız sabiti, $1/s$
<b>k<sub>2</sub></b>	Pseudo ikinci mertebe hız sabiti, $kg/kg s$
<b>K</b>	Termodinamik denge sabiti
<b>K<sub>F</sub></b>	Freundlich izoterm sabiti
<b>K<sub>HE</sub></b>	Henry adsorpsiyon sabiti, $m^3/kg$
<b>K<sub>T</sub></b>	Temkin izoterm sabitleri olarak tanımlanır
<b>m</b>	$\beta$ -CD-NMPS kütlesi, $kg$
<b>n</b>	Freundlich izoterm sabiti
<b>N</b>	Karıştırma hızı, $1/min$
<b>P</b>	Mutlak basınç, $Pa$
<b>P<sub>c</sub></b>	Kritik basınç, $Pa$
<b>q<sub>e</sub></b>	Adsorban üzerine adsorplanan maddenin denge derişimi, $kg/kg$
<b>q<sub>m</sub></b>	Adsorbentin maksimum adsorplayabileceği madde derişimi, $kg/kg$
<b>q<sub>t</sub></b>	Herhangi bir <i>t</i> anında adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, $kg/kg$
<b>q(t)</b>	Herhangi bir <i>t</i> anında adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, $kg/kg$
<b>Q</b>	Süperkritik akışkan hacimsel akış hızı, $m^3/s$
<b>R</b>	İdeal gaz sabiti, $8314 J/kmol K$
<b>t</b>	Kalma süresi, $s$
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık, $K$
<b>T<sub>c</sub></b>	Kritik sıcaklık, $K$
<b>V</b>	<i>m</i> -NP çözültü, $m^3$
<b><math>\Delta H_{ads}</math></b>	Adsorpsiyon ısısı, $J/kmol$
<b><math>\Delta G_{ads}</math></b>	Adsorpsiyon serbest enerjisi, $J/kmol$
<b><math>\Delta S_{ads}</math></b>	Adsorpsiyon entropisi, $J/kmol K$

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ATR</b>	: Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Yansıma
<b>CD</b>	: Siklodekstrin
<b>CM-<math>\beta</math>-CD</b>	: Karboksimetil $\beta$ -Siklodekstrin
<b>CTAB</b>	: Setiltrimetilamonyum Bromür
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>EPA</b>	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
<b>EPI</b>	: Epiklorohidrin
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>HDTMA</b>	: Hekzadesiltrimetilamonyum Bromür
<b>IUPAC</b>	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
<b><i>m</i>-NP</b>	: <i>m</i> -Nitrofenol
<b>ODTMA</b>	: Oktadesiltrimetilamonyum Bromür
<b>PEG</b>	: Poli (etilen glikol) Bütil Eter
<b><i>p</i>-NP</b>	: <i>p</i> -Nitrofenol
<b>SCCO<sub>2</sub></b>	: Süperkritik Karbondioksit
<b>SCF</b>	: Süperkritik Akışkan
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b><math>\alpha</math>-CD</b>	: $\alpha$ -Siklodekstrin
<b><math>\beta</math>-CD</b>	: $\beta$ -Siklodekstrin
<b><math>\beta</math>-CD-NMPS</b>	: $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Sünger
<b><math>\gamma</math>-CD</b>	: $\gamma$ -Siklodekstrin



## 1. GİRİŞ

İnsan hayatının sürekliliği için en temel ihtiyaçlardan birisi sudur. Yaşadığımız gezegenin %70'inin sularla kaplı olmasına rağmen içilebilir su kaynakları bu oranın sadece %1'i kadardır. %1 dışındaki sular ise okyanuslar, denizler ve buzullardan oluşmaktadır. Ekosistemin doğru işleyişinde su hayati bir öneme sahiptir. Kullanılabilir su kaynakları ise her geçen gün artan şehirleşme, sanayileşme ve çevre kirliliği, sanayi ortamlarındaki atık suların arıtılmadan ya da istenilen standartlara indirgenmeden alıcı ortama verilmesi sebebiyle kirlenerek kullanılamaz hale gelmektedir. Suyun doğal bir kaynak olduğunun bilincinde olunmaması ve kullanım /tüketim aşamalarında suyun kirlenmesi ekolojik dengeyi bozmuştur. Sulardaki kirlilikler organik kirleticiler, inorganik kirleticiler, mikroorganizmalar, radyoaktif maddeler ve bulanıklık veren maddelerden oluşmaktadır. Bazı organik ve inorganik kirleticiler yüksek derecede toksik ve kanserojendir. Sudaki kirleticilerin bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilir ya da daha basit bileşiklere dönüştürülerek giderilebilir. Fakat biyolojik olarak bozunmayan veya dönüştürülemeyen kirleticiler su ortamında uzun süre kalır. Bunları ayırmak için suyun arıtılması gerekir. Su kirliliğinin yaşamımız üzerindeki olumsuz etkileri anlaşıldığında devam eden süreçte su kirliliğinin giderimi üzerine pek çok bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan en önemlileri ters osmoz, iyon değiştirici, elektroliz ve adsorpsiyondur. Bu proseslerin işletim maliyetleri kıyaslanırsa adsorpsiyon prosesi dışındaki arıtma yöntemlerinde ortalama arıtılmış su litresi başına 10-450 \$ gerekirken aynı miktar arıtılmış su için adsorpsiyon prosesinin işletim maliyeti 10-200 \$'dır. Adsorpsiyon prosesi, yaygın olarak kullanılabilen ucuz bir teknik olmakla birlikte %90-99 verim ile işletilmektedir. (Dinçyürek, 2006; Kristanti vd., 2012). Adsorpsiyon, akışkan ortam içerisinde çözülmüş olan maddenin çözücünden ayrılma isteği veya katı bir yüzey (adsorban) üzerine yerleşmesi işlemidir (Gürten, 2008). Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorbanın seçimi ve miktarı hem arıtma verimi hem de maliyet açısından oldukça önemlidir. Bugüne kadar yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en iyi sonuçlar aktif karbon ile elde edilmiştir. Fakat aktif karbon elde edilişi zahmetli olmasının yanında oldukça pahalı bir adsorbandır. Bu sebeple atık suların arıtılmasında elde edilişi kolay ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan aktif karbona alternatif olabilecek yeni adsorban arayışına gidilmiştir (Dinçyürek, 2006; Kristanti vd., 2012).

$\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -Siklodekstrinler (CD'ler) konak-konuk etkileşimlerine sahip olduklarından uygun boyut ve yapıdaki organik bileşiklerle inklüzyon kompleksi oluşturma kapasiteleri yüksektir. CD'ler suda çözündüklerinden doğrudan arıtma işleminde kullanılamazlar. Farklı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak CD'leri suda çözünmeyen forma dönüştürmek için son yıllarda pek çok çalışma yapılmıştır. Suda çözünmeyen CD polimerler hazırlamak hem bilimsel çalışmalarda hem de uygulamalarda oldukça büyük bir ilgiye sahiptir (Qingchuan vd., 2012).

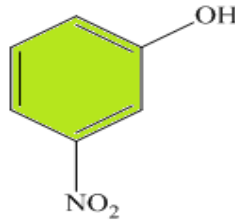
Nitroaromatik bileşikler farmasötik, boya, plastik sanayi ve patlayıcı madde üretimi gibi pek çok endüstriyel üretim alanlarında kullanılan önemli kimyasallardır. Nehir suyu, atık su ve endüstriyel atık sular fazlaca nitroaromatik bileşikleri barındırır. Sudaki canlı yaşamı ve insanlar üzerinde büyük bir toksik etkiye sahip olduklarından, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından mononitrofenoller ve dinitrofenoller “Öncelikli Kirletici Listesi”nde listelenmiştir. Fenol ve türevlerinin sudaki oksijen derişimini azaltarak yaşam kalitesini düşürdükleri bilinmektedir. Fenol türevlerinden *m*-nitrofenol (*m*-NP) suda çözünebilir bir nitroaromatik bileşiktir. Kolay adsorplandığından sudaki yaşamı tehdit eder, solunum ve sindirim yoluyla vücuda alınabilir (Kristanti vd., 2012).

Bu çalışmada, sularda kirlilik oluşturan fenol türevlerinden farklı derişimlerdeki *m*-NP çözeltileri kullanılarak  $\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD) bazlı suda çözünmeyen nano/mikro gözenekli polimer yapılara adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Bu süreçte ayırma prosesinin verimliliğini artırabilmek için temel ayırma parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Ayrıca adsorbanın süperkritik akışkan teknolojisi ile rejenerasyonu ve *m*-NP geri kazanım süreçlerine; sıcaklık, basınç ve yardımcı çözücü derişim etkisi incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Atık Sulardaki Organik Kirleticiler: Fenol ve *m*-Nitrofenol

Benzen halkasındaki hidrojenlerden bir veya birkaçının yerine hidroksil gruplarının bağlanmasıyla oluşan aromatik yapılara fenoller adı verilir. Karbolik asit veya hidroksibenzen olarak da adlandırılır. Kapalı kimyasal formülü C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O olan fenol, yapısında bir hidroksil grubu bulunduğu için fenol bileşiklerinin en basitidir. Kendine özgü bir kokuya sahip toksik bir maddedir. Fenolik bileşikler boyalar, gübreler, yüzey aktif maddeler, patlayıcılar, tekstil, kauçuk, plastik maddeler, sertleştiriciler ve antioksidanlar gibi farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Fenolik bileşikler, proteinleri denatüre etme yeteneğine sahip olduklarından farmasötik uygulamalarda mikrop öldürücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda paketlenme endüstrilerinde ürünlerin raf ömrünü artırarak gıda kalitesini korumaya yardımcı olur. Genellikle fenolik bileşiklere kısa süreli maruz kalındığında ciltte kabarcıklar, solunum problemleri ve gözde yanmalar oluşur. Uzun süreli maruz kalımlarda ise yorgunluğa, akciğer sorunlarına, bağışıklık sisteminde bozukluklara ve hatta kansere neden olabilir. Fenol ve türevlerinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri göz önüne alındığında, atık suda bulunan fenol ve türevlerinin giderilmesi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. *m*-NP, fenolün hidroksi grubuna meta olan hidrojenlerden birinin nitro grubu ile değiştirilmesiyle oluşan fenol türevi bir kirleticidir. Molekül formülü C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>'tür. *m*-NP'nin molekül yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Çizelge 2.1'de *m*-NP'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Anonim; Gidors vd., 2009; Kristanti vd., 2012; Raza vd., 2018).



Şekil 2.1 *m*-Nitrofenolün moleküler yapısı.

**Çizelge 2.1** *m*-Nitrofenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim,2019)

Özellik	
Kimyasal formülü	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
Molekül kütlesi (g/mol)	139.11
Çözünürlük (25°C) (mg/L)	13.550
Kaynama noktası (°C)	193.89
Asitlik pKa	8.36
Buhar basıncı (25°C) (mmHg)	1.5×10 <sup>-4</sup>

Atık sularda standartların üzerinde bulunan fenol ve türevlerini uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, iyon değiştirme, organik çözücü ekstraksiyonu, zeolitlerin yer aldığı adsorpsiyon prosesleri gibi prosesler kullanılmış olsa da bu yöntemlerden en etkilisi adsorpsiyondur. Zeolitler ve ters ozmoz yöntemleri günümüzde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerle su kullanılmadan önce arıtılır, zeolitin organik bileşikleri çekme gücü düşüktür ve ters ozmoz için de yüksek basınç gereklidir. Bu sebeplerden dolayı zeolit ve ters ozmoz yöntemleri verimsiz kabul edilir. Adsorpsiyon, akışkan yığın içerisindeki değerli ya da istenmeyen maddenin ayrılmasında kullanılan oldukça yaygın bir ayırma işlemidir. Birçok organik ya da inorganik madde katı bir adsorban üzerine adsorplanarak ortamdan ayrılabilir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorbanın seçimi ve miktarı hem arıtma verimi hem de maliyet açısından oldukça önemlidir. Bugüne kadar yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en iyi sonuçlar aktif karbon ile elde edilmiştir. Fakat aktif karbon hem işletim maliyeti hem de rejenerasyon süreci oldukça pahalı olan bir adsorbandır (Dinçyürek, 2006; Kristanti vd., 2012; Sawyer vd., 2013).

## 2.2 Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon prosesine yönelik ilk uygulamalar; 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Fontana tarafından gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon yazım benzerlikleri nedeniyle karıştırılmaktadır. Gaz absorpsiyonu, gaz karışım içerisindeki bir veya daha fazla bileşeni ayırmak için karışımın çözücü sıvı ile teması sonucu istenen maddenin sıvıya alınması sürecidir. Absorpsiyon toplu bir olay olarak algılanır ve gazın çözünürlüğü burada sınırlayıcıdır. Adsorpsiyon ise yüzeyde gerçekleşen bir

olaydır. Burada adsorpsiyon derecesi adsorpsiyon izotermleri ile ilişkilidir. Adsorpsiyon, gaz ve sıvı aynı anda veya ters akış yönlü dolgulu bir kolondan geçirilerek gerçekleştirilebilir. Bu işlemde iki hareketli faz olan sıvı ve gaz arasındaki arayüzey alanı sabit gibi davranır. Sabit yataklı adsorpsiyonda ise kirletici içeren akışkan katı adsorban dolu kolona gönderilir. Burada işlem hareketli bir akışkan ve sabit bir katı faz içerir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürekli hal işlemi olarak kabul edilirken, sabit yataklı gerçekleştirilen adsorpsiyon kararsız olarak değerlendirilir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon proseslerinin temeli difüzyon ve denge ilişkisine dayanmaktadır. Derin yataklı filtrasyon prosesinde ayırma işlemi granül veya lifli maddeler ile doldurulan yatak içerisinde kirletici yüklü akışkanın geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Genel olarak derin yataklı filtrasyon ile sabit yataklı adsorpsiyon prosesleri, ekipman ve çalışma prensipleri yönünden birbirlerine benzerdir. Atık su arıtımında organik maddeleri gidermek için karbon filtreli filtrasyon işlemi ya da aktif karbon doldurulmuş kolonlarda aktif karbona adsorpsiyon işlemleri her ne kadar benzer olsa da aslında bu iki prosesi birbirinden ayıran büyük bir fark vardır. Derin yataklı filtrasyon sonucunda kirletici maddeler filtre üzerinde birikir. Artan kirletici sebebiyle verimi korumak için gerekli olan basınç düşüşleri zamanla artar. Burada sınırlayıcı kuvvet sistem tarafından izin verilen maksimum basınç düşüştür. Adsorpsiyon işleminde ise adsorban ile çözelti ortamının dengeye gelmesi adsorpsiyon verimini etkiler. Adsorban kirletici bakımından doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon işlemi sonlanmış olur ve sonuçta maksimum verime ulaşılmıştır. Adsorpsiyon prosesi farklı koşullarda gerçekleştirilebilir. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Karıştırma etkisi altında kesikli işletilen adsorpsiyon prosesleri adsorban ile kirletici yüklü akışkanın temasını sağlamanın en kolay yoludur. Sabit miktarda alınan adsorban, başlangıç derişimi bilinen kirletici yüklü çözelti içerisine alınır ve karıştırma etkisi altında kesikli olarak işlem sürdürülür. Bu adsorpsiyon prosesini büyük ölçekli alanlarda uygulamak mümkün değildir. Fakat bu yöntem yeni adsorbanların denenmesi aşamasında sıklıkla kullanılır.
- ii. Sürekli akışlı tanklarda adsorpsiyon prosesi genellikle atık su arıtma tesislerinde kullanılır. Aktif karbon gibi toz halindeki adsorbanlar, belirli bir kirletici türünü ortamdan ayırmak için arıtma prosesinin belirli bir aşamasında sürece dahil edilir.

- iii. Sabit yataklı adsorpsiyon prosesinde adsorban ile doldurulan kolondan başlangıç kirletici derişimi bilinen çözeltilinin geçirilmesidir. Yaygın olarak düşük derişimde kalan organik kirleticileri gidermek için uygulanan bir prosestir.

Sıvı faz adsorpsiyon prosesinin kullanım alanlarından bazıları;

- i. Petrol ürünlerinde renk giderimi,
- ii. Çözünmüş organik türlerin su kaynaklarından uzaklaştırılması,
- iii. Su kaynaklarından koku, tat ve renk giderimi,
- iv. Evsel ve endüstriyel atık suların arıtımı gibi sıralanabilir.

Katı maddelerin çoğu gaz ve sıvılardaki ayrılmak istenen maddeleri ayırmak için bir miktar adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorbanın yüksek oranda mezo (orta) ve mikro (küçük) gözeneklere sahip olması beklenir. En yaygın kullanılan adsorbanlardan bazıları; aktif karbon, aktive edilmiş alümina, aktive edilmiş silika ve polimer adsorbanlardır. Aktif karbon elde edilişi yoğun iş gücü gerektirir ve pahalı bir adsorbandır. Su kaynaklarının ve atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılır. Aktive edilmiş alümina, suyun kolloid alüminadan uzaklaştırılmasından elde edilir. Esasında gaz ve sıvılar için kurutucu madde olarak kullanılır. Aktive edilmiş alümina yeniden kullanıma uygundur. Aktive edilmiş silika, toksik ürünlerin insan sağlığı için hava ortamından uzaklaştırılmasında kullanılır. Polimerik adsorbanlar, diğer adsorbanlara göre daha pahalı olabilir, ihtiyaca göre modifiye edilerek üretilir (Tien, 2019). Ayrıca son yıllarda  $\beta$ -CD bazlı nano/mikro gözenekli yapılar da adsorpsiyon proseslerinde adsorban olarak kullanılmaktadır.

### **2.2.1 Adsorpsiyon türleri ve termodinamiği**

Adsorban ile ayrılmak istenen madde arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak adsorpsiyon işlemi iki türe ayrılır. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban arasında London ve Van der Waals bağlarının oluşmasıyla tek veya çok tabakalı olarak gerçekleşir ve ayrıca tamamen tersinir bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyon da ise adsorplanan madde ile adsorban arasında bir kimyasal bağ gerçekleşir, tek kademeli

ve çoğunlukla tersinmez bir süreçtir. Çizelge 2.2’de iki adsorpsiyon türünün de özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Sarıkaya, 1997)

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Kuvvetler	Van der Waals, London	Kimyasal bağ
$\Delta H_{ads}$ (kJ/mol)	<40	50-200
$E_A$ (kJ/mol)	Önemsiz	60-100
İzotermal tersinirlik	Tamamen Çok tabakalı	Çok yavaş veya hiç Tek tabakalı

Adsorpsiyon prosesi sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğinden adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G_{ads}$ ) daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi aşağıdaki Denklem (2.1) ile ifade edilmektedir.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad (2.1)$$

Burada;

K : Termodinamik denge sabiti

R : İdeal gaz sabiti (8314 J/kmol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

$\Delta G_{ads}$  : Adsorpsiyon serbest enerjisi (J/kmol)

Adsorpsiyon serbest enerjisi ile adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H_{ads}$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) arasındaki ilişki Denklem (2.2)’deki gibidir (Sarıkaya, 1997).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (2.2)$$

Burada;

T : Mutlak sıcaklık (K)

$\Delta H_{ads}$  : Adsorpsiyon ısısı (J/kmol)

$\Delta G_{ads}$  : Adsorpsiyon serbest enerjisi (J/kmol)

$\Delta S_{ads}$  : Adsorpsiyon entropisi (J/kmol K)

### 2.2.2 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklık altında adsorplanan maddenin katı ve akışkan faz arasında ara yüzeydeki derişimini sıvı fazdaki denge derişimine bağlayan matematiksel ifadeler adsorpsiyon izotermi'dir. Bu izotermi, katı-akışkan ara yüzeyindeki adsorpsiyonu ifade etmektedir. Katıların içinde ve yüzeylerindeki boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler, gerçekte ideal bir yapıya sahip değildir. Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından yapılmış ve bu sınıflandırma Çizelge 2.3'de verilmiştir.

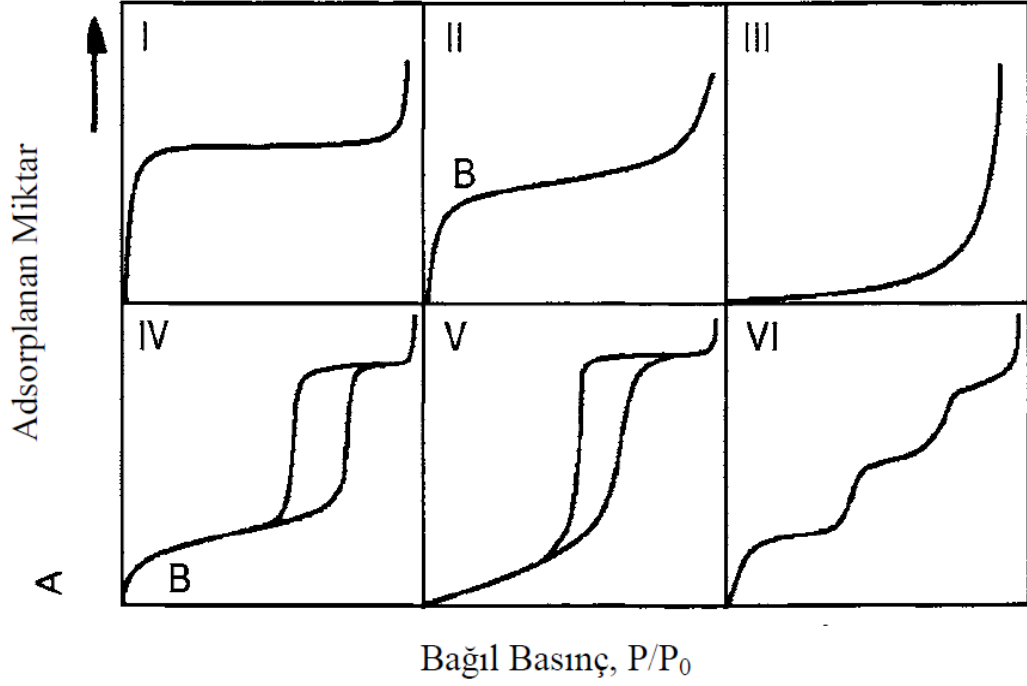
**Çizelge 2.3** Adsorbanların ortalama gözenek çaplarına göre sınıflandırılması

Gözenek Yapısı	Gözenek Çapı
Mikro-gözenek	<2 nm
Mezo-gözenek	2-50 nm
Makro-gözenek	>50 nm

Gözeneklerin her boyut aralığı farklı bir adsorpsiyon etkisine karşılık gelir ve bunlar elde edilen izoterm eğrilerinin türlerinden anlaşılabilir. Küçük gözeneklerin etkileşim potansiyeli büyük gözeneklerinkinden daha büyüktür, bunun sebebi gözenek duvarlarının yakın olması ve adsorplanan madde miktarının gözenek içerisinde çoğalmasındır. Mezo-gözeneklerde, tipik histerisis döngüsüyle kılcal yoğunlaşma meydana gelir. Makro-gözenek aralığında, gözenekler o kadar büyüktür ki, izoterm eğrilerinden bilgi edinmek pratikte imkansızdır. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda mikro-gözenekler etkinken, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo-gözenekler etkindir.

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı adsorbanın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Aksu vd,1993). Braunuer, Deming ve Teller tarafından beş grupta toplanan adsorpsiyon izotermi Şekil 2.2'de verilmiştir.





Şekil 2.2 Adsorpsiyon izoterm tipleri (Gürten,2008).

I. tip izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir ve genellikle tek tabaka oluşumuna karşılık gelen bir sınırlayıcı adsorpsiyon değerine monotonik bir yaklaşım ile karakterize edilirler. Böyle bir sonuç kimyasal adsorpsiyon için beklenen bir durumdur. Diğer izotermde bu tek tabaka tamamlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez. II. tip adsorpsiyon izotermi normal olarak fiziksel adsorpsiyonda karşılaşılan bir durumdur. B noktası (eğrinin dik bölümü) kabaca tek tabakanın tamamlanmasını gösterir. IV. tip adsorpsiyon izotermi davranışı II. tip adsorpsiyon izotermi davranışına benzer ve sağ tarafta ordinata yatay yaklaşım ile sınırlı gözenek hacmini belirtir. Bu tip adsorpsiyon izoterminde eğri nispeten gözenekli adsorbanlarda gözlenir. III. ve V. tipdeki adsorpsiyon izotermi bağlı olarak daha az gözlemlenir. Bunlar tek tabaka adsorpsiyonu oluşturan kuvvetlerin bağlı olarak zayıf olduğunda gözlenir (Charles vd., 1977). Aşağıda bazı adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır.

*i. Langmuir izotermi:* Yaygın olarak çözelti içerisinde gerçekleşen adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir tarafından 1918 yılında önerilmiştir. Bu izotermde adsorbanın yüzeyinde adsorplayıcı noktaların var olduğu kabul edilir ve her bir konum tarafından bir molekülün adsorplandığı varsayılır. Langmuir izoterm modelinde

adsorpsiyon, adsorban üzerinde toplanan kirletici madde artışı doğrusal olarak değişir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olur ve yüzey tek tabaka halinde kirletici ile kaplanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi Denklem (2.3) ile tanımlanmaktadır (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.3)$$

Burada;

$b$  : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

$C_e$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$q_e$  : Adsorplanmış yüzey üzerinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$q_m$  : Adsorbentin maksimum adsorplayabileceği madde derişimi (mg/g)

Denklem (2.3) doğrusallaştırılırsa Denklem (2.4) elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4)$$

$C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $1/q_m$ , kaymasından ise  $1/q_m b$  bulunur (Kirthika vd, 2009).

ii. *Freundlich izotermi*: Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından önerilmiş bir modeldir. Bu izoterm adsorban yüzeyinin heterojen olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin adsorban üzerinde eşit olarak dağılmadığı çok tabakalı adsorpsiyon proseslerinde kullanılmaktadır. Freundlich tarafından üretilen yarı-ampirik ifade Denklem (2.5) verilmiştir.

$$q_e = k(C_e)^{1/n} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'in logaritması alınarak grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun kayma değerinden ve eğiminden sırasıyla;  $k$  ve  $n$  sabitleri bulunur (Sarıkaya,1997).

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

Burada;

$C_e$  : Dengedeki sıvı faz derişimi (mg/L)

$k$  : Freundlich sabiti olup adsorban kapasitesinin bir ölçüsüdür (L/g)

$n$  : Freundlich izoterm sabiti

$q_e$  : Adsorban üzerine adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

iii. *Linear izoterm*: Bilinen en basit adsorpsiyon izotermlerinden biridir. Adsorplanan madde miktarı ile kullanılan adsorban miktarı doğru orantılıdır. Kirletici moleküller adsorban üzerinde kendilerine en yakın olan aktif konumlara adsorlandıkları için bu izoterm modeli düşük derişimlere sahip kirletici ortamlarında adsorbanın adsorpsiyon prosesini ifade etmeyi sağlar. Bu izoterm Le Chatelier ilkesine dayandırılarak sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin azalacağını ifade eder. Sıvı ve adsorplanan kirletici yüklü adsorban arasındaki denge bağıntısı Denklem (2.7) gösterilmiştir (Tien, 2019).

$$q_e = K_{HE} C_e \quad (2.7)$$

Burada;

$C_e$  : Adsorpsiyon sonunda çözelti ortamının derişimi (mg/L)

$K_{HE}$  : Henry adsorpsiyon sabiti (L/g)

$q_e$  : Dengedeki adsorban üzerine adsorplanan kirletici miktardır (mg/g).

iv. *Temkin izotermi*: Adsorban ve kirletici arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkilerini ifade eder. Bu izoterme göre adsorban üzerindeki aktif adsorplama merkezleri doldukça adsorpsiyon enerjisindeki azalış logaritmik yerine lineer olarak kabul edilir. Temkin izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Denklem (2.8)'de verilmiştir.

$$q_e = (B \ln K_T) + (B \ln C_e) \quad (2.8)$$

Burada;

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi (mg/L)

$q_e$  : Birim adsorban başına yüklenen kirletici miktarı (mg/g),

$B, K_T$  : Temkin izoterm sabitleri olarak tanımlanır.

$q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiğe geçirilerek izoterm sabitleri bulunur (Do, 1998).

### 2.2.3 Adsorpsiyon kinetik modelleri

#### 2.2.3.1 Pseudo birinci derece kinetik modeli

Pseudo birinci dereceden kinetik modeli genel olarak Denklem (2.9)'da tanımlanmıştır (Lagergren,1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Başlangıç koşulundan ( $t=0$  için  $q_t=0$ ) ve herhangi bir  $t$  anında ( $t=t$  için  $q_t=q_t$ ) Denklem (2.9) düzenlenerek integrali alınırsa Denklem (2.10) elde edilir.  $\log(q_e - q_t)$ 'nin  $t$  ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve kesim noktasından yararlanarak, denge adsorpsiyon derişimi  $q_e$  ve pseudo birinci mertebe hız sabiti  $k_1$  belirlenir (Ho, 2000).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.10)$$

Burada;

$k_1$  : Pseudo birinci mertebeden hız sabitidir (1/min)

$q_e$  : Denge de konumunda adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir  $t$  anında adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

$t$  : Kalma süresi (t)

#### 1.2.3.2 Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Pseudo ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği Denklem (2.11)'de tanımlanmıştır (Ho, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Başlangıç koşulundan ( $t=0$  için  $q_t=0$ ) ve herhangi bir  $t$  anında ( $t=t$  için  $q_t=q_t$ ) Denklem (2.11) düzenlenerek integrali alınırsa Denklem (2.12) elde edilir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.12)$$

Burada;

$k_2$  : Pseudo ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg min).

$q_e$  : Denge de konumunda adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir  $t$  anında adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, kg/kg

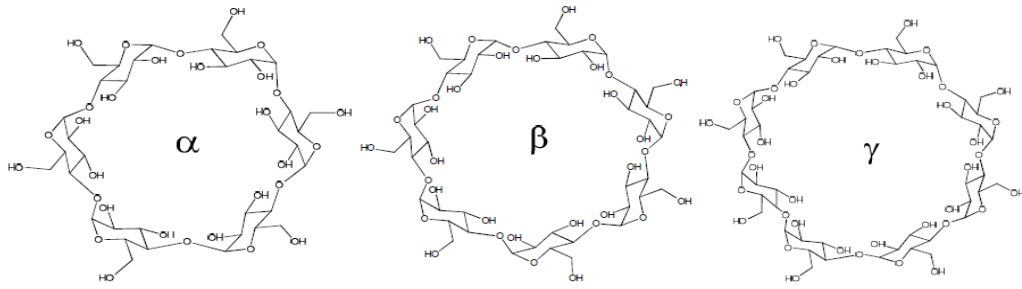
$t$  : Kalma süresi (s)

Denklem (2.11)'un lineer duruma getirilmesi ile Denklem (2.13) elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

### 2.3 Siklodekstrinler

CD'ler, 6 ila 12 glikoz birimi içeren halka şekilli siklik oligosakkaritlerdir. Tek tek glikoz birimleri, bir C-1 sandalye konformasyonunda tutulur ve bir siklik yapı oluşturmak için  $\alpha$ -1,4 glikozidik bağlarla birleştirilir. CD molekülleri, nişasta üzerinde CD-transglikosilaz enzimini üreten *Bacillus machiplierinin* (veya *Klebsiella pneumonia*) etkisiyle oluşan doğal makrosiklik polimerlerdir. CD'ler ayrıca Schardinger dekstrinleri, siklo-vivoranosozlar, sikloamilozlar, siklohizalar ve siklometooligozlar olarak da bilinmektedir. CD'ler ile ilgili ilk çalışma Villers tarafından yapılmıştır. Villers, CD'leri nişasta bozunma ürünleri olarak izole etmiştir. 1904'te Schardinger, CD'lerin hazırlanmasını ve özelliklerini ayrıntılı olarak açıklayan ilk kişi olmuştur. Clarke vd. (1988) yapının belirlenmesi, nişastadan oluşumu ve CD'lerin eklenme özellikleri üzerine ilginç bir tarihsel inceleme yayınlamıştır. CD'ler iyi tanımlanmış bir geometriye sahiptir.  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -CD'lerin kimyasal yapıları Şekil 2.3'de gösterilmiştir. En çok kullanılan 2 CD'in fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.4'de verilmiştir.



**Şekil 2.3**  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -Siklodekstrinin kimyasal yapıları.

**Çizelge 2.4** Siklodekstrinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (25°C)

CD	Glikoz ünite sayısı	Molekül kütlesi	Kavite hacmi ( $\text{\AA}^3$ )	pK <sub>a</sub>	Suda çözünürlüğü (g/100 mL)
$\alpha$	6	972	174	12.33	14.50
$\beta$	7	1135	262	12.20	1.85
$\gamma$	8	1297	427	12.08	23.20

CD'ler suda çözünürler ve sıcaklık etkisinde çözünürlükleri artar.  $\beta$ -CD tüm CD'ler içerisinde çözünürlüğü en düşük olanıdır. CD'lerin organik çözücüler içerisinde çözünürlükleri azalır.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -CD; metanol, etanol, izopropanol, aseton, kloroform ve tetrahidrofuranda çözünmez.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -CD için CD'lerin uygulama alanlarını genişletmek amacıyla modifiye edilmiş CD'ler tasarlanmıştır. CD'lerin kimyasal reaktivitesi ve çok kullanışlı olmaları farklı türevlerinin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Glikoz ünitesindeki 2, 3 ve 6 konumundaki hidroksil grupları, boşluğu tahrip etmeden yapısal modifikasyonlarda kullanılabilir. Örneğin,  $\beta$ -CD kimyasal olarak modifiye edilebilen 21 hidroksil gruba sahiptir. C6-OH grupları daha reaktif ve C3-OH daha az reaktiftir. Bu durum farklı CD türevlerinin hazırlanmasına olanak sağlar. Bu gruplar doğrudan CD halkasına bağlanır. Azot atomu içeren CD türevleri, sentezlerinin enzimatik işlemleri taklit etmek için yapıldığından bu konu üzerine çalışmalar oldukça fazladır. Tozlar, jeller, reçineler veya boncuklar şeklinde bir miktar dimerler, polimerler ve kopolimerler de hazırlanmıştır. Bu yer değiştirmeler ve modifikasyonlar ilgi çekici özellikler kazandırır. Bazı türevler suda doğal CD'lerden daha fazla çözünür, bazıları ise organik çözücülerde çözünür. Modifiye edilmiş CD üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olup, enzim modellemesi, kataliz ve farmasötik alanlarda uygulanmasının yanında ilaç stabilitesini, çözünürlüğünü, çözünme hızını,

biyoyararlanımını artırmak ve yan etkilerini azaltmak için de kullanılmaktadır. Ayrıca  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -CD'lerin çözelti içerisinde inklüzyon kompleksleri oluşturdukları ve aromatik bileşiklerle konakçı-konuk etkileşimleri sayesinde adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu bilinmektedir. CD'ler toksik bileşikleri ayırmada ve kompleksleştirmede yararlı bir araç olduğundan bu konu üzerine çok sayıda çalışma yapılmasının yanında uygulamasına da artan bir ilgi olduğu görülmektedir (Crini ve Morcellet, 2002).

### 2.3.1 İnküzyon oluşturma özellikleri

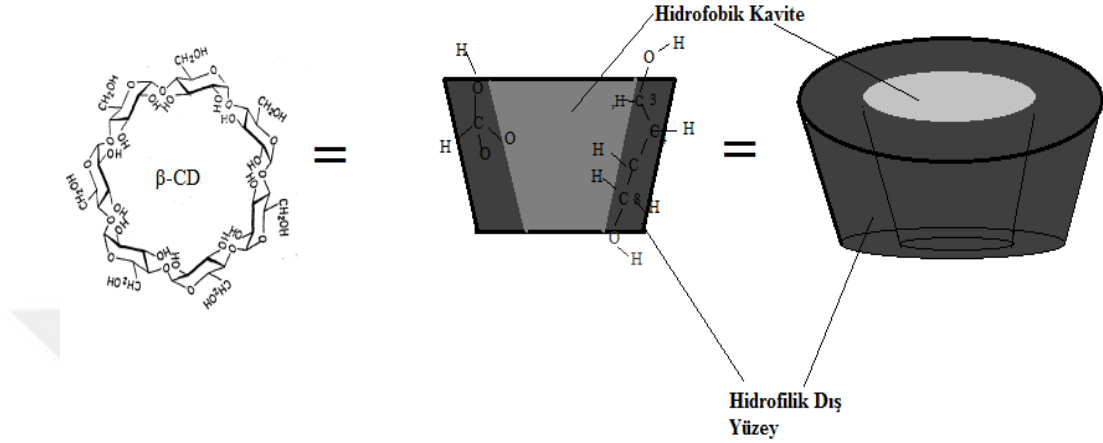
İnküzyon kompleksi terimi Schlenk tarafından 1950'li yıllarda tanımlanmıştır. İnküzyon kompleksi, moleküllerden birisinin kullanıldığı iki veya daha fazla ilişkili moleküllerden oluşan kimyasal türlerdir. Konak, bir konuk bileşeni boşluğuna alır ve herhangi bir kovalent bağ olmaksızın kararlı bir şekilde kaplamasıyla inklüzyon kompleksi oluşturur. İnküzyon kendisine özgü üç boyutlu bir etkileşimdir. CD'ler ve taç eter organik konukçu moleküller iken zeolitler, klatratlar ve grafitler inorganik konukçu moleküllerdir. Analitik kimyada, inklüzyon kompleksi ayırma işlemlerinde, özellikle kromatografik işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir CD molekül ile *m*-NP'ün oluşturduğu inklüzyon kompleksinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 *m*-NP ve CD molekülü arasında inklüzyon kompleksi oluşumu.

Şekil 2.4'te de görüldüğü gibi sudan kristalize olan CD'lerin boşlukları su molekülleri ile doludur. Bazı moleküller boşluk içerisindeyken bazıları da dışındadır. CD inklüzyon kompleksleri, su moleküllerinin konuk moleküllerle yer değiştirmesi

sonucu oluşmaktadır. Konuk molekül CD'in daha açık ve erişilebilir olan boşluğuna yaklaşır ve içine girer. Konuk molekülün kutup kısmı CD molekülün hidrofilik yüzeyi ile etkileşime girerken, polar olmayan kısmı hidrofobik boşluk ile maksimum temas sağlayacak şekilde kavite içerisine yerleşir. Şekil 2.5'te  $\beta$ -CD'in yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5 β-Siklodekstrin yapısı.

İnklüzyon kompleksi oluşumunda rol oynayan bazı faktörler aşağıda özetlenmiştir.

- Hidrofobik etkiler bir molekülün apolar grubunu CD boşluğuna girmesi için uyarır,
- Van der Waals etkileşimleri (bu etkileşim kalıcı ve uyarılmış dipolleri ile London dağılım kuvvetleri arasındaki etkileşimi içerir),
- Konuk molekül ile ikincil hidroksil grupları arasında boşluğun kenarında hidrojen bağı oluşur (bunlar eklenen kutupsal moleküllerle artar),
- Sterik etki, inklüzyon kompleksi ayrıca konuk moleküllerin şekil, büyüklük ve kutupsallık durumlarından da etkilenir.

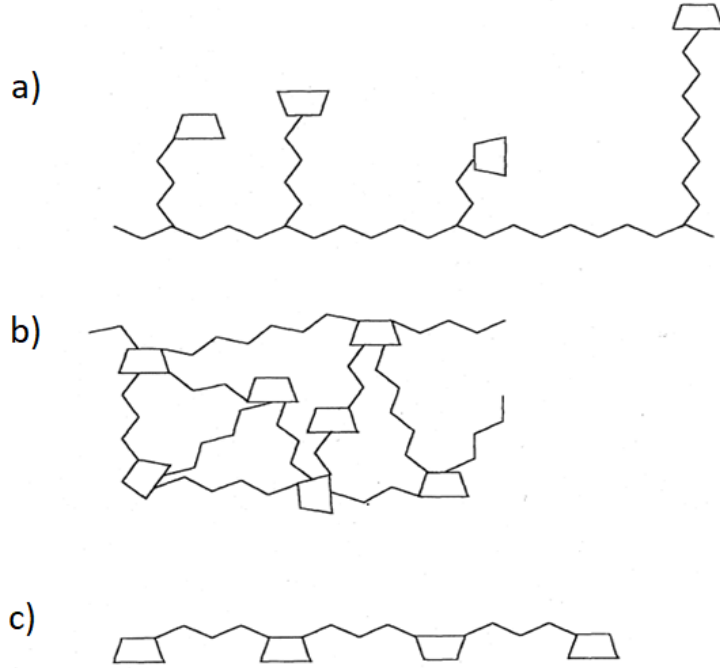
Aynı zamanda, inklüzyon kompleksini açıklamak için bu etkilerin bir kombinasyonu önerilmiştir. Karmaşık oluşumları incelemek için çeşitli teknikler (UV-görünür absorpsiyon, floresans spektroskopisi, NMR, IR ve Raman spektroskopisi, X-ışını analizi, DSC, TGA, polarografi, elektrokimya) kullanılabilir. CD yapısı inorganik, organik (benzen ve fenol türevleri, amino asitleri barbitüratlar, prostaglandinler,



pestisitler, glikolipitler, proteinler, triptofan gibi), iyonik bileşikler ve polimerlerle inklüzyon kompleksi oluşturma özelliğine sahiptir. CD kullanılarak oluşturulan inklüzyon kompleksleri geniş uygulamalara sahiptir, çünkü bir molekülün moleküler enkapsülasyonu hidroliz, oksidasyon, fotoliz, uçuculuk, çözünürlük ve ayrıca kimyasal reaktivite açısından fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Yerel, türetilmiş ve değiştirilmiş CD'ler ve bunların inklüzyon özellikleri, kimya (organik ve polimer sentezi), kataliz, eczane, biyoteknoloji, gıdalar, supramoleküler kimya ve kromatografi gibi farklı alanlarda çeşitli uygulamalara sahiptir (Crini ve Morcellet, 2002).

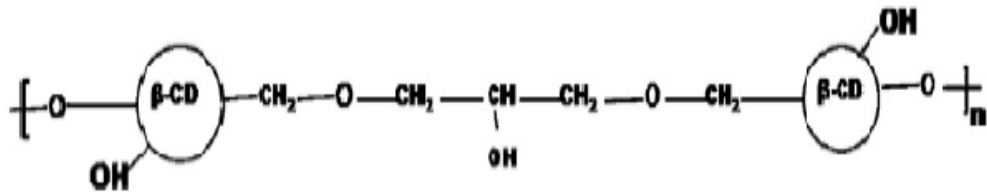
### **2.3.2 Siklodekstrin içeren adsorbanlar**

CD molekülleri içeren suda çözünmeyen yapıların hazırlanması, karakterizasyonu, özellikleri ve uygulamaları hakkında literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu adsorbanların sentezlenmesi genel olarak ikiye ayrılır. İlk olarak, CD'ler oligomerler ve uzun zincirli polimerler, çözünmez yapılar oluşturabilmek için hidroksil grupları arasında bir birleştirme maddesi ile polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilir (Şekil 2.6b ve Şekil 2.6c). İkincisi, CD'lerin organik ve polimerik reçineler veya mineral boncuklar gibi önceden var olan çözünmeyen bir yapıya bağlanmasına dayanır (Şekil 2.6a). İki veya daha fazla kovalent bağlı CD birimi içeren yapılara CD dimerleri ve CD polimerleri denir. Hidroksil gruplarının, CD'lerin glikoz ünitesindeki 2, 3 ve 6 konumundaki kimyasal reaktivitesi, çözünmeyen türevlerinin hazırlanmasını sağlar. Örneğin, 21 farklı hidroksil grubunun bir veya daha fazlası arasında çeşitli farklı çapraz bağlama maddeleri ile  $\beta$ -CD polimerize edilir. Polimerizasyon derecesi yeterince yüksek ise  $\beta$ -CD polimerinin matrisi çözünmez hale gelir. Suda çözünmeyen formdaki bu yapılar aldehitler, ketonlar, izosiyanatlar veya epoksitler (epiklorohidrin, etilen glikol diepoksipropil eter) gibi bazı bifonksiyonel çapraz bağlama ajanları kullanılarak elde edilir.



**Şekil 2.6** Siklodekstrin içeren çözünmeyen malzemelerin şematik yapısı:  
a) bir matris üzerinde immobilize CD,  
b) bir CD polimer veya kopolimerin çapraz bağlanmış ağı,  
c) bir CD polimerinin doğrusal zinciri.

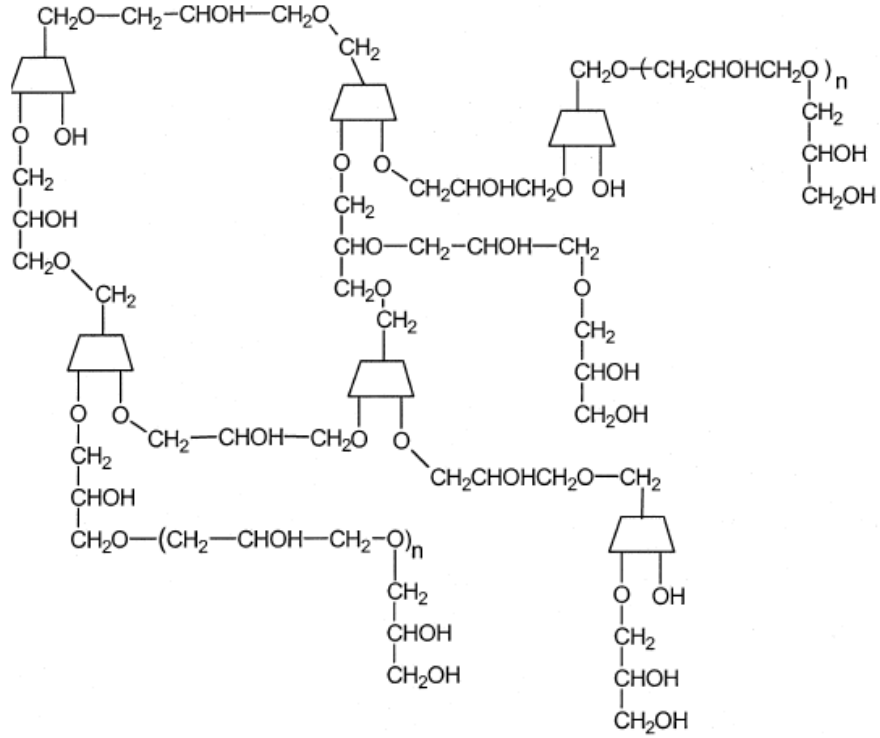
$\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -CD polimerleri ve jellerinin üretimi için literatürde bildirilen birkaç yöntem olsa da en yaygın bilinen yol çapraz bağlayıcı olarak epiklorohidrin (EPI) kullanımını içerir.  $\beta$ -CD bazlı polimer üretiminde çapraz bağlayıcı olarak EPI kullanımını son 50 yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yolla hazırlanan polimerler kullanılmadan önce saflaştırılabilir ve reaksiyona girmemiş olan EPI ortamdan uzaklaştırılabilir. Şekil 2.7’de EPI ile bağlı  $\beta$ -CD yapısı gösterilmektedir.



**Şekil 2.7** EPI ile bağlı  $\beta$ -CD'in kimyasal yapısı.

EPI iki reaktif fonksiyonel gruba sahip olduğundan CD molekülleri ile çapraz bağlanabilir ve/veya polimerizasyon tepkimesi gerçekleşebilir. Elde edilen CD+EPI

polimerleri tekrarlanan gliseril bağlayıcılar tarafından birleştirilen CD birimlerini içerir. Bir dizi CD halkalarının birbirlerine bağlanması sonucunda üç boyutlu bir ağ yapısı oluşur. Bir CD+EPI polimerinin muhtemel yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir.



**Şekil 2.8** Epiklorohidrin  $\beta$ -siklodekstrin polimerinin olası yapısı.

Bu polimer yüksek derecede hidrofobiktir, suda şışer ve organik çözücüler içerisinde çözünmez. Çözünmeyen çapraz bağlı CD polimerleri farklı şekillerde hazırlanabilir. Hem çözünen hem de çözünmeyen CD polimerler deney koşullarının kontrol edilmesi ve EPI kullanımına bağlı olarak elde edilebilir. CD’lerin EPI ile bazik ortamda bağlanarak düzensiz şekilli partiküllere sahip EPI-CD polimer jeline dair sonuçlar ilk olarak Solms ve Egli (1965) tarafından bildirilmiştir. Elde edilen polimer güçlü bir adsorplama özelliği göstermiştir ve benzaldehit, anilin, nitrofenol izomerleri, piridin, iyot, kongo kırmızısı ve metilen mavisi ile inklüzyon kompleksleri oluşturmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar inklüzyon kompleksi oluşumu açısından yorumlandığında polimerizasyonun düzensiz şekilli parçacıklara sahip olması kromatografik uygulamalar için bir dezavantajdır. Bu nedenle, kullanılan yöntemi geliştirmek amacıyla polimerize olmayan bir çözücü içerisinde emülsiyon halinde ve karıştırma kontrolü ile iyonik olmayan bir temizleyici varlığında iki küresel polimerizasyon

işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçta düzgün, düzenli şekilde sıralanan küresel yapılar elde edilmiştir. Polimerleştirilmiş CD'ler, CD içeren iki fonksiyonlu yer değiştiren tutucuları çapraz bağlayarak veya CD'leri diğer polimerlere bağlayarak elde edilir. Çok yönlü işlevlere sahip moleküllerin birleşmesiyle oluşan benzersiz yapısı sayesinde  $\beta$ -CD moleküller çapraz bağlı ağlar oluşturma yeteneğine sahiptir. Suda çözünen ya da çözünmeyen polimerik yapılar, hidroksil grupları arasında çapraz bağlama maddesi kullanılarak doğrudan gerçekleştirilebilir. Sentez yöntemine bağlı olarak CD polimerler doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir. Doğrusal yapı polimerler CD vinil türevlerinin kopolimerizasyonu veya daha önceden mevcut bir polimerin iki işlevli hale getirilmiş türevlerinin reaksiyonu ile hazırlanır. Dallanmış yapıdaki polimerler ise yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşmasına neden olan çok işlevli reaktifler ile CD'in yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. Çözünbilir polimerler daha küçük başlangıç derişimine sahip CD ile daha kısa sürede elde edilir. Çözünmeyen CD polimerler, kirletici maddeleri ve boyaları atık sudan uzaklaştırmak için yardımcı ajan olarak kullanılır ve şişirme özelliğinden dolayı hidrojenlerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Polimerleştirilmiş CD'ler anyonik, katyonik veya iyonik olmayan yapıda olabilir. Bu polimerler sahip oldukları yük sayesinde özel kompleksleştirme ve çözünme kabiliyetine sahiptir. Son birkaç yılda yapılan çalışmalar  $\beta$ -CD ve EPI polimerine olan ilgiyi artırmıştır. Epiklorohidrin siklodekstrin, 1960'lı yılların başında araştırılmıştır fakat bu çalışmalar yeterli kalmamıştır. Çizelge 2.5'de ana CD'den türetilen çeşitli polimerize CD örnekleri gösterilmiştir (Crini ve Morcellet, 2002; Gidwani ve Vyas, 2014).

**Çizelge 2.5** Polimerleşmiş bazı siklodekstrin türleri

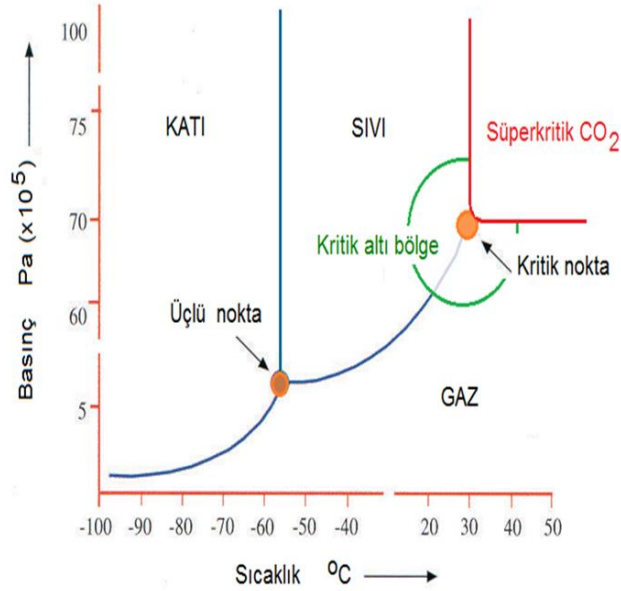
CD Türü	Polimerleştirilmiş CD	Yükü	Çözünürlük	Çapraz bağlayıcı ajan
$\alpha$	EPI+ $\alpha$ -CD	Noniyonik	Çözünür	EPI
$\beta$	EPI+ $\beta$ -CD	Noniyonik	Çözünür	EPI
	Karboksimetil EPI+ $\beta$ -CD	Anyonik	Çözünür	EPI
	Dallanmış katyonik $\beta$ -CD	Katyonik	Çözünmez	EPI ve Kolin klorür
	Sülfatlı $\beta$ -CD	-	Çözünür	EPI
	EPI+ $\beta$ -CD	-	Çözünmez	EPI
$\gamma$	EPI+ $\gamma$ -CD	Noniyonik	Çözünür	EPI

#### 2.4 Süperkritik Akışkan Teknolojisi ve Süperkritik CO<sub>2</sub>

Süperkritik fazının oluşumu ilk olarak 1822 yılında Baron Cagniard de la Tour tarafından gözlenmiştir. Kapalı bir kap içerisinde basıncı ve sıcaklığı artırılan belirli maddelerde gaz ve sıvı fazları arasındaki sınırın ortadan kalktığı keşfedilmiştir. Bu özelliğin tanımlanmasından sonraki dönemlerde de kritik nokta bulunmuştur. Yapılan bu çalışmalardan sonra, Hannay ve Hogarth (1879) tarafından yapılan çalışmada COCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> ve PI gibi tuzların süperkritik etanol (T<sub>c</sub>=240.9 °C, P<sub>c</sub>=61.4 bar) içindeki çözünürlükleri üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sayesinde düşük buhar basıncına sahip maddelerin süperkritik akışkanlardaki çözünürlüklerin basınca bağlı olduğu bulunmuştur. Diğer ekstraksiyon türlerine göre yeni bir proses olan süperkritik akışkan ekstraksiyonu günümüzde gıda, kimya, biyoteknoloji ve ilaç gibi alanlarda büyük ilgi çekmektedir (Sulu, 2000).

Birçok maddenin belli bir kritik sıcaklık ve kritik basınç değeri vardır. Faz diyagramında bir maddenin sıvı ve buhar fazının denge halinde bulunabildiği sıcaklık ve basınç değerlerine kritik nokta denir. Bu noktadaki sıcaklık değeri kritik sıcaklık ve basınç değeri kritik basınç olarak adlandırılır. Maddeler bu değerden daha yüksek değerlerde süperkritik akışkan (SCF) özelliği gösterir. Şekil 2.9'da süperkritik CO<sub>2</sub>'in basınç-sıcaklık diyagramı üzerinde gösterilmektedir. CO<sub>2</sub> tüpü içerisinde sıvı halde bulunan CO<sub>2</sub> pompalar yardımıyla ısıtıcıya gönderilir. Isıtıcıda kritik noktası üzerine çıkartılan CO<sub>2</sub>'in regülatörler yardımıyla basıncı da kritik basınç değerine getirilir.

Süperkritik faz bölgesine geçen CO<sub>2</sub> ekstraktöre gönderilerek örnek ile temas etmesi sağlanır. Örnek üzerinden çözdüğü maddeleri kendisi ile beraber ekstraktör dışına çıkartır. Ekstraktör dışında sıcaklık ve basınç değerleri kritik değerlerinin altında bulunduğundan gaz halinde ortamdan ayrılır.



Şekil 2.9 CO<sub>2</sub>'in basınç-sıcaklık diyagramı.

Süperkritik akışkan ekstraksiyon yönteminde kullanılan bazı maddelerin kritik değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir (Sahena vd, 2009). SCF sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon hızına sahip olduğundan difüzyon daha hızlı gerçekleşir. Bu sayede katı yüzeylerine daha hızlı nüfus eder. Süperkritik CO<sub>2</sub> (SCCO<sub>2</sub>) yöntemle ayırma işlemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Süperkritik akışkanın kritik değerlerinin düşük, toksik olmaması proses için tercih sebebidir. CO<sub>2</sub> apolar bir çözücüdür. Polaritesini artırmak amacıyla proste yardımcı çözücü kullanılmaktadır. Yardımcı çözücü direkt olarak pompalar yardımıyla örnek üzerine gönderilir (Gök, 2012).

**Çizelge 2.6** Bazı maddelerin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri

<b>Madde</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>c</sub> (bar)</b>
Karbondioksit	31.1	73.8
Etanol	240.9	61.4
Metanol	239.6	809.6
Aseton	235.1	47.0
Su	374.1	220.5

SCF ile ayırma işleminin verimini kontrol etmede basınç, sıcaklık, SCF türü ve yardımcı çözücü kullanımında oranı, ürün toplama yöntemi, sistem kaçakları ve sistemde oluşan birikintiler önemlidir (Kutlular, 2007). SCF'ların kullanım alanları olarak çay ve kahvenin kafeinsizleştirilmesi, meyve sularının stabilizasyonu, bitkilerden gıda boyaların elde edilmesi, nano ve mikro parçacık oluşturma, süperkritik akışkanlar ile kurutma, süperkritik su oksidasyonu, biyodizel üretimi ve soğutma olarak sıralanabilir.

Süperkritik akışkan birçok alanda kullanımının yanı sıra son yıllarda adsorbanların yeniden kullanılabilirliği (rejenerasyonu) konusunda da tercih edilmeye başlanmıştır. Su arıtımında kullanılan adsorbanların adsorpsiyon sonucunda kirleticiyle yüklü olması ve adsorbanın türüne göre pahalı olması ve tekrar kullanılmasının istenilmesi sonucunda süperkritik akışkan teknolojisiyle adsorpsiyon sonucu adsorbanda biriken kirleticinin uzaklaştırılması mümkündür.

## **2.5 Konuya İlişkin Literatür Araştırması**

Nitrofenolik bileşiklerden *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyonu ve/veya *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkanlar ile rejenerasyona yönelik literatürde herhangi bir kaynağa rastlanılmamıştır. Ancak konuya ilişkin değişik organik kirleticilerin  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyonuna yönelik çalışmalara rastlanmıştır.

Shamsipur vd. (2002) tarafından *m*-NP, *p*-nitrofenol (*p*-NP), 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol ve pikrik asidin 308, 318, 328, 338 ve 348 K'de SCCO<sub>2</sub>'de 121.6-485.4 bar basınç aralığında denge çözünürlükleri ölçüldü ve elde edilen veriler yoğunluk ile ilişkilendirildi. Elde edilen çözünürlük verileri incelendiğinde, *m*-NP, *p*-NP ve pikrik

asit için 160 bar basıncın darboğaz oluşturduğu gözlemlendi. Bu basınç değeri üzerinde çözünürlük hem basınç hem de sıcaklık artışı ile artmakta iken bu değer altında ise basınçtaki artış ile artmakta sıcaklık artışı ile ise azalmaktadır.

Yıldız (2002) tarafından yapılan çalışmada Ordu ve Çankırı sodyum bentonitlerinden uzun zincirli amonyum tuzları (Oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMA), hegzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA)) ve iyonik olmayan organik madde poli (etilen glikol) bütil eter (PEG) kullanılarak organobentonitler sentezlenmiştir. Sentezlenen organobentonitler ile atık sularda kirletici olarak bulunan fenol, nitrofenoller (*o*-, *m*- ve *p*-NP) ve ikili (*m*- ve *p*-NP) karışımları, salisilik asit gibi polar organik kirleticilerin adsorpsiyonu ve süperkritik akışkan ortamında desorpsiyonu incelenmiştir. Organik kirleticilerin ikili karışımı (*m*- ve *p*-NP) içindeki *m*-NP ve *p*-NP'ün HDTMA-B organobentonitine adsorplanma kapasiteleri tekli haldekine göre daha düşük olduğunu ve HDTMA-B organobentonitinin *p*-NP için PEG-B organobentonitine göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğu belirtilmiştir. HDTMA-B, ODTMA-B ve PEG-B organobentonitlerinden organik kirleticilerin (fenol, *o*-, *m*- ve *p*-NP, salisilik asit) süperkritik akışkan ortamından desorpsiyonları (rejenerasyon) da incelenmesi sonucunda *m*-NP'ün HDTMA-B'den desorpsiyonunda %73 verime; 40°C sıcaklık, 300 bar basınç, 2 mL/dk akış hızı, %7.5 (%v/v) etanol derişimi koşullarında ulaşıldığını bildirmiştir.

Juang vd. (2004) tarafından bir kolonda setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş montmorillonite üzerine fenol, *m*-NP ve *o*-kresolün adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı akış hızlarında, besleme kirletici derişimlerinde ve yatak uzunluklarında 25°C'de deneyler gerçekleştirildi. Kirletici derişiminin artmasına bağlı olarak kütle transfer katsayısının azaldığını bildirilmiştir.

Moraitopoulos vd. (2009) tarafından fenol, *m*-NP, metilen mavisi ve alizarin sarısı içeren sulu çözeltilerde ticari olarak aktifleştirilmiş karbona adsorpsiyon süreçlerini, yarı kesikli ve geri akışlı sürekli olmak üzere iki farklı işletme konfigürasyonunda adsorpsiyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. Tüm kirleticiler yaklaşık 1 h sonunda geri akışlı ve sürekli sistemde kesikli işleme göre daha fazla adsorplandığı bildirilmektedir. Her iki proseste de fenol adsorpsiyonunun *m*-NP'den daha yüksek olduğunu bildirilmiştir.



Zhao vd. (2009) tarafından sitrik asit ile çapraz bağlanmış suda çözünmeyen  $\beta$ -CD polimerleri %65 verimle sentezlenmişlerdir. FTIR spektroskopisi spektrumları,  $\beta$ -CD'in hidroksil grupları ile sitrik asidin hidroksil gruplarının reaksiyona girdiğini ve  $\beta$ -CD yapısının  $\beta$ -CD polimerlerinde de korunduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyon sonuçlarına dayanarak,  $\beta$ -CD'in sahip olduğu kavite ve inklüzyon kompleksi oluşturması özelliğini sentezlenen  $\beta$ -CD polimerlerde de muhafaza edildiği bildirilmektedir.

Koyuncu vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada *o*-, *m*- ve *p*- NP kirletici ortamlarında organik olarak değiştirilen bentonitler adsorban olarak kullanılmıştır. İki organobentonit (HDTMA-B ve PEG-B), HDTMA ve PEG kullanılarak sentezlenmiş ve adsorpsiyon prosesi *o*-nitrofenol için endotermik gözlenirken *m*- ve *p*-NP için yüksek sıcaklıklarda düşük adsorpsiyon veriminin gözlemlendiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden faydalanarak *m*- ve *p*-NP'in HDTMA-B tarafından adsorplandığını ve *p*-NP'ün PEG-B tarafından daha iyi adsorplandığını belirtmişlerdir. Ayrıca HDTMA-B üzerine *o*-, *m*- ve *p*-NP'lerin tek bileşenli kirletici ortamından adsorpsiyon prosesi incelendiğinde *p*-NP'ün adsorpsiyon veriminin kısıtlı olduğunu bildirmişlerdir.

Huong vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada Fe-nano zeolitler üzerine *o*-, *m*- ve *p*-NP'lerin adsorpsiyon prosesi araştırılmıştır. Aktif karbona alternatif adsorban olarak Fe-nano zeolitleri kullanmışlardır ve sonuçları aktif karbon ile kıyaslamışlardır. Sonuçta atık suyun arıtılmasında *p*-NP %92.8 oranında ortamdaki uzaklaştırılmış ve AC ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinden %56.5 daha yüksek verim elde edildiği bildirilmiştir. Kirletici yüklü Fe-nano zeolitlerin 15 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra bile adsorpsiyon verimi sırasıyla Fe nano zeolit ve AC için %78.6 ve 57.9 olarak gözlemlenmiştir. Fe nano zeolit kullanım maliyetinin AC kullanımına oranla %67.6 daha düşük olduğunu ve nitrofenollerin atık sulardan uzaklaştırılması için Fe-nano zeolitlerin etkili bir adsorban olduğunu bildirilmiştir.

Machin vd. (2016) tarafından CD hidrojenleri;  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD ve (1/11) mol oranıyla çapraz bağlayıcı kullanarak molce 50:50  $\alpha$ -CD/ $\beta$ -CD ve  $\beta$ -CD/ $\gamma$ -CD karışımları sentezlenmiştir. Bu hidrojenlerin adsorpsiyon kapasitesini araştırmak için fenol, *m*-NP, *p*-NP, 1- naftol ortamlarında adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilmiştir.

Sonuçta fenolün, nitrofenol türevlerine kıyasla daha kötü bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği saptanmıştır.

Salgın vd. (2016) sulu çözeltilerden *p*-NP'ün adsorpsiyonu için  $\beta$ -CD ile EPI'nin çapraz bağlanması sonucunda  $\beta$ -CDNMPS'ler sentezlenmiştir. Bu süngerlerin sentezi için farklı  $\beta$ -CD/EPI mol oranlarında (1/33, 1/44, 1/66) , farklı reaksiyon sıcaklıklarında (55, 65 ve 75°C) ve farklı NaOH derişimlerinde (%30, %40 ve %50 (w/w)) üretim sürecini incelemiştir. Elde edilen en iyi sünger üretimi 1/55  $\beta$ -CD/EPI mol oranında, 65 °C sıcaklık ve %40'lık NaOH derişiminde Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesini 17.20 mg/g olarak gözlemlemiştir.

Tuğ (2018) tarafından yapılan çalışmada manyetik özellikli CD nanoadsorbentler sentezlenmiştir. Manyetik demir nanopartiküller birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve yüzeyleri silanlama tepkimesiyle fonksiyonelleştirilmiştir. Sentezlenen manyetik partiküller, CD ve çapraz bağlayıcı ajan EPI'nin tepkimesiyle sentezlenen CD polimerlerin nanogözenekli ağ yapısı içine enkapsüle edilmiştir. Manyetik CD nanoadsorbent sentezine CD/manyetik nanopartikül oranı (w/w) ve CD türü ( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD ve karboksimetil (CM)- $\beta$ -CD) etkileri incelenmiştir. Sentezlenen manyetik CD adsorbentlerin sudan organik kirletici *p*-NP'ü ayırma performansı 10 ppm *p*-NP adsorpsiyonunda kullanılan  $\alpha$ -CD, karboksimetil  $\beta$ -siklodekstrin (CM- $\beta$ -CD) ve  $\beta$ -CD nanoadsorbentlerin adsorpsiyon verimleri sırası ile % 6.12, % 15.29 ve % 74.59 olarak bildirmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

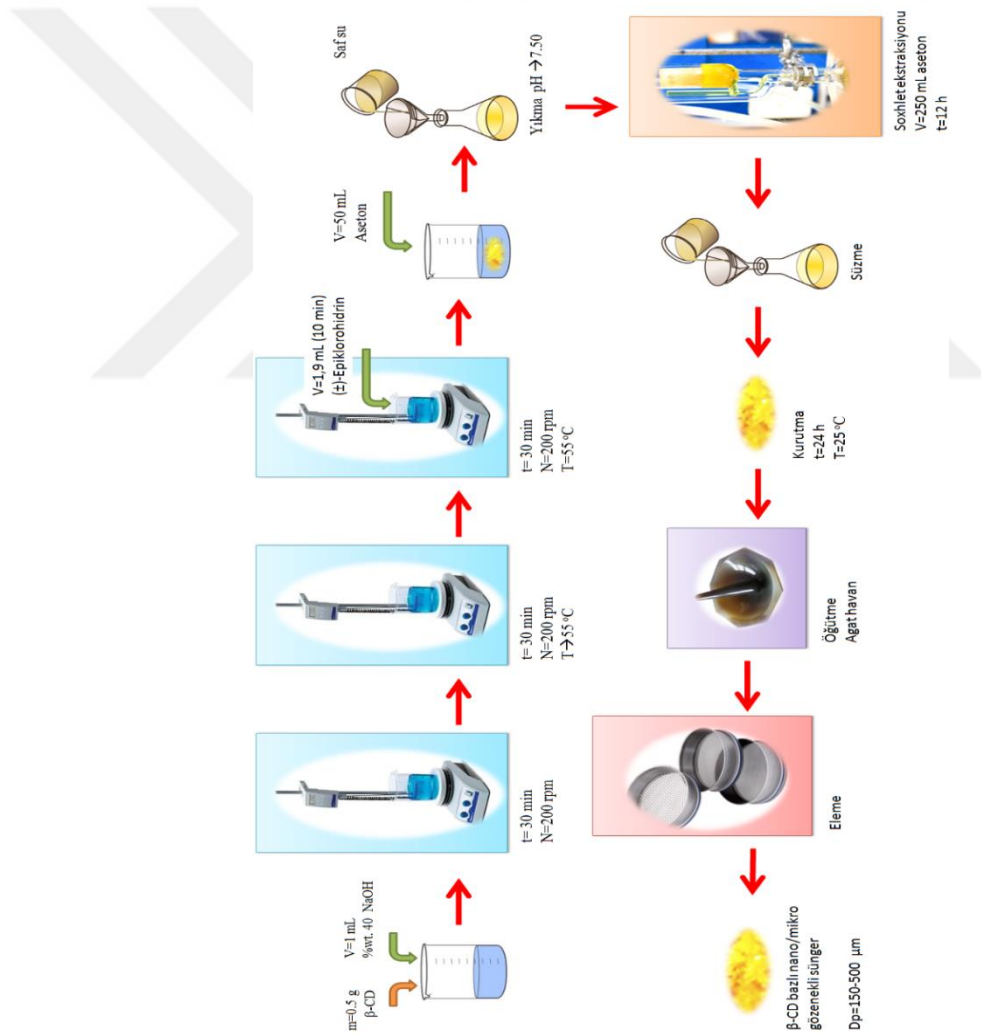
#### 3.2 $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi

Tez projesi kapsamında, adsorban  $\beta$ -siklodekstrin bazlı nano/mikro-gözenekli sünger ( $\beta$ -CD-NMPS) üretiminde kullanılan  $\beta$ -CD ( $\geq \%97$ ) ve çapraz bağlayıcı ajan EPI ( $\geq \%99$ ) Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Almanya)'dan satın alınmıştır. Organik kirletici *m*-NP ( $\%99$ , Acros Organics) ise ThermoFisher GmbH (Almanya)'den satın alınmıştır. Deneylede kullanılan aseton ( $\geq 99.5\%$ ) ve etanol ( $\geq 99.8\%$ ) gibi organik çözücüler Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Almanya) ve ayrıca NaOH ise Merck KGaA (Almanya)'dan satın alınmıştır. Sulu çözeltisinin hazırlanmasında Milli-Q® Gradient Model saflaştırma sisteminden Millipore SAS, Fransa) elde edilen ve iletkenlik değeri  $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$  olan deiyonize su kullanılmıştır. Süperkritik akışkan ortamındaki *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'den desorpsiyonu için saflık derecesi  $\geq \%99.995$  olan sıvı CO<sub>2</sub> Günaylar Endüstriyel Tıbbi Gaz Üretim ve Dolum Tesislerinden (Sivas) sağlanmıştır.

#### 3.2 $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro Gözenekli Süngerlerin Üretimi

Çalışmada, adsorbent olarak kullanılan  $\beta$ -CD-NMPS'lerin üretimi Salgın vd. (2016) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Şekil 3.1'de yöntemde yer alan basamaklar özetlenmiştir. Bu yöntemde, kütlece  $\%40$  NaOH çözeltisinin 1 mL'si içine 0.5 g  $\beta$ -CD eklenir. Bu karışımın homojen çözeltisi atmosferik koşullar altında bir manyetik karıştırıcı (IKA®-RH digital KT/C Model, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Almanya) yardımıyla 30 dakika süreyle 200 rpm karıştırma hızında karıştırılarak hazırlanır. Hazırlanan homojen çözelti, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü bir manyetik karıştırıcı (Stuart™ UC152D Hot Plate Stirrer+STC1 Temperature Controller Model, BibbyScientific Ltd, İngiltere) üzerine yerleştirilmiş sıcaklığı  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'da sabit tutulan sıcak su banyosu içine alınarak ve çözelti sıcaklığının dengeye gelmesi beklenir. Bazik ortamda hazırlanan  $\beta$ -CD çözeltisinin sıcaklığı  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'a ulaştığında, toplam hacmi 1.9 mL olacak şekilde EPI 10 dakika boyunca damla damla damlatılır. Tüm süreçte reaksiyon ortamı bir manyetik balık yardımıyla 200 rpm karıştırma hızında karıştırılır. Ardından yaklaşık 30 dakika sürecince çapraz bağlayıcı ajan EPI ile  $\beta$ -CD moleküllerinin birbiri ile çapraz bağlanma sürecine devam edilir. Çapraz bağlama işleminde reaksiyona girmeyen özellikle EPI ve  $\beta$ -CD atıkların

giderimi için bir dizi yıkama işlemi gerçekleştirilir. Öncelikle reaksiyon ortamı 50 mL aseton ve ardından da yıkama ortamının pH değeri Sartorius marka PB-11 model pH metre (Sartorius AG, Almanya) ile ölçülerek 7 olacak şekilde saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir.  $\beta$ -CD-NMPS'ler yığın ortamı selüloz kartuş (Whatman® Extraction Thimbles, İngiltere) içine alınarak 12 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyon ünitesinde aseton ile yıkanır. Yıkama işlemi ardından  $\beta$ -CD-NMPS'ler oda sıcaklığında 1 gün süresinde kurutulur. Kurutma işlemi ardından süngerler agat havada öğütüldükten sonra gözenek çapları 106, 150 ve 500  $\mu$ m olan eleklerden geçirilerek fraksiyonlarına ayrılır. Adsorpsiyon deneylerinde 150-500  $\mu$ m elekleri arasında kalan  $\beta$ -CD-NMPS'ler kullanılmıştır.



Şekil 3.1  $\beta$ -Siklodekstrin bazlı nano/mikro gözenekli süngerlerin üretim prosesi.

### 3.3 Adsorpsiyon Deneyleri

*m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci 100 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 50 mL hacimli ve belli başlangıç derişimine sahip *m*-NP çözeltisi kullanılmıştır. *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimine;

- Başlangıç *m*-NP derişiminin etkisi (25, 50, 75, 100 ve 200 ppm)
- Adsorban miktarının etkisi (0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 g)
- Karıştırma hızı etkisi (100, 200 ve 300 rpm)
- Sıcaklık etkisi (15, 25, 35 ve 45 °C)
- Başlangıç pH etkisi (3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 ve 9.5)

etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Şekil 3.2'de gösterilen sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Barnstead International/LAB Line MAXQ 4000 Model (Illinois, ABD) bir orbital karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2  $\beta$ -CD bazlı nano/mikro gözenekli süngerlere *m*-NP'ün adsorpsiyon süreci.

Deney çalışmaları sırasında kirletici ortama asidik özellikler 0.1 M HCl çözeltisi, bazik özellikler ise 0.1 M NaOH çözeltisi kullanılarak kazandırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda *m*-NP için uygun olan dalga boyunda UV-vis spektroskopisinden elde edilen absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri yardımıyla herhangi bir kalma süresinde sıvı fazdaki *m*-NP'ün derişim değeri hesaplanmıştır. Elde edilen

veriler kullanılarak  $\beta$ -CD bazlı yapılar üzerine yüklenen *m*-NP derişimi Denklem (3.1) ile hesaplanmıştır. Belli kalma sürelerinde (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90, 120 min ve 24 h) alınan ölçümler sonucunda her bir adsorpsiyon parametresi için t-C(t) ve t-q(t) grafikleri oluşturulmuştur. Yine her bir parametre için 10 min, 1h, 2 h ve 24 h süreçlerinde % Adsorpsiyon verimleri ise Denklem (3.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q(t) = \frac{C_0 - C(t)}{m} \times V \quad (3.1)$$

Burada;

$C_0$  : Başlangıç *m*-NP derişimi (ppm ya da mg/L)

$C(t)$  : Herhangi bir t anında çözeltideki *m*-NP derişimi (ppm ya da mg/L)

$m$  :  $\beta$ -CD-NMPS kütlesi (g)

$q(t)$  : Herhangi bir t anında birim  $\beta$ -CD-NMPS kütlesi başına adsorplanmış *m*-NP miktarı (mg/g)

$V$  : *m*-NP çözeltisi hacmi (mL)

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

Burada;

$C_0$  : Başlangıç *m*-NP derişimi (ppm ya da mg/L)

$C(t)$  : Herhangi bir t anında çözeltideki *m*-NP derişimi (ppm ya da mg/L)

### 3.4 Adsorbanların Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu

*m*-NP ile doygun  $\beta$ -CD-NMPS'lere SCF (SCCO<sub>2</sub> veya SCCCO<sub>2</sub>+etanol) ile desorpsiyon süreci, Şekil 3.3'de gösterilen akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç ve yardımcı çözücü besleme kontrollü süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde (ISCO Marka SFX 220 model, ABD) incelenmiştir. 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç kolonu içine yaklaşık 0.60 g *m*-NP ile doygun adsorbanlar yerleştirilmiştir.



**Şekil 3.3** Süperkritik akışkan rejenerasyon sistemi.

Yüksek basınç kolonun giriş ve çıkış konumlarında, ortalama 2  $\mu\text{m}$  gözenekliliğe sahip yüksek basınç dayanıklı sinterlenmiş cam+alüminyumdan imal edilmiş filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO<sub>2</sub> tüpünden alınan CO<sub>2</sub> yüksek basınç şırınga pompa (ISCO, 100 DX Model, ABD.) yardımıyla yüksek basınç kolonun yerleştirildiği üniteye (ISCO, SFX 220 Model, ABD) beslenmiştir. Sıvı CO<sub>2</sub> tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO<sub>2</sub> laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genleşmeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 4°C'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Bu akışkanın sıcaklık kontrolünü ve pompa başlıklarına taşınmasını sağlamak için bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, ThermoElectron Co., ABD) kullanılmıştır. Rejenerasyon prosesinde, istenilen işletme basıncında beslenen CO<sub>2</sub> yüksek basınç kolonunun bulunduğu ünite içinde bulunan elektrikli ısı değiştiriciden geçirilerek CO<sub>2</sub>'nin istenilen işletme sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. SCF'in desorplandığı *m*-NP, sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir mikro vanadan (restrictor) geçerek örnek içinde etanol bulunan ürün toplama kabında toplanmıştır. Mikro vananın sıcaklığı basınçlı akışkanın akış hızına bağlı olarak 70°C'de tutulmuştur. Yardımcı çözücü olarak etanol derişim etkisinin incelendiği deneylerde ise ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (% v/v) oranda süperkritik CO<sub>2</sub>+etanol karışımı yüksek basınç kolonuna beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir.

$\beta$ -CD-NMPS üzerine adsorplanmış *m*-NP'ün SCF ile geri kazanım süreci aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Süperkritik CO <sub>2</sub> akış hızı	: 2±0.2 mL/min
İşletme basıncı	: 200 ve 300 bar
İşletme sıcaklığı	: 40 ve 60 °C
Yardımcı çözücü	: Etanol
Yardımcı çözücü derişimi	: %5 ve 10 (v/v)

### 3.5 UV-vis Spektrofotometre Analizi

Adsorpsiyon sürecinde çözelti ortamında *m*-NP derişiminin hesaplanabilmesi amacıyla kalibrasyon doğrusunun hazırlanabilmesi için öncelikle 1-60 ppm derişim aralığında 100 mL hacimli 9 farklı *m*-NP çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin öncelikle Şekil 3.4'de gösterilen Uv-vis spektrofotometre (1800 Model, Shimadzu Inc., Japonya) cihazında 200–800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması gerçekleştirilmiştir. Spektrum bulgularından yola çıkılarak *m*-NP için maksimum absorbanın gözleendiği dalga boyunda *m*-NP derişimine karşı absorban değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 Uv-vis spektrofotometre cihazı.



### 3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

Adsorban üretiminde kullanılan  $\beta$ -CD, EPI bazlı  $\beta$ -CD adsorban yapısı, adsorpsiyon sonrası ve desorpsiyon sonrası  $\beta$ -CD-NMPS'lerin kimyasal yapısındaki değişimler Şekil 3.5'de gösterilen Perkin Elmer Spektrum 100 Model FTIR cihazında (Perkin Elmer Inc., ABD) analizlenmiştir. Analizler  $4000-580\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında,  $4\text{ cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte ve 4 tarama sayısı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde cihaza özgü ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Yansıma) ünitesi kullanılmıştır.



Şekil 3.5 FTIR–ATR spektroskopisi cihazı

### 3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

$\beta$ -CD-NMPS yüzey morfolojileri Şekil 3.6'da gösterilen ve Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan MIRA-3 model Taramalı Elektron Mikroskobunda (Tescan Orsay Holding A.S., Çekoslovakya) analizlenmiştir. Görüntüleme işlemi öncesi  $\beta$ -CD-NMPS yüzeyleri Au ile kaplanmıştır.



Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobu.

### 3.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

*m*-NP,  $\beta$ -CD, üretilen  $\beta$ -CD-NMPS'ler, *m*-NP ile yüklü ve hem etanol hem de süperkritik akışkan ile rejenere edilmiş  $\beta$ -CD-NMPS'lerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Şekil 3.7'de gösterilen Hitachi DSC 7020 cihazında (RT Instruments Ltd., ABD) analizlenmiştir. Analizler sistem içerisinde %99.995 saflıkta 20 mL/min akış hızında azot gazı geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Analizler için 8 mg örnek tartılıp alüminyum kaplara (pan) konulmuş ve kaplar hermetik olarak kapatılmıştır. Hermetik olarak kapatılmış boş alüminyum kap referans olarak kullanılmıştır. Sıcaklık gradyeni 20 °C'dan 400 °C'a kadar 10 °C/min artış ile gerçekleştirilmiştir



Şekil 3.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı.

### 3.9 $\beta$ -CD-NMPS'lerin Şişme Deneyleri

$\beta$ -CD-NMPS'lerin kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Şekil 3.9'da gösterilen Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. Deneylerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 150-500  $\mu$ m boyut dağılımına sahip  $\beta$ -CD-NMPS fraksiyonu kullanılmıştır. Belirtilen derişimde  $\beta$ -CD-NMPS'ler dinamik koşullarda 3 h süreyle 1000 rpm karıştırma/pompalama hızında işlem görmüştür.



Şekil 3.8 Mastersizer 3000 cihazı.

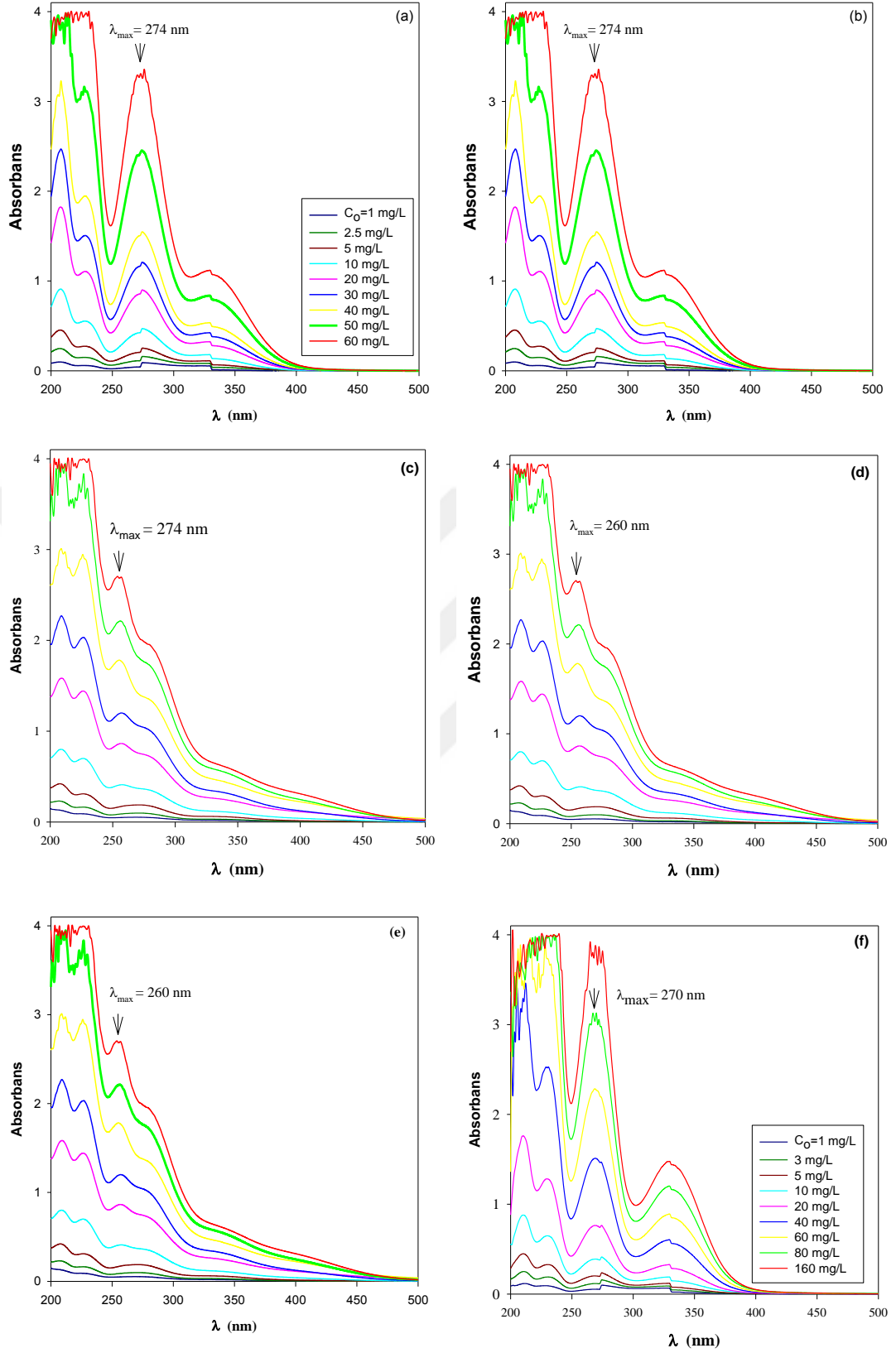
## 4. DENEYSEL BULGULAR

### 4.1 *m*-Nitrofenol için Kalibrasyon Doğrusu

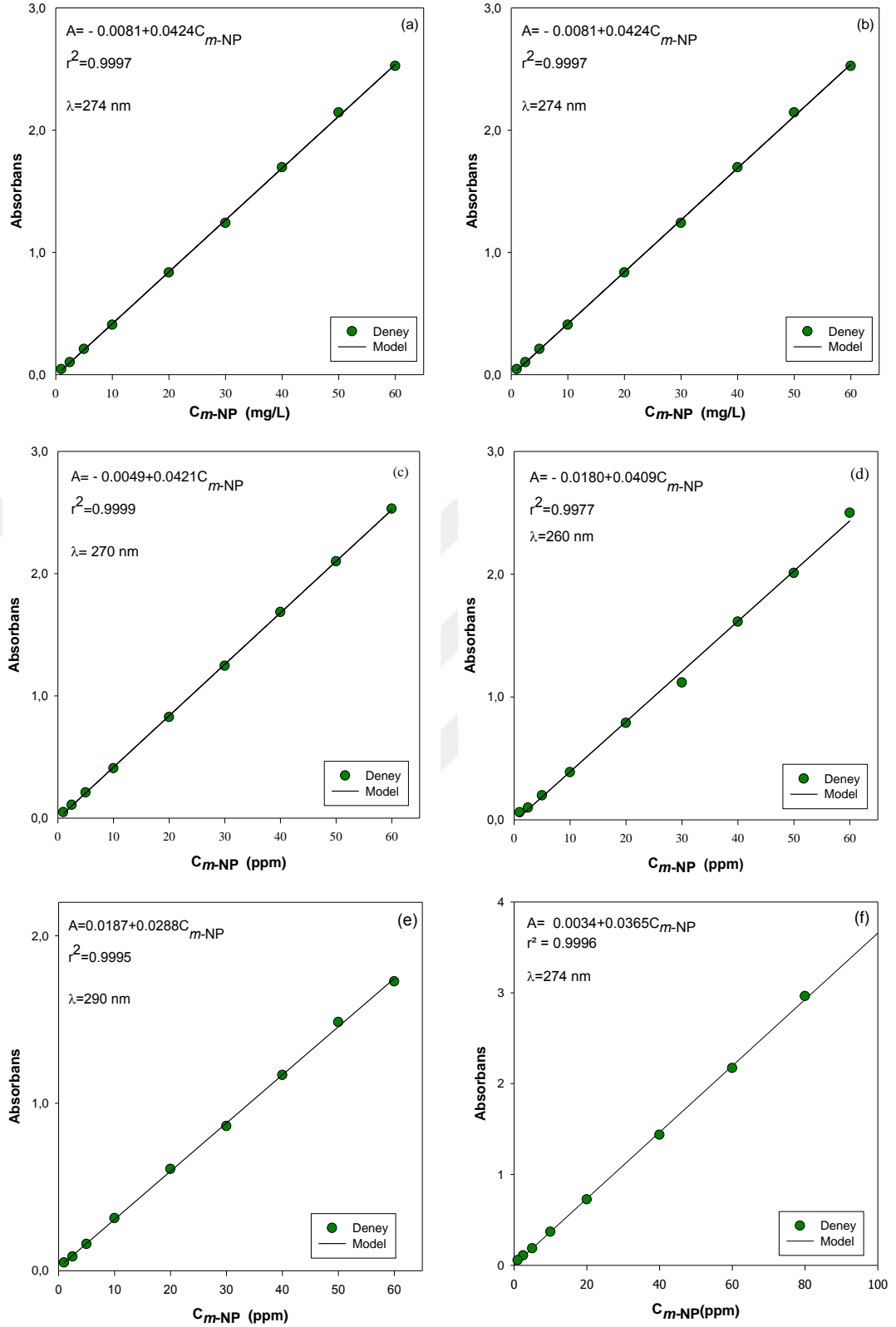
Farklı pH ortamlarında hazırlanan 1-60 mg/L derişimlerdeki *m*-NP çözeltilerin UV-vis spektrofotometre cihazında 200-800 nm dalga boyundaki spektrum taramaları Şekil 4.1a-e'de gösterilmiştir. Elde edilen spektrum verilerinden yola çıkılarak *m*-NP için en uygun dalga boyu her bir pH koşulu için saptanmıştır. Asidik bölgede pH=3.5-5.5 aralığındaki spektrum taramaları hemen hemen aynı olduğu için  $\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'ün adsorpsiyon sürecinde ayırma performansına ortam pH etkisinin incelenmesinde Şekil 4.1a'da verilen spektrumdan elde edilen kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır. Belirtilen pH koşullarında hazırlanan 1-60 mg/L derişim aralığındaki *m*-NP spektrumlarının maksimum dalga boylarında okunan absorbans değerleri Şekil 4.2a-e'de gösterilmiştir.

*m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan ile rejenerasyon sürecinde adsorbandan uzaklaştırılan *m*-NP'ler 5 mL organik çözücü etanol ortamında toplanmıştır. Desorpsiyon kinetiğinin belirlenebilmesi için 1-160 mg/L derişimlerdeki *m*-NP çözeltilerin UV-vis spektrofotometre cihazında 200-500 nm dalga boyundaki spektrum taramaları Şekil 4.1f'de gösterilmiştir. *m*-NP spektrumlarının maksimum dalga boylarında okunan absorbans değerleri Şekil 4.2f'de gösterilmiştir.

*m*-NP derişimine karşı absorbans verileri SigmaPlot Version 10.0 (Systat Software Ltd., İngiltere) yazılım programı yardımıyla lineer regresyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Lineer regresyon işlemi sonunda eğim değerlerinden her bir pH ve etanol ortamı için *m*-NP'ün absorptivite değerleri saptanmıştır. İstatiksel bulgular tüm pH koşullarında 1-60 mg/L derişim aralığında ve etanol ortamında ise 1-80 mg/L derişim aralığında okunan *m*-NP absorbans değerlerinin teorik olarak Lambert-Beer kanunu ile uyum içinde olduğunu görülmektedir.



**Şekil 4.1** Farklı derişim ve ortamlarda hazırlanan *m*-NP'ün spektrumları:  
**a)** pH=3.5-5.5, **b)** pH=6.5, **c)** pH=7.5, **d)** pH=8.5, **e)** pH=9.5 ve **f)** Etanol.



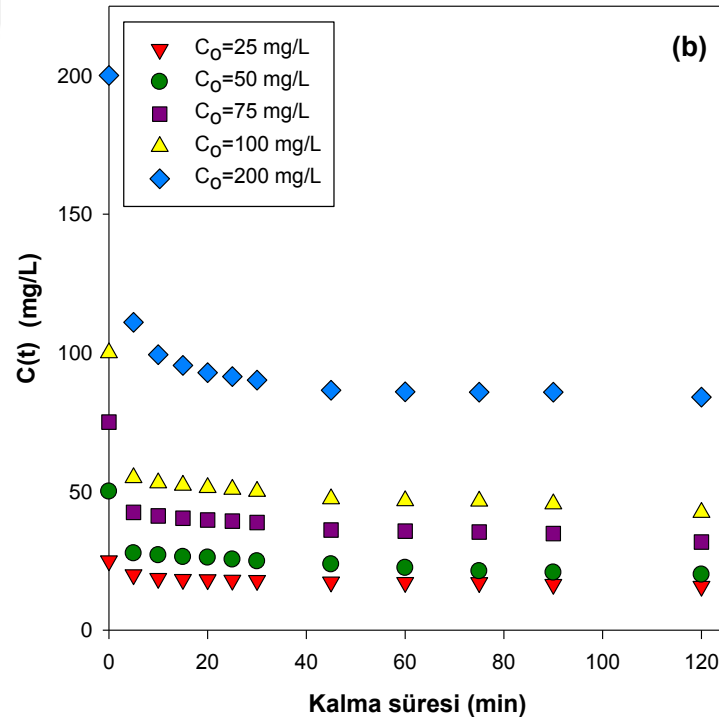
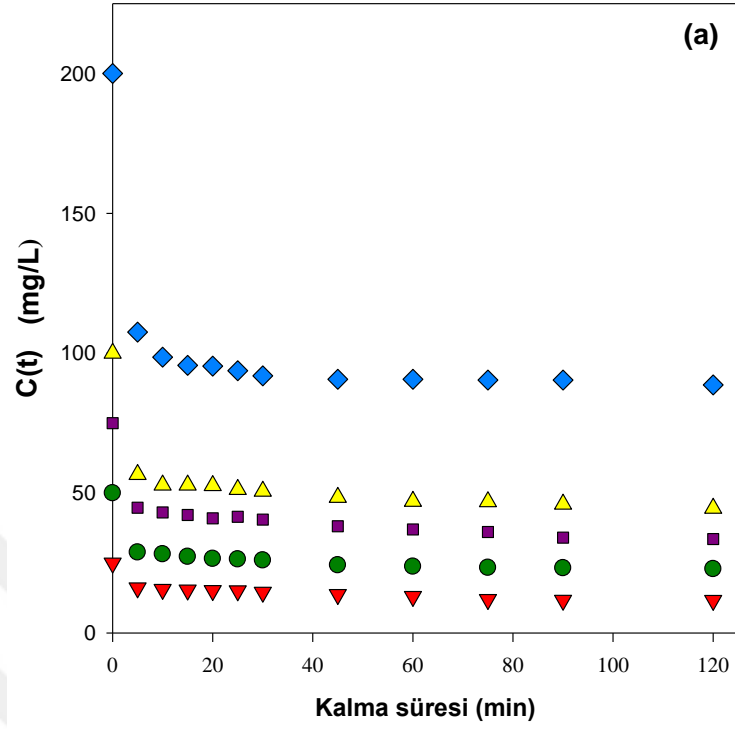
**Şekil 4.2** Farklı derişim ve ortamlarda hazırlanan *m*-NP için kalibrasyon doğruları: a) pH=3.5-5.5, b) pH=6.5, c) pH=7.5, d) pH=8.5, e) pH=9.5 ve f) Etanol.

## 4.2 *m*-Nitrofenol'ün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyonu

### 4.2.1 Başlangıç *m*-Nitrofenol Derişimi Etkisi

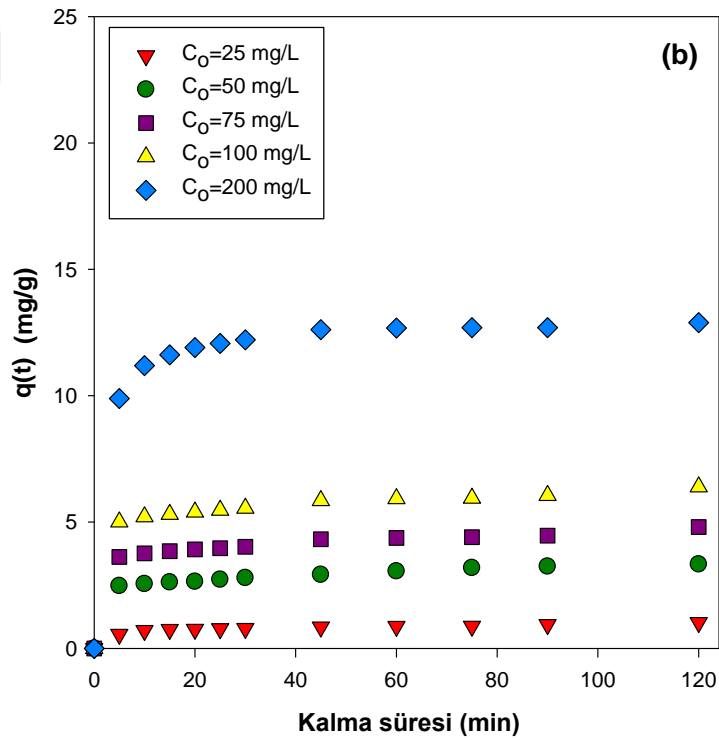
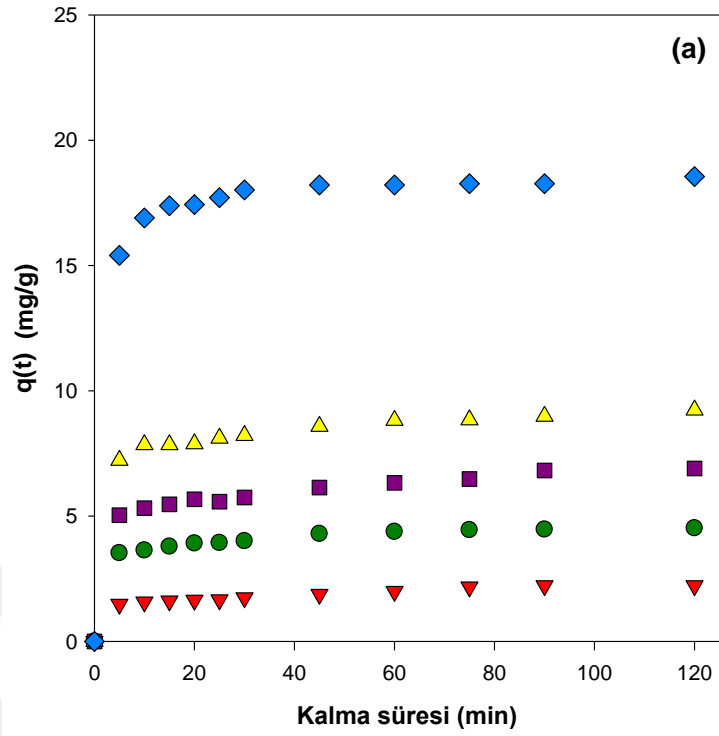
$\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'ün adsorpsiyon sürecinde başlangıç *m*-NP derişim etkisi  $C_o=25-200$  mg/L aralığında ve ayrıca  $m=0.30$  g ile  $m=0.45$  g olmak üzere iki farklı adsorban miktarında incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, *m*-NP çözeltisinin hacmi  $V=50$  mL olup  $D_p=150-500$   $\mu$ m partikül boyut aralığına sahip  $\beta$ -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Organik çözelti ortamının başlangıç hidrojen iyonlarının aktivitesi yaklaşık  $pH=5.5$  olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri;  $N=200$  rpm karıştırma hızı ve  $T=25$  °C izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir. *m*-NP'ün farklı başlangıç derişimlerinde gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıvı faz ortamında organik kirletici derişiminin kalma süresi ile değişimleri;  $m=0.30$  g için Şekil 4.3a ve  $m=0.45$  g için Şekil 4.3b'de gösterilmiştir.

Farklı başlangıç derişimlerindeki *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde; sıvı fazdaki organik kirletici derişimi kalma süresinin ilk 10 min'e kadar hızlı bir şekilde  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyonunu gerçekleştirmekte ve daha sonra gözenek içi kütle aktarım dirençleri etkisi ile adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Bu sürecin ardından sıvı ve katı faz arasında *m*-NP'ün dengeye geldiği görülmektedir. Kalibrasyon eğrisi yardımıyla herhangi bir  $t$  anında ölçülen absorbans verilerinden yola çıkılarak hesaplanan organik kirletici derişimi  $C(t)$ 'lerin Denklem (3.1) de yerine konulmasıyla hesaplanan herhangi bir  $t$  anında katı fazdaki *m*-NP derişimi  $q(t)$  değerlerinin kalma süresi ile değişimleri de  $m=0.30$  g için Şekil 4.4a ve  $m=0.45$  için Şekil 4.4b'de gösterilmiştir. Sıvı faz başlangıç organik kirletici *m*-NP derişimine bağlı olarak katı faza adsorplanan *m*-NP'ün derişimi kalma süresine bağlı olarak artmaktadır. Başka bir ifadeyle, sıvı fazda yer alan *m*-NP'ün başlangıç derişiminin artmasıyla katı faza adsorplanan *m*-NP'ün de adsorpsiyon kapasite özelliği artmaktadır. Başlangıç *m*-NP derişimi ve adsorban miktarına bağlı olarak  $\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'ün adsorpsiyonunda kalma süresi ile ilk 10-40 min aralığında artmakta ve dengeye gelmektedir. Adsorban miktarı ve başlangıç *m*-NP derişimine bağlı olarak adsorban kütlesi başına adsorplanan *m*-NP derişimi  $q(t)$ , düşük adsorban kullanımında daha yüksek olmakta ve başlangıç *m*-NP derişiminin artmasıyla da  $q(t)$  daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

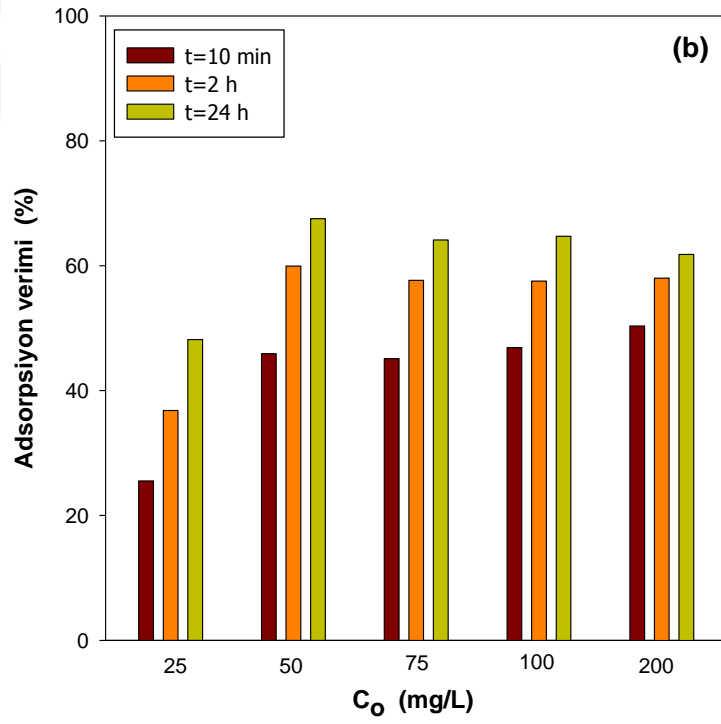
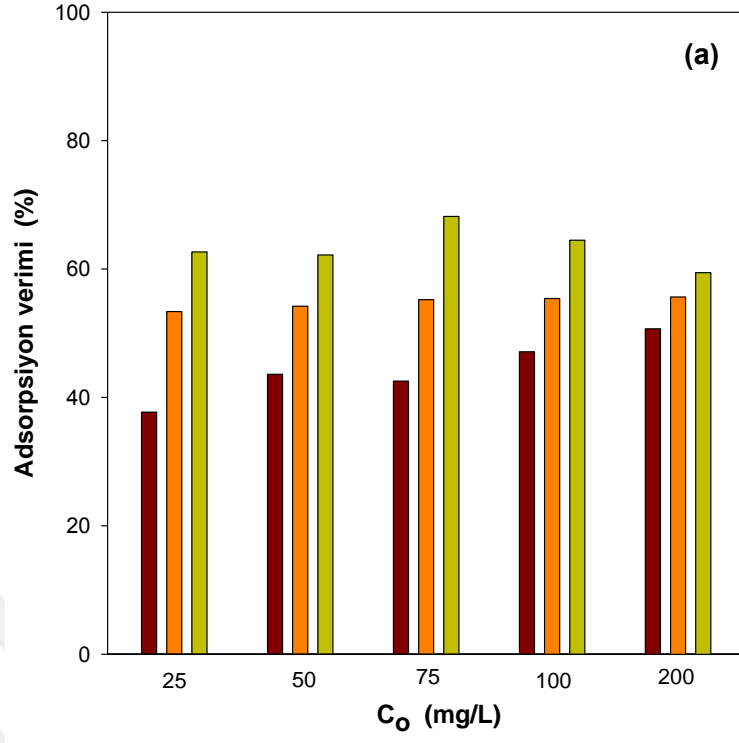


**Şekil 4.3** Başlangıç *m*-NP derişimine bağlı olarak sıvı faz *m*-NP derişiminin kalma süresiyle değişimi: **a)** *m*=0.30 g, **b)** *m*=0.45 g, (*V*=50 mL, *D<sub>p</sub>*=150-500 µm, *N*=200 rpm ve *T*=25 °C).





**Şekil 4.4** Başlangıç  $m$ -NP derişimine bağı olarak katı faz  $m$ -NP derişiminin kalma süresiyle değışimi: **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25$   $^{\circ}$ C).



**Şekil 4.5** Başlangıç *m*-NP derişimi ve kalma süresine bağı olarak *m*-NP adsorpsiyon verimlerinin değişimi: **a)**  $m=0.30$  g ve **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25$   $^\circ$ C).

Denklem (3.2)'den yararlanarak kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin başlangıç *m*-NP derişimine bağlı olarak değişimleri; *m*=0.30 g için Şekil 4.5a ve *m*=0.45 g için Şekil 4.5b'de gösterilmiştir. Ayırma sürecinde *m*=0.30 g  $\beta$ -CD-NMPS kullanıldığında başlangıç *m*-NP'in 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %37.71, %43.61, %42.55, %42.55, %47.11 ve %50.70 olarak saptanmıştır. İlerleyen adsorpsiyon sürecinin 2 h kalma süresi sonunda ise ulaşılan adsorpsiyon verimleri başlangıç *m*-NP'in 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla sırasıyla; %53.38, %54.20, %55.23, %55.41 ve %55.65 olarak saptanmıştır. *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci 24 h'a kadar sürdürülmüştür. Kalma sürenin 12 kat artırılması ile başlangıç *m*-NP derişimine bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık %7-18 aralığında bir artış sağlanmıştır. 24 h kalma süresi sonunda başlangıç *m*-NP'in 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %62.65, %62.18, %62.55, %64.49 ve %59.42'dir.

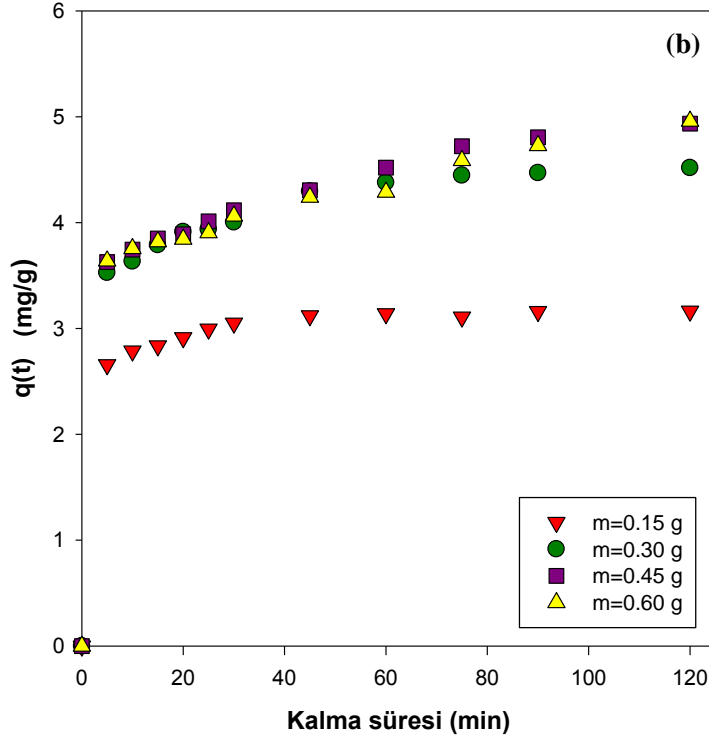
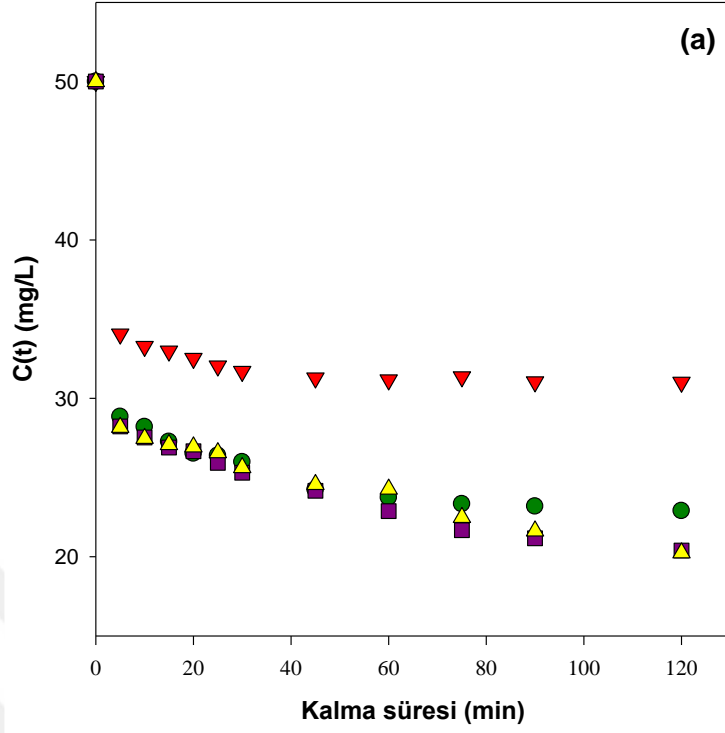
Ayırma sürecinde *m*=0.45 g  $\beta$ -CD-NMPS kullanıldığında ise başlangıç *m*-NP derişiminin 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %25.54, %45.91, %45.13, %46.89 ve %50.35 olarak saptanmıştır. İlerleyen adsorpsiyon sürecinin 2 h kalma süresi sonunda ise ulaşılan adsorpsiyon verimleri başlangıç *m*-NP'in 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla sırasıyla; %36.81, %59.94, %57.67, %57.54 ve %58.00 olarak saptanmıştır. *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci 24 h'a kadar sürdürülmüştür. Kalma sürenin 12 kat artırılması ile başlangıç *m*-NP derişimine bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık %7-31 aralığında bir artış sağlanmıştır. 24 h kalma süresi sonunda başlangıç *m*-NP'ün 25 mg/L'den 200 mg/L'ye artmasıyla % adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %48.17, %67.54, %64.13, %64.72 ve %61.81'dir.

Elde edilen deneysel bulgular doğrultusunda; *m*=0.30 g  $\beta$ -CD-NMPS için en yüksek adsorpsiyon verimi  $C_o=75$  mg/L koşullarında %64.49 olarak saptanmış olmasına karşın *m*=0.45 g  $\beta$ -CD-NMPS için en yüksek adsorpsiyon verimi  $C_o=50$  mg/L koşullarında %64.72 olarak saptanmıştır. İncelenen düşük adsorban miktarında ulaşılan  $\beta$ -CD-NMPS fazındaki *m*-NP derişimi, yüksek adsorban miktarına kıyasla yaklaşık 1.5 kat daha yüksektir.

#### 4.2.2 $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Sünger Miktarı Etkisi

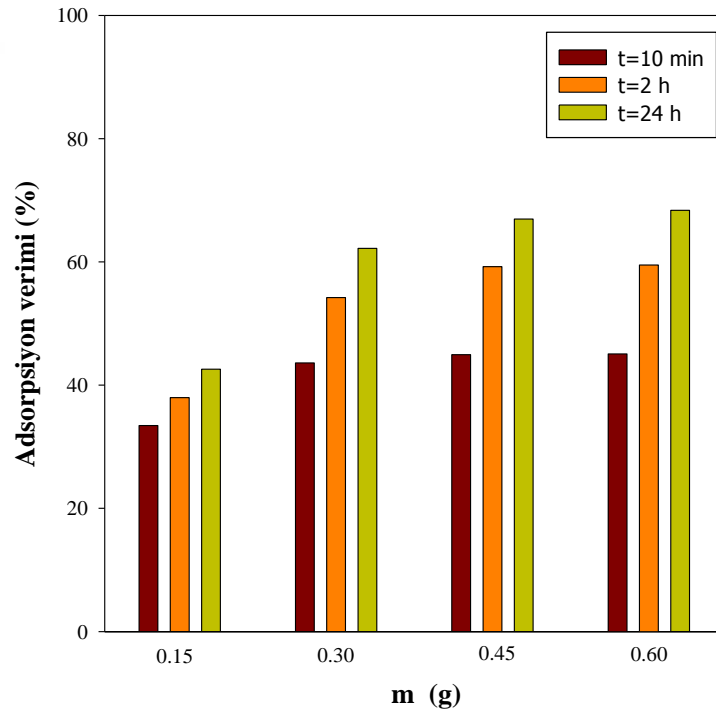
$\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'ün adsorpsiyon sürecinden en uygun başlangıç *m*-NP derişimi  $C_o=50$  mg/L olarak karar verilmiştir. En yüksek % adsorpsiyon veriminin ulaşıldığı bu koşulda ayırma sürecinde  $\beta$ -CD-NMPS miktarının etkisi  $m=0.15-0.60$  g aralığında 4 farklı koşulda araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, *m*-NP çözeltisinin hacmi  $V=50$  mL olup  $D_p=150-500$   $\mu$ m partikül boyut aralığına sahip  $\beta$ -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Organik çözelti ortamının başlangıç pH değeri 5.5'de tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri  $N=200$  rpm karıştırma hızı ve  $T=25^\circ\text{C}$  izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir. Farklı adsorban miktarlarında gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıvı faz ortamındaki organik kirletici *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimleri Şekil 4.6a'da ve katı fazdaki kirletici miktarının kalma süresi ile değişimi ise Şekil 4.6b'de gösterilmiştir.

İncelenen her bir  $\beta$ -CD-NMPS miktarında sıvı fazdaki *m*-NP derişiminin kalma süresi ile azaldığı görülmektedir. En düşük adsorban miktarında ( $m=0.15$  g) sıvı fazdaki organik kirletici derişimi 30 min'de dengeye gelmesine karşın  $m>0.30$  g koşullarında ise sıvı fazdaki *m*-NP'ün derişiminin 90 min kalma süresi sonunda dengeye geldiği görülmektedir. 0.30 g ve üzerindeki koşullarda ilk 40 dakikadaki ayırma sürecinde ayırma hızında belirgin bir değişim görülmemesine karşın 60 min ve üzerindeki koşullarda özellikle  $m=0.45$  g ve  $m=0.60$  g adsorban miktarı ile gerçekleştirilen ayırma işleminin yer aldığı deneylerde kinetik profiller üst üste çakıştığından  $m>0.45$ g üzerindeki  $\beta$ -CD-NMPS miktarı etkisinin ayırma performansına önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu bağlamda,  $\beta$ -CD-NMPS miktarına bağlı olarak katı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimleri incelendiğinde  $m>0.45$  g üzerindeki koşullarda  $\beta$ -CD-NMPS miktarının ayırma performansına belirgin bir katkısı olmayacaktır.



**Şekil 4.6**  $\beta$ -CD bazlı nano/mikro-gözenekli sünger miktarına bağlı olarak;  
**a)** Sıvı fazdaki  $m$ -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi, ve  
**b)** Katı fazdaki  $m$ -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi  
( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25$   $^{\circ}$ C).

Denklem (3.2)'den yararlanarak; kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin  $\beta$ -CD-NMPS miktarına bağlı olarak değişimleri; Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde yer alan adsorban miktarının  $m=0.15$  g'dan  $m=60$  g'a artmasıyla, adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min sonunda sırasıyla; %33.45, %43.61, %44.94 ve %45.06 olarak saptanmıştır. İlerleyen adsorpsiyon sürecinin 2 h kalma süresi sonunda ise ulaşılan adsorpsiyon verimleri başlangıç adsorban miktarının  $m=0.15$  g'dan  $m=0.60$  g'a artmasıyla sırasıyla; %37.96, %54.21, %59.22 ve %59.50 olarak saptanmıştır.  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci 24 h'a kadar sürdürülmüştür. Kalma süresinin 12 kat artırılması ile adsorban miktarına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık %12-15 aralığında bir artış sağlanmıştır. 24 h kalma süresi sonunda ise adsorban miktarının  $m=0.15$  g'dan  $m=0.60$  g'a artmasıyla % adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %42.585, %62.18, %66.95 ve %69.38 olarak belirlenmiştir.  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde incelenen her bir kalma süresi sonunda ulaşılan adsorpsiyon verimlerinin kullanılan adsorban miktarının artmasıyla arttığı ve  $m \geq 0.30$  g koşullarında adsorpsiyon veriminde belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir.

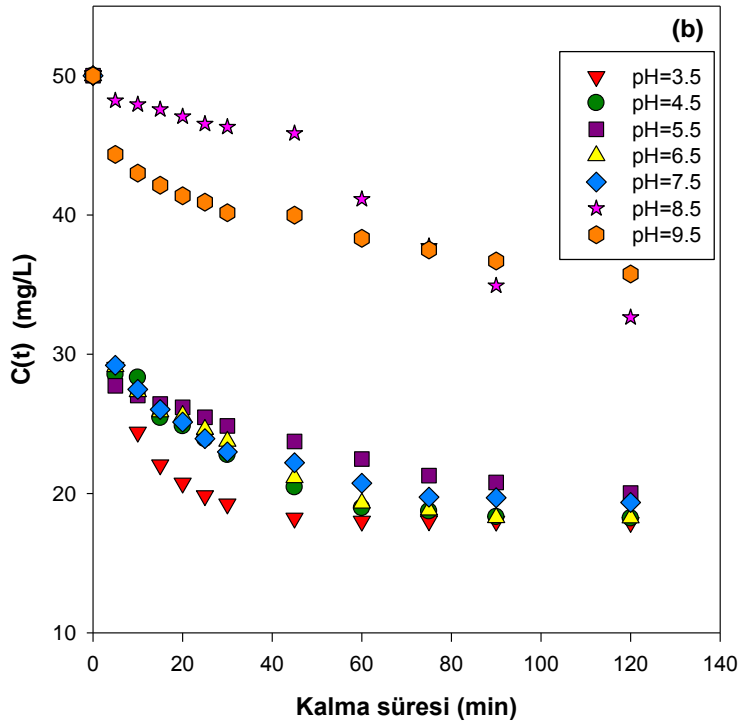
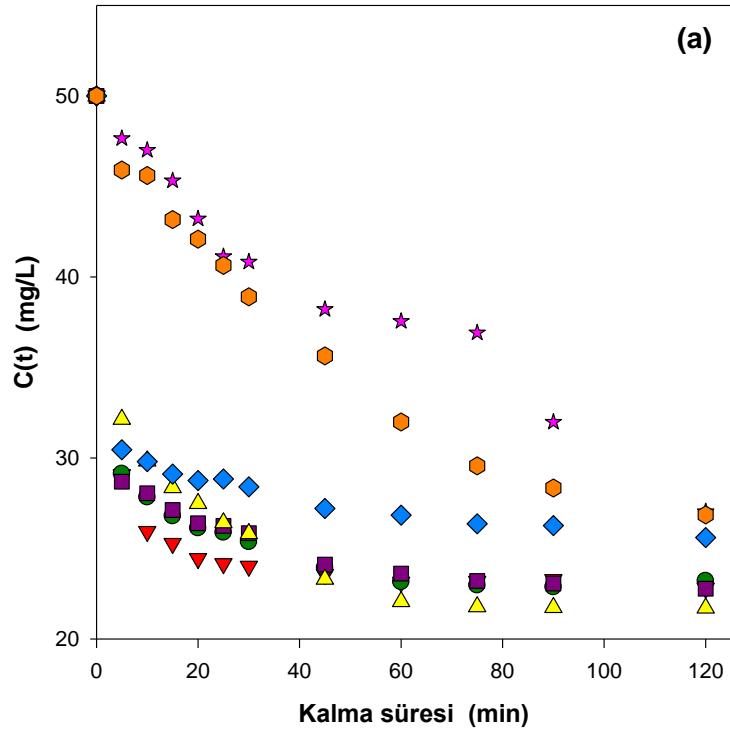


**Şekil 4.7** Başlangıç adsorban miktarı ve kalma süresine bağlı olarak  $m$ -NP adsorpsiyon verimlerinin değişimi: ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25$   $^{\circ}$ C).

### 4.2.3 pH Etkisi

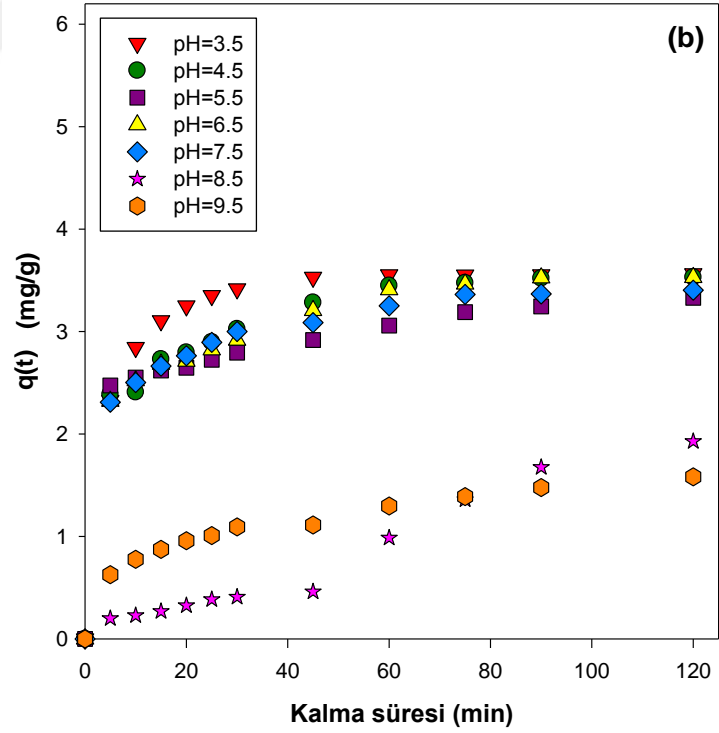
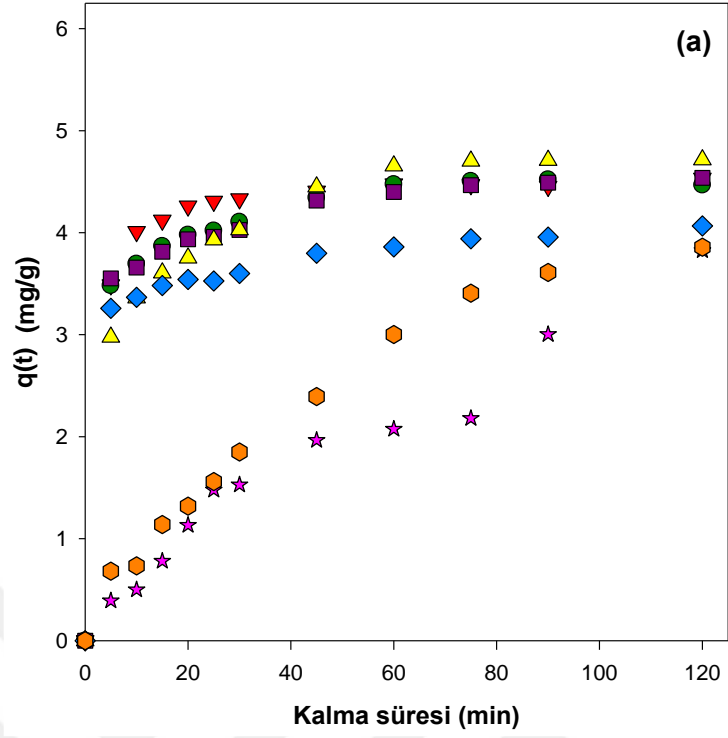
*m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde ayırma sürecine etki eden parametrelerden biri olan çözelti ortamındaki hidrojen iyonu aktivitesinin etkisi pH=3.5-9.5 aralığında araştırılmıştır. Deneylede farklı hidrojen iyonu aktivitesine sahip ve başlangıç *m*-NP derişimi  $C_o=50$  mg/L olan  $V=50$  mL hacimli çözelti ortamları kullanılmıştır. Karıştırma hızı  $N=200$  rpm ve ortam sıcaklığı  $T=25$  °C olacak şekilde işletme koşulları sabit tutulmuştur. Deneylede  $\beta$ -CD-NMPS miktarının hem  $m=0.30$  g hem de  $m=0.45$  g olduğu koşullarında gerçekleştirilmiş olup çalışmada  $\beta$ -CD-NMP partiküllerinin boyut aralığı  $D_p=150-500$   $\mu$ m olan adsorbanlar kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıvı faz ortamında organik kirletici *m*-NP'ün derişiminin kalma süresi ile değişimleri  $m=0.30$  ve  $m=0.45$  g adsorban miktarı için sırasıyla Şekil 4.8a ve 4.8b'de gösterilmiştir.

İncelenen tüm pH koşullarında ve  $\beta$ -CD-NMPS miktarlarında çözelti ortamından *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde kalma süresi ile sıvı faz *m*-NP'ün derişiminin azaldığı görülmektedir. Ancak bu değişimler incelenen pH=3.5-5.5 aralığındaki daha hızlı bir şekilde olmasına karşın pH>7.5 koşullarında daha yavaş gerçekleşmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı faz *m*-NP derişiminin dengeye gelme süreçleri pH>7.5 koşulları için 120 min'da daha fazla bir kalma süreci gerektirmektedir. Bu değişimlere paralel olarak, Şekil 4.9'da de görüldüğü gibi pH koşullarının pH=8.5 ve pH=9.5 olduğu bazik koşullarda katı fazdaki *m*-NP'ün derişimlerinin daha az olmasına yol açmıştır. Ancak beklendiği gibi incelenen tüm pH koşullarında ve  $\beta$ -CD-NMPS miktarlarında çözelti ortamından *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde kalma süresi ile katı faz *m*-NP'ün derişimleri artmaktadır.



**Şekil 4.8** Ortam pH koşullarına bağlı olarak sıvı fazda *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_0=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu\text{m}$ ,  $N=200$  rpm ve  $T=25^\circ\text{C}$ ).



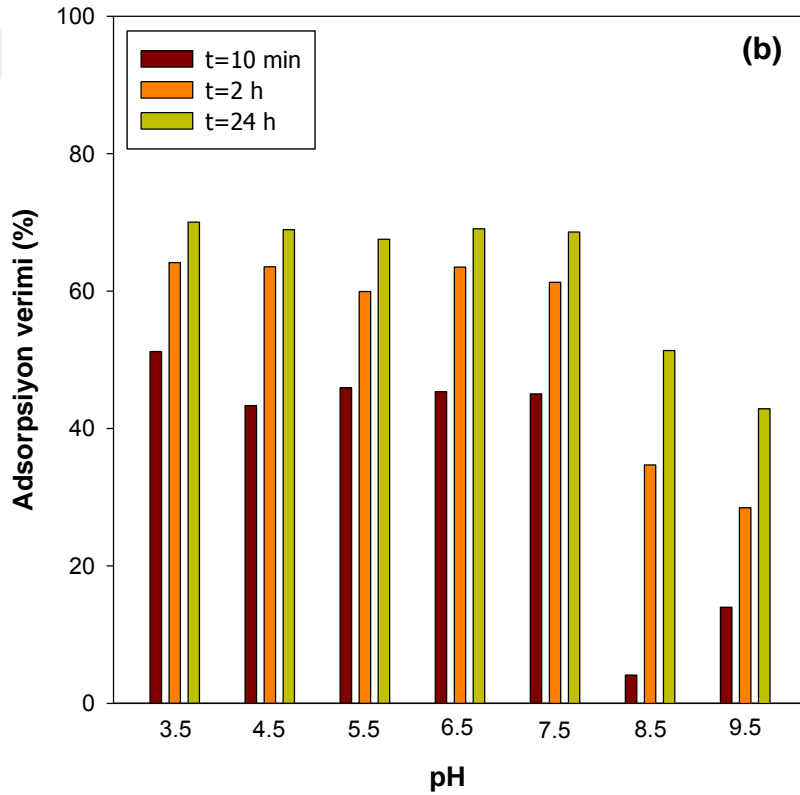
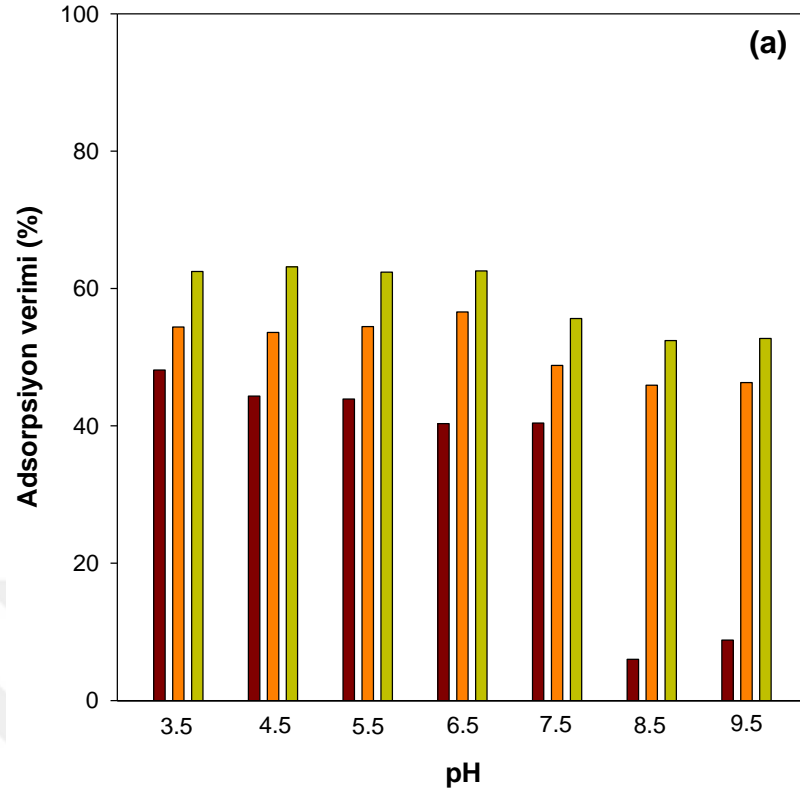


**Şekil 4.9** Ortam pH koşullarına bağlı olarak katı fazda *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25^\circ\text{C}$ ).

Denklem (3.2)'den yararlanarak; kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin *m*-NP çözelti ortamının pH koşullarına bağlı olarak değişimleri *m*=0.30 g ve *m*=0.45 g için sırasıyla; Şekil 4.10a ve Şekil 4.10b'de gösterilmiştir. *m*=0.30 g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde; pH=3.5-7.5 aralığında ulaşılan adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min'da %40'ın üzerinde olmasına karşın pH=8.5 ve 9.5 gibi yüksek pH koşullarında adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %6.00 ve %8.80 olarak saptanmıştır. 2 h kalma süresi sonunda ise yaklaşık nötral koşullarda ve asidik bölgede adsorpsiyon verimleri %50'ye yakın bir performans göstermiştir. Buna karşın bazik koşullara adsorpsiyon verimi %45'in üzerine çıkamamıştır. Kalma süresinin 24 h gibi daha ileriki periyodunda ise incelenen tüm pH koşullarında %50'nin üzerinde adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Çizelge 4.1'de her bir pH koşulunda gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde kalma süresinin 10. min, 2. h ve 24. h'larında ulaşılan adsorpsiyon verimleri gösterilmiştir. *V*=50 mL ve *C*<sub>0</sub>=50 mg/L için çözelti ortamının pH değeri 5.5 olup daha yüksek asit şiddetine ulaşmak için 0.1 M HCl ile çözelti ortamının pH'ı ayarlanırken bazik ortam koşullarının hazırlanmasında ise 0.1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. *m*-NP çözeltinin doğal pH koşullarında 24 h kalma süresi sonunda %62.38 adsorpsiyon verimine ulaşılmış olup bu değer pH=4.5 koşullarında ulaşılan %63.14 adsorpsiyon verimine çok çok yakındır.

**Çizelge 4.1** Ortam pH koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi, ile değişimi  
(*V*=50 mL, *C*<sub>0</sub>=50 mg/L, *D*<sub>p</sub>=150-500  $\mu$ m, *N*=200 rpm ve *T*=25°C).

m	t	%Adsorpsiyon verimi						
		2.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
0.30 g	10 min	48.13	44.33	43.90	40.33	40.40	6.00	8.80
	2 h	54.40	53.59	54.45	56.57	48.80	45.92	46.30
	24 h	62.48	63.14	62.38	62.56	55.63	52.42	52.73
0.45 g	10 min	51.19	43.34	45.91	45.37	45.04	4.12	13.99
	2 h	64.15	63.54	59.94	63.50	61.28	34.71	28.47
	24 h	70.04	68.95	67.54	69.05	68.58	51.33	42.88



**Şekil 4.10** Ortam pH koşullarına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi; **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g ( $V=50$  mL,  $C_0=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25^\circ\text{C}$ ).

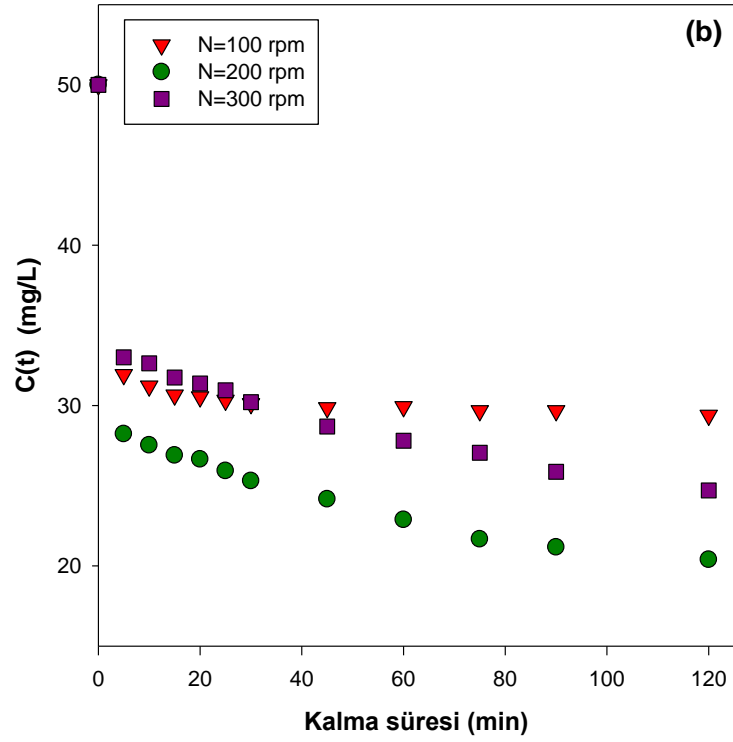
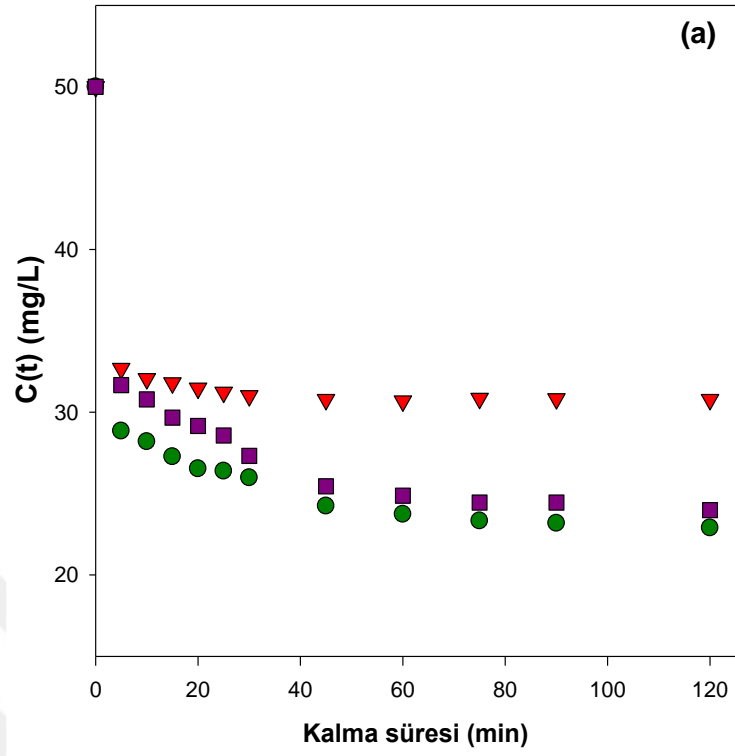
Aynı süreç,  $m=0.45$  g  $\beta$ -CD-NMPS'lerin yer aldığı koşullarda da tekrarlanmıştır (Şekil 4.10b). 10 min kalma süresi için  $pH>7.5$ 'deki bazik koşullarda adsorpsiyon verimleri yaklaşık olarak %10'un altında olmasına karşın  $pH\leq 7.5$  koşullarındaki hemen hemen nötral ve asidik koşullarda %45'in üzerinde adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.  $pH\leq 7.5$  koşullarında 2 h kalma süresi sonunda adsorpsiyon verimleri %60'ın üzerinde bir performans sergilemiştir. Ancak  $pH>7.5$  olan bazik bölgede ise adsorpsiyon verimleri %30 civarında bir performans sergilemiştir. Adsorpsiyon sürecinin 24 h kalma süresi sonundaki  $pH=3.5-7.5$  aralığında yaklaşık olarak %68-70 aralığında adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.  $pH=8.5$  ve  $pH=9.5$  koşullarında ise adsorpsiyon verimi daha az olup yaklaşık %52'dir. Genel olarak  $m$ -NP çözeltinin nötral pH koşullarının altında adsorpsiyon verimi daha yüksektir. Bunun sebebi, yüksek pH koşullarında adsorban yapısında var olan OH'ın adsorban yüzeyinden salınmasıdır. Bu durumun adsorpsiyon verimini azalttığı Xie vd. (2014) tarafından bildirilmiştir. Adsorban miktarlarına kıyasla adsorpsiyon verimi kıyaslanacak olursa eşit hacim ve pH değerlerine sahip ortamlarda  $m=0.45$  g adsorban kullanılan deney sonuçlarının  $m=0.3$  g kullanıldığı duruma göre adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple  $m=0.45$  g adsorban miktarında adsorpsiyon verimi daha yüksektir.

#### 4.2.4 Karıştırma Hızı Etkisi

Yığın ortamında konveksiyon etkisinin artırılması sıvı-katı ara yüzeyi yakınlarında oluşan film tabakasının kalınlığını azaltarak moleküler düzeydeki kütle aktarım kısıtlamalarını da azaltır. Sıvı ve katı heterojen adsorpsiyon ortamının orbital olarak karıştırma şiddetinin artırılmasıyla  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon performansına etkisi;  $m=0.3$  g ve  $m=0.45$  g adsorban miktarında olmak üzere  $N=100$ ,  $200$  ve  $300$  rpm olmak üzere 3 farklı karıştırma hızında incelenmiştir. Deneysel boyut dağılımı  $D_p=150-500$   $\mu m$  aralığında olan  $\beta$ -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri;  $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $T=25^\circ C$  ve  $pH=5.5$  koşullarında gerçekleştirilmiştir. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen ayırma sürecinde sıvı faz ortamında organik kirletici  $m$ -NP'ün  $N=200$  rpm koşullarında sıvı faz  $m$ -NP derişimi düşük ve yüksek karıştırma hızlarına göre daha hızlı bir şekilde azalmakta olup işlem sonunda en düşük sıvı faz  $m$ -NP'ün derişimine ulaşmaktadır. Şekil 4.11'deki deneysel veriler katı faz  $m$ -NP derişimine göre düzenlenirse Şekil 4.12 elde edilir. Karıştırma hızının  $N=100$  rpm'den  $N=200$  rpm'e arttığında  $\beta$ -CD-NMPS

kütlesi başına *m*-NP miktarı artmasına karşın karıştırma hızının N=200 rpm'den N=300 rpm'e artmasıyla  $\beta$ -CD-NMPS kütlesi başına *m*-NP miktarı azalmaktadır. N>200 rpm koşullarında çözelti ortamındaki karıştırma şiddeti sıvı-katı ara yüzeyinde *m*-NP'in denge ilişkisini olumsuz yönde etkilemektedir. m=0.45 g  $\beta$ -CD-NMPS'in yer aldığı adsorpsiyon süreçlerine kıyasla m=0.30 g  $\beta$ -CD-NMPS'in yer aldığı adsorpsiyon süreçlerinde daha yüksek katı fazdaki *m*-NP derişim değerlerine ulaşılmaktadır.

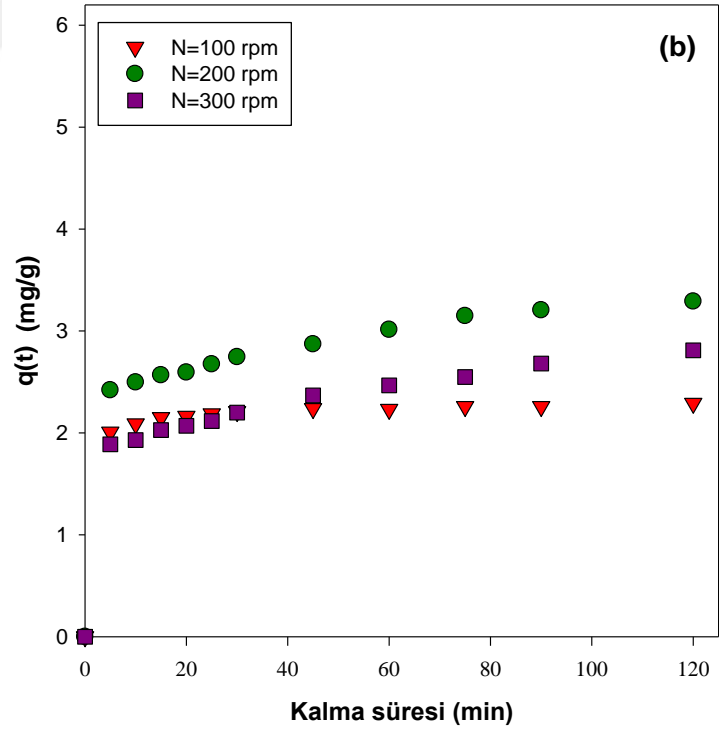
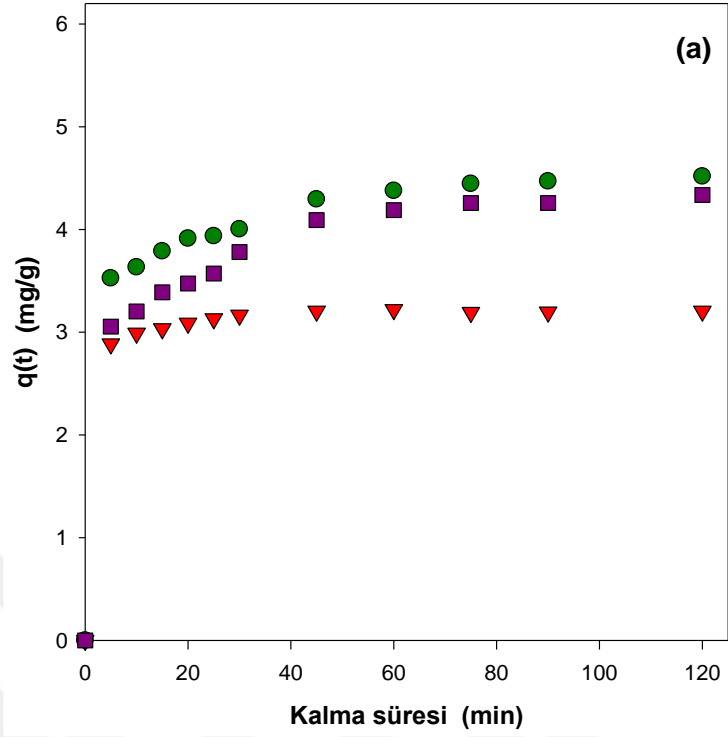
Denklem (3.2)'den yararlanarak; kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin karıştırma hızına bağılı olarak değişimleri; m=0.30 g ve m=0.45 g için sırasıyla; Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b'de gösterilmiştir. m=0.30 g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde; N=100-300 rpm aralığında ulaşılan adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min sonunda adsorpsiyon verimleri %36-44 arasında değişmiştir. Bu koşullarda %43.60 ile en yüksek adsorpsiyon verimine N=200 rpm koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde ulaşılmıştır. 2 h kalma süresi sonunda da karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon verimi önce artmakta sonra azalmaktadır. Bu koşullarda, %54.21 olarak saptanan en yüksek adsorpsiyon verimine de N=200 rpm koşullarında ulaşılmıştır. Kalma süresinin 24 h olduğu koşullarda ise karıştırma hızının adsorpsiyon verimine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. N=100-300 rpm koşullarında ulaşılan adsorpsiyon verimleri yaklaşık olarak %64'dür.



**Şekil 4.11** Karıştırma hızına bağlı olarak sıvı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi; **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $pH=5.5$  ve  $T=25^\circ$ C).

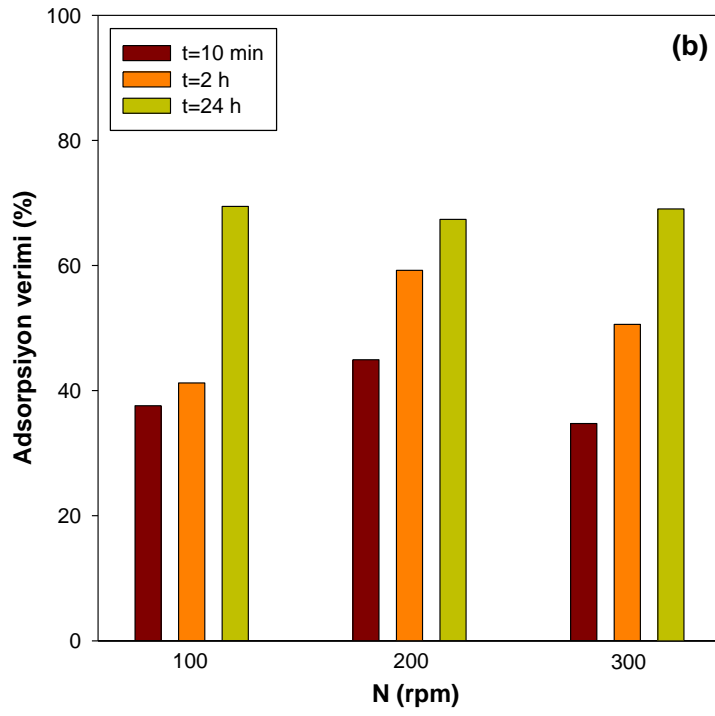
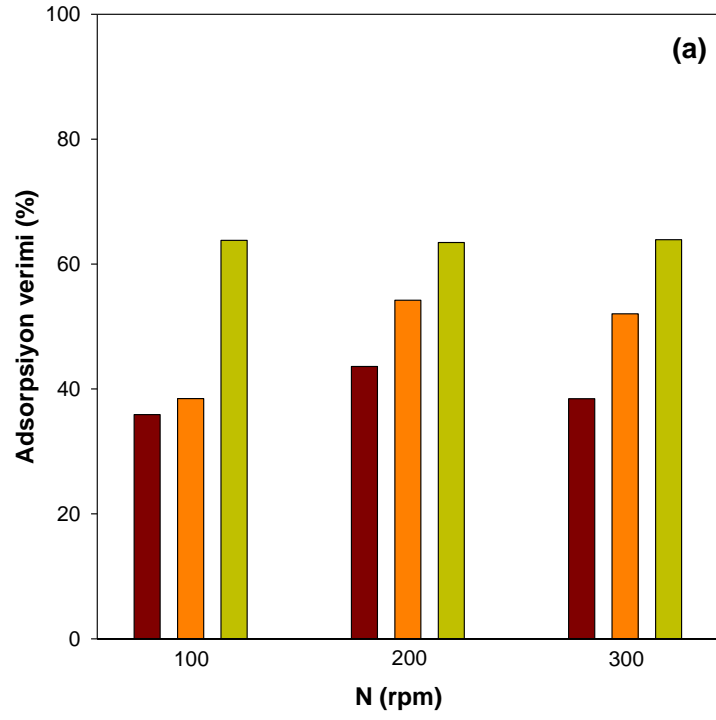
N=200 rpm koşullarında sıvı faz *m*-NP derişimi düşük ve yüksek karıştırma hızlarına göre daha hızlı bir şekilde azalmakta olup ayrıca işlem sonunda en düşük sıvı faz *m*-NP'ün derişimine ulaşmıştır. Şekil 4.11'deki deneysel veriler katı faz *m*-NP derişimine göre düzenlenirse Şekil 4.12 elde edilir. Karıştırma hızının N=100 rpm'den N=200 rpm'e arttığında  $\beta$ -CD-NMPS kütlesi başına *m*-NP miktarı artmasına karşın karıştırma hızının N=200 rpm'den N=300 rpm'e artmasıyla  $\beta$ -CD-NMPS kütlesi başına *m*-NP miktarı azalmaktadır. N>200 rpm koşullarında çözelti ortamındaki karıştırma şiddeti sıvı-katı ara yüzeyinde *m*-NP'in denge ilişkisini olumsuz yönde etkilemektedir. m=0.45 g  $\beta$ -CD-NMPS'in yer aldığı adsorpsiyon süreçlerine kıyasla m=0.30 g  $\beta$ -CD-NMPS'in yer aldığı adsorpsiyon süreçlerinde daha yüksek katı fazdaki *m*-NP derişim değerlerine ulaşılmaktadır.

Denklem (3.2)'den yararlanarak; kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin karıştırma hızına bağlı olarak değişimleri; m=0.30 g ve m=0.45 g için sırasıyla; Şekil 4.13a ve Şekil 4.13b'de gösterilmiştir. m=0.30 g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde; N=100-300 rpm aralığında ulaşılan adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min sonunda adsorpsiyon verimleri %36-44 arasında değişmiştir. Bu koşullarda %43.60 ile en yüksek adsorpsiyon verimine N=200 rpm koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde ulaşılmıştır. 2 h kalma süresi sonunda da karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon verimi önce artmakta sonra azalmaktadır. Bu koşullarda, %54.21 olarak saptanan en yüksek adsorpsiyon verimine de N=200 rpm koşullarında ulaşılmıştır. Kalma süresinin 24 h olduğu koşullarda ise karıştırma hızının adsorpsiyon verimine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. N=100-300 rpm koşullarında ulaşılan adsorpsiyon verimleri yaklaşık olarak %64'dür.



**Şekil 4.12** Karıştırma hızına bağlı olarak katı fazda *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: **a)** *m*=0.30 g, **b)** *m*=0.45 g, (*V*=50 mL, *C*<sub>0</sub>=50 mg/L, *D*<sub>p</sub>=150-500 µm, pH=5.5 ve *T*=25°C).





**Şekil 4.13** Karıştırma hızına bağlı olarak *m*-NP adsorpsiyon veriminin kalma süresi ile değişimi: **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_0=50$  mg/L,  $m=0.30$  g,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25$   $^{\circ}$ C).

$m=0.45$  g için  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde;  $N=100-300$  rpm aralığında ulaşılan adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min'de adsorpsiyon verimleri %35-45 arasında değişmektedir. Bu koşullarda %44.95 olarak saptanan en yüksek adsorpsiyon verimine  $N=200$  rpm koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde ulaşılmıştır. 2 h kalma süresi sonunda da karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon verimi önce artmakta sonra azalmaktadır. Bu koşullarda, %59.22 olarak saptanan en yüksek adsorpsiyon verimine de  $N=200$  rpm koşullarında elde edilmiştir. Kalma süresinin 24 h olduğu koşullarda ise karıştırma hızının adsorpsiyon verimine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.  $N=100-300$  rpm koşullarında ulaşılan adsorpsiyon verimleri yaklaşık olarak %67-69 aralığında değişmektedir. Adsorpsiyon verimi ve işletme maliyeti açısından ayırma süreci değerlendirildiğinde en uygun karıştırma hızı  $N=200$  rpm olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2** Karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  ppm,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $T=25^\circ\text{C}$ ).

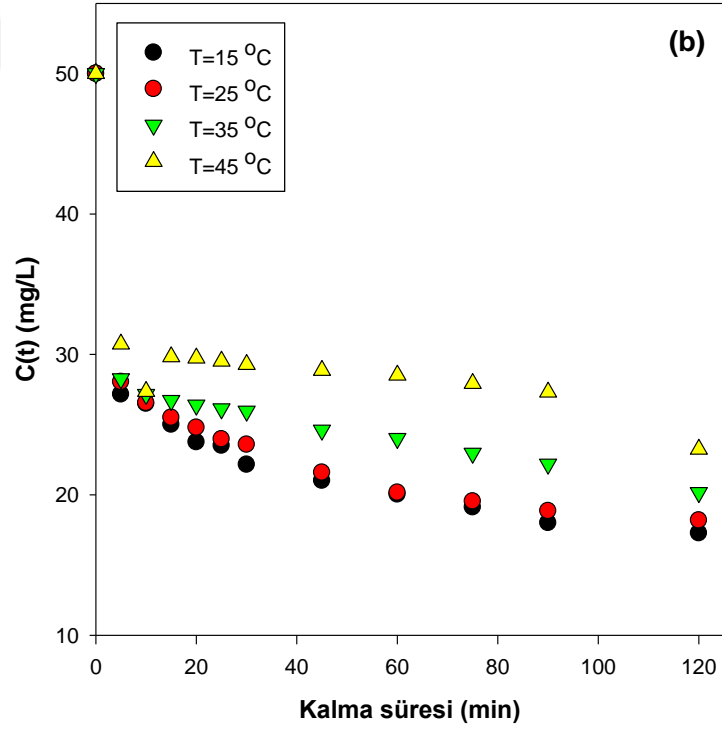
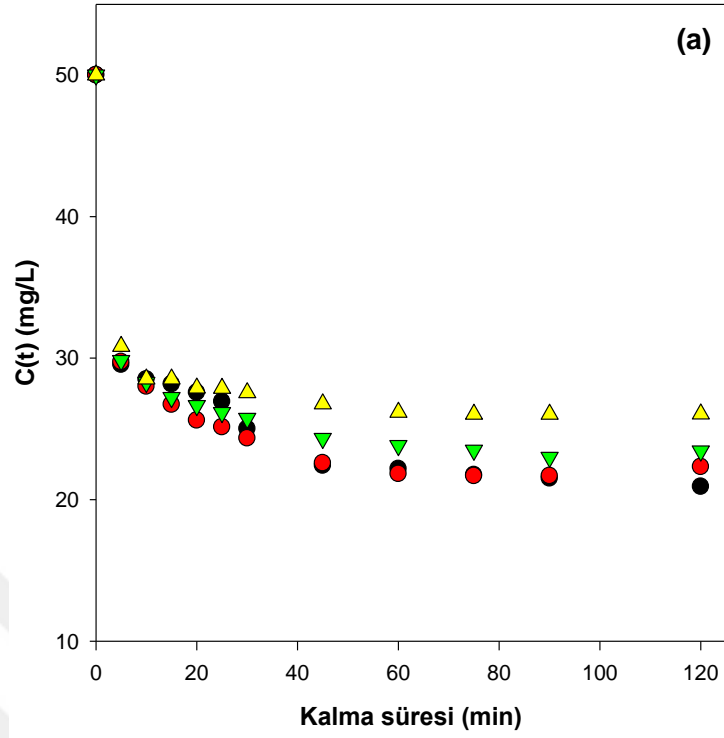
m	t	% Adsorpsiyon verimi		
		N( rpm)		
		100	200	300
0.30 g	10 min	48.13	44.33	43.90
	2 h	54.40	53.59	54.45
	24 h	62.48	63.14	62.38
0.45 g	10 min	51.19	43.34	45.91
	2 h	64.15	63.54	59.94
	24 h	70.04	68.95	67.54

#### 4.2.5 Sıcaklık Etkisi

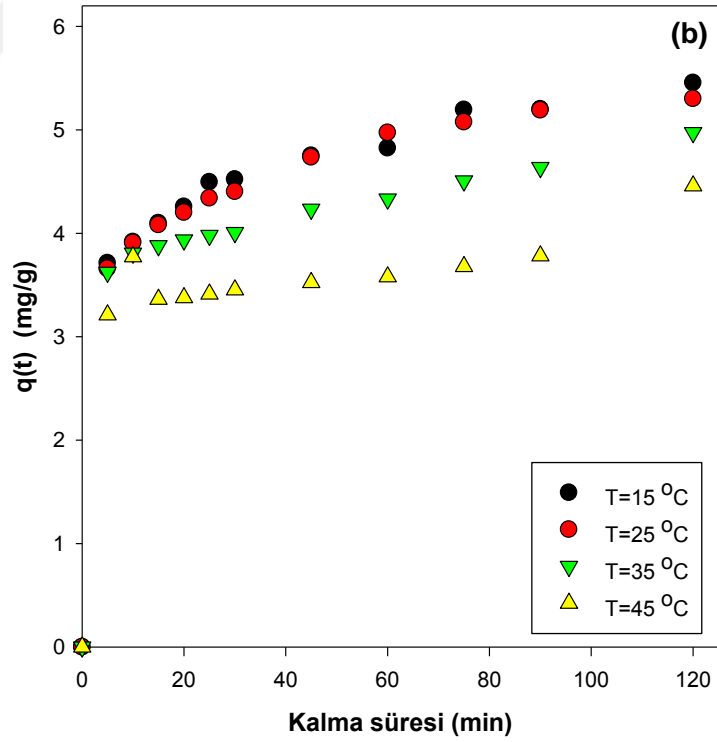
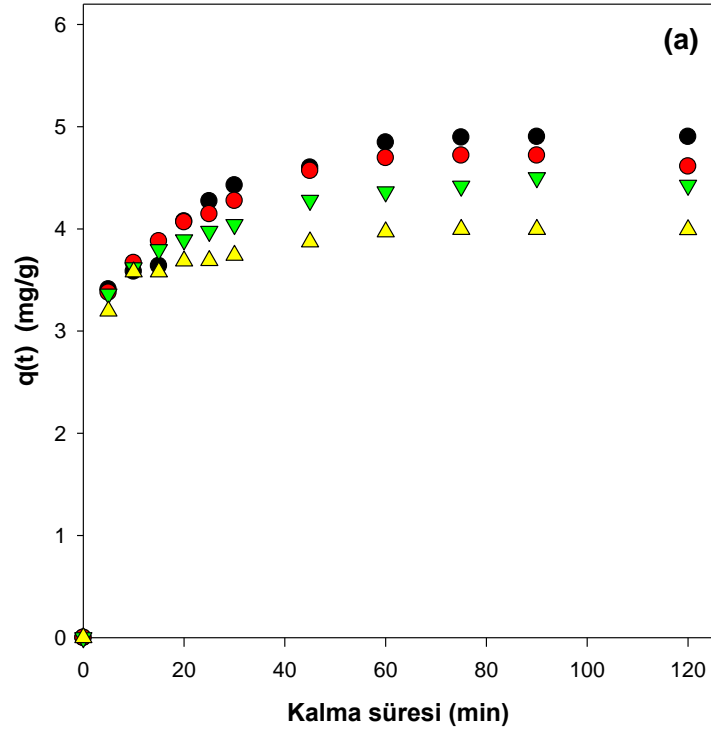
$V=50$  mL hacimli kesikli sistemlerde  $D_p=150-500$   $\mu$ m boyut aralığına sahip  $\beta$ -CD-NMPS'lerin hem  $m=0.30$  g hem de  $m=0.45$  g adsorban miktarlarıyla gerçekleştirilen  $25^\circ\text{C}$ 'deki adsorpsiyon süreçlerinde en uygun ayırma koşulları;  $C_o=50$  mg/L,  $\text{pH}=5.5$  ve  $N=200$  rpm olarak belirlenmiştir. Bu bölümde ise belirlenen  $C_o=50$  mg/L,  $\text{pH}=5.5$  ve  $N=200$  rpm koşullarda  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon ortam sıcaklığının etkisi  $T=15, 25, 35$  ve  $45^\circ\text{C}$  olmak üzere dört farklı koşulda ve  $m=0.30$  ve  $m=0.45$  g olmak üzere iki farklı adsorban miktarında

araştırılmıştır. Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Çalışmada, incelenen her bir  $\beta$ -CD-NMPS miktarı ve sıcaklık koşulu için kalma süresiyle sıvı fazdaki *m*-NP derişimi azaldığı görülmektedir. Spesifik bir kalma süresinde, adsorpsiyon ortam sıcaklığının artmasıyla sıvı fazdaki organik kirletici derişimi genel olarak azalmaktadır. Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak katı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Çözelti ortamından *m*-NP'ün uzaklaştırma hızı, yani başlangıç adsorpsiyon hızı da başlangıç *m*-NP derişimine ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık koşullarına bağlı olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sıcaklığının 15 °C olduğu koşullarda *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde ayırma etkinliğinin daha iyi olduğu görülmektedir. Ancak 25 °C gibi daha ılımlı koşullar altında gerçekleştirilen ayırma işleminde de yaklaşık olarak yakın bir performans elde edilmiştir.

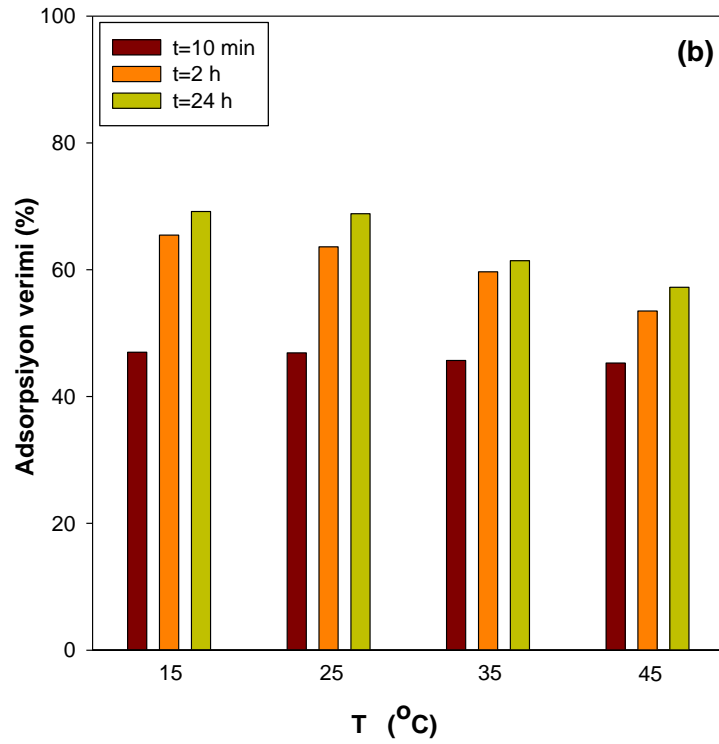
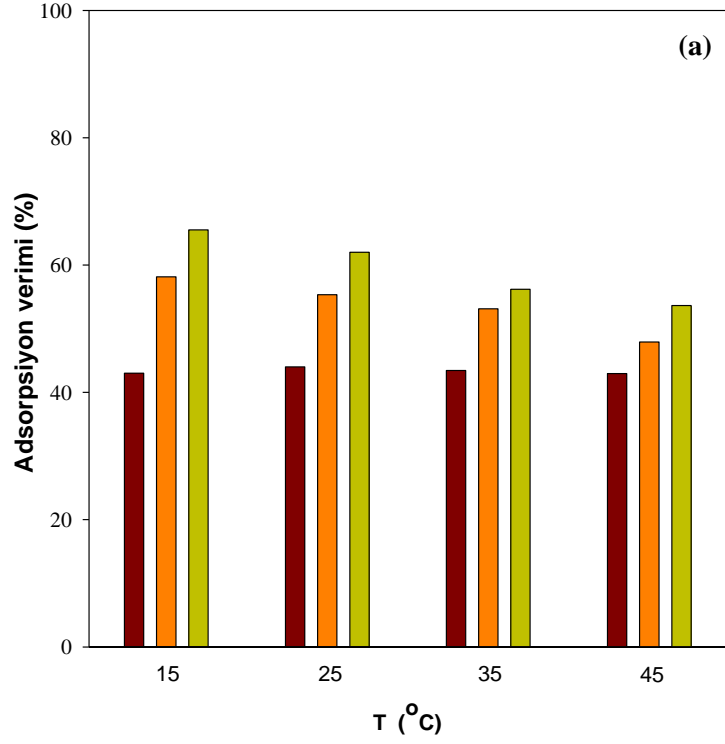
Kalma süresinin 10 min, 2 h ve 24 h'de hesaplanan adsorpsiyon verim değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri;  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g için sırasıyla; Şekil 4.16a ve Şekil 4.16b'de gösterilmiştir.  $m=0.30$  g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde;  $T=15-45$  °C aralığında ulaşılan adsorpsiyon verimleri kalma süresinin ilk 10 min sonunda adsorpsiyon verimlerinde önemli bir değişim saptanmamış olup verim değerleri %43-44 arasındadır. 2 h ve 24 h kalma süresi sonunda da sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 2 h kalma süresi sonunda 15 °C'de ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimi %58.15 iken 25 °C'de ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimi %55.35 olup bu değerler 24 h kalma süresi sonunda 15 °C için %65.53 ve 25 °C için %62.00'dir.  $m=0.45$  g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci incelendiğinde;  $m=0.30$  g koşullarındaki eğilimlere benzerdir. Ancak ulaşılan adsorpsiyon verimleri 1.5 kat daha fazla adsorban kullanımından dolayı daha yüksek elde edilmiştir (Çizelge 4.3). 10 min sonunda adsorpsiyon verimlerindeki değişim %45-47 arasında olup önemli bir değişim saptanmamıştır. 2 h ve 24 h kalma süresi sonunda ise sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 2 h kalma süresi sonunda 15 °C'de ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimi %65.46 iken 25 °C'de ulaşılan en yüksek adsorpsiyon verimi %63.62 olup bu değerler 24 h kalma süresi sonunda 15 °C için %69.18 ve 25 °C için %68.84'dür.



**Şekil 4.14** Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı faz  $m$ -NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu\text{m}$ ,  $N=200$  rpm vepH=5.5).



**Şekil 4.15** Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak katı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi: **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $pH=5.5$ ).



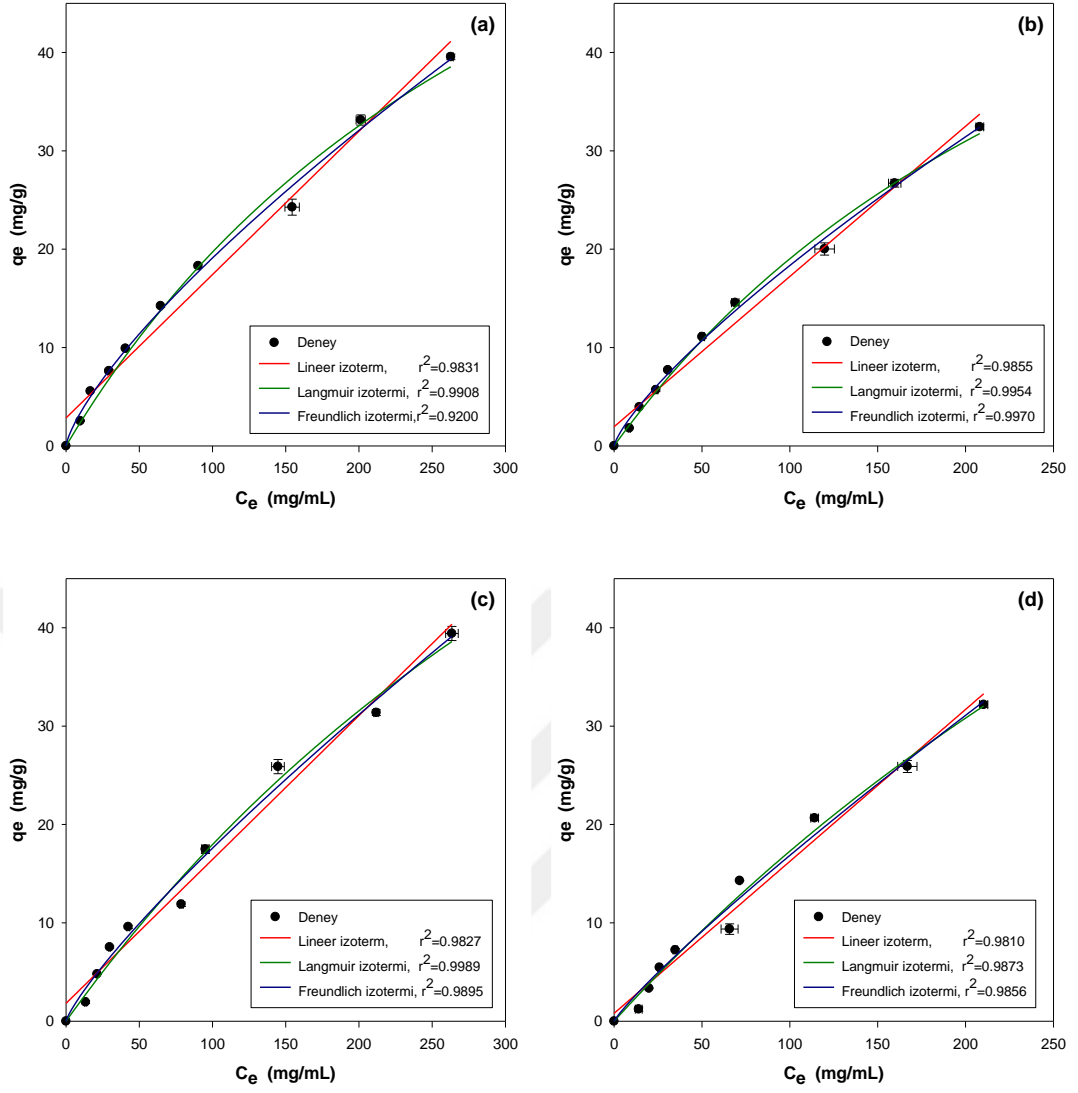
**Şekil 4.16** Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak *m*-NP adsorpsiyon veriminin kalma süresi ile değişimi: **a)**  $m=0.30$  g, **b)**  $m=0.45$  g, ( $V=50$  mL,  $C_o=50$  mg/L,  $m=0.30$  g,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm ve  $pH=5.5$ ).

**Çizelge 4.3** Adsorpsiyon sıcaklığına hızına bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin kalma süresi ile değişimi, (V=50 mL, C<sub>o</sub>=50 mg/L, D<sub>p</sub>=150-500 µm ve N=200 rpm).

		% Adsorpsiyon verimi			
m	t	T (°C)			
		15	25	35	45
0.30 g	10 min	43.00	44.00	43.43	42.95
	2 h	58.15	55.35	53.12	47.90
	24 h	65.53	62.00	56.19	53.64
0.45 g	10 min	47.00	46.90	45.70	45.28
	2 h	65.46	63.62	59.68	53.50
	24 h	69.18	68.84	61.42	57.23

#### 4.3 *m*-Nitrofenolün β-Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Sürecinde Denge İlişkileri: Adsorpsiyon İzotermi

*m*-NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci D<sub>p</sub>=150-500 µm ve V=50 mL sabit koşullarda gerçekleştirilmiş olup C<sub>o</sub>=50 mg/L, pH=5.5 ve N=200 rpm en uygun ayırma koşulları olarak saptanmıştır. *m*-NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde; T=15 °C ve 25 °C ile m=0.30 g ve m=0.45 g koşullarında adsorpsiyon izotermi için C<sub>o</sub>=25-500 mg/L aralığında adsorpsiyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de *m*-NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde elde edilen denge verilerinden yararlanarak; Denklem (2.3)'de matematiksel tanımı verilen lineer adsorpsiyon izotermi, Denklem (2.7)'de matematiksel tanımı verilen Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Denklem (2.5)'de matematiksel tanımı verilen Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. İncelenen her bir koşul için hesaplanan adsorpsiyon izoterm sabitleri ise Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Çalışılan C<sub>o</sub>=25-500 mg/L derişim aralığında; sıvı fazdaki *m*-NP derişimi ile katı fazı oluşturan β-CD-NMPS'lere adsorplanmış *m*-NP derişimi arasındaki denge ilişkilerinin; T=15 °C'de r<sup>2</sup> ≈0.99 ile Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarken T=25 °C'de r<sup>2</sup> ≈0.99 ile Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir.



**Şekil 4.17** *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon izotermi

a)  $T=15^\circ\text{C}$  ve  $m=0.30$  g  
b)  $T=15^\circ\text{C}$  ve  $m=0.45$  g  
c)  $T=25^\circ\text{C}$  ve  $m=0.30$  g  
d)  $T=25^\circ\text{C}$  ve  $m=0.45$  g.



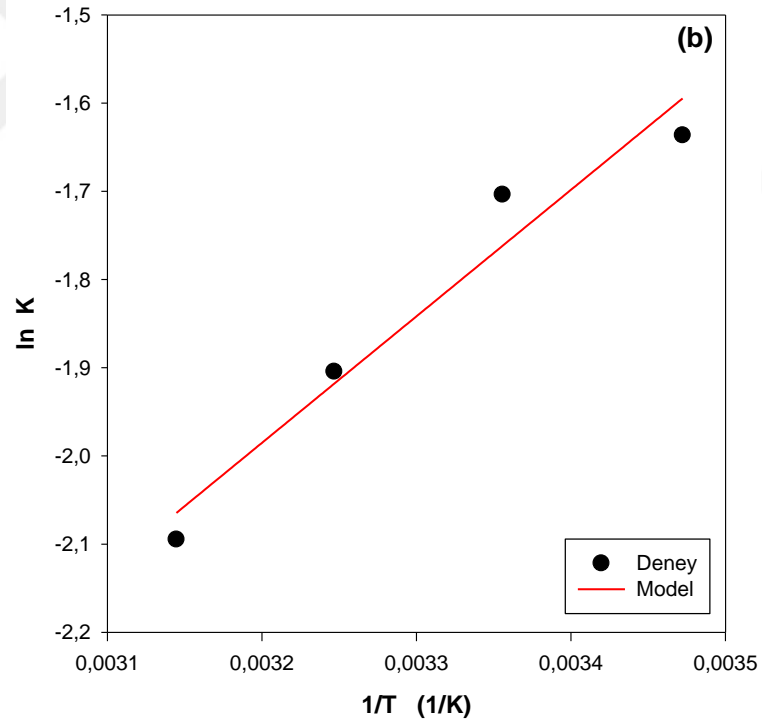
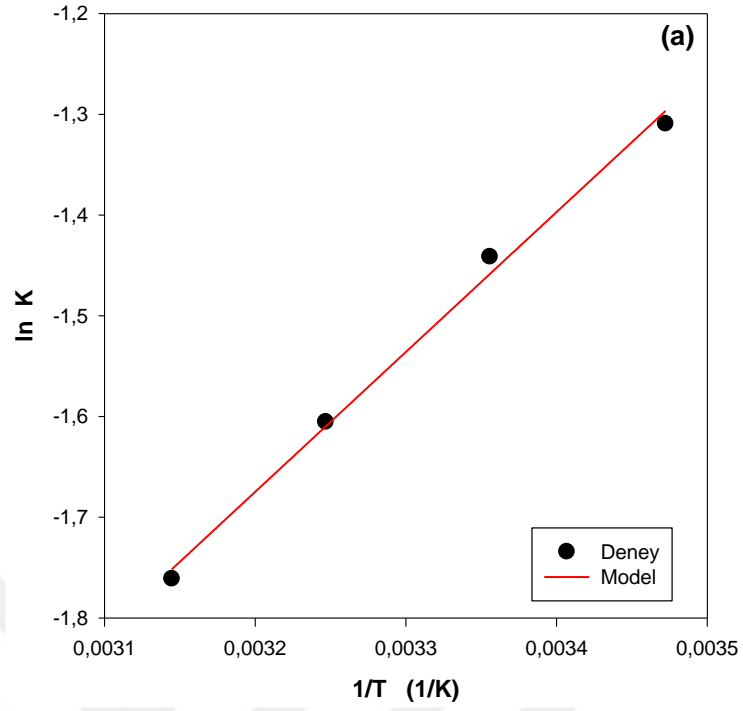
**Çizelge 4.4** İşletme koşulların bağlı olarak *m*-NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon izotermi ve izoterm sabitleri

Adsorpsiyon izotermi									
T (°C)	m (g)	Lineer izoterm		Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
		K <sub>HE</sub> (L/g)	r <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	b	r <sup>2</sup>	k (L/g)	n	r <sup>2</sup>
15	0.30	0.1458	0.9831	93.4530	2.673×10 <sup>-3</sup>	0.9908	0.6110	1.3376	0.9955
15	0.45	0.1528	0.9855	83.3615	2.957×10 <sup>-3</sup>	0.9954	0.5118	1.2868	0.9970
25	0.30	0.1463	0.9827	130.0874	1.602×10 <sup>-3</sup>	0.9989	0.3933	1.2117	0.9895
25	0.45	0.1545	0.9840	141.9913	1.386×10 <sup>-3</sup>	0.9873	0.2881	1.1317	0.9856

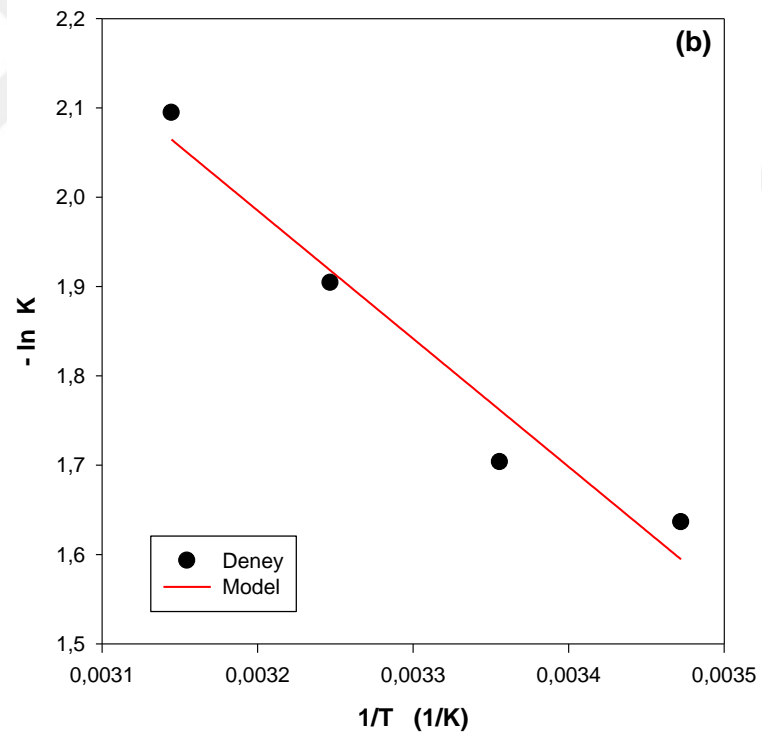
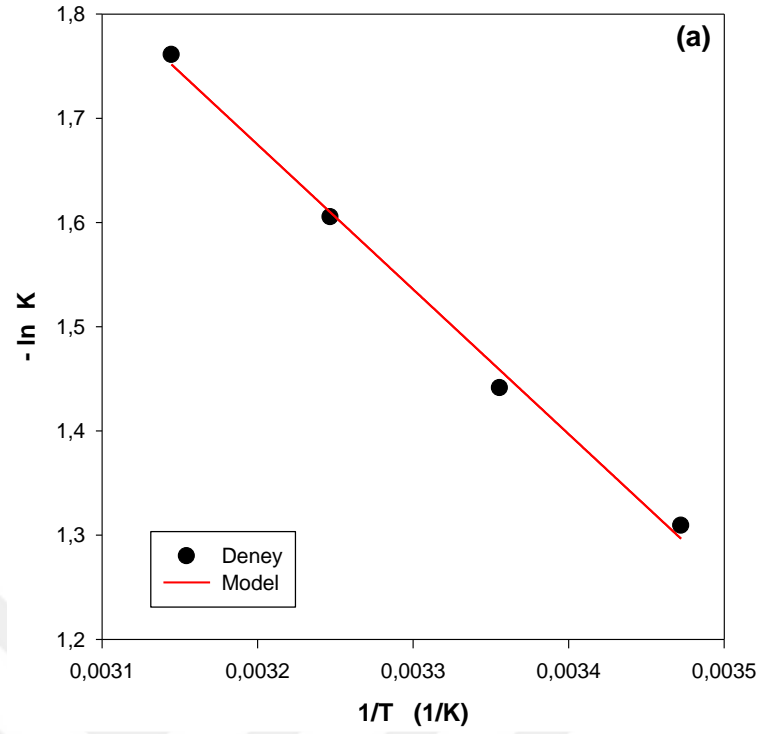
#### 4.4 *m*-Nitrofenolün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Termodinamiği

*m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon ortam sıcaklığının etkisi Bölüm 4.2.5'de de belirtildiği gibi  $T=15-45$  °C aralığındaki 4 farklı sıcaklıkta ve ayrıca  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g gibi iki farklı adsorban miktarında incelenmişti. Bu bölümde ise spesifik bir sıcaklık koşulunda ulaşılan  $\beta$ -CD-NMPS fazına adsorplanan *m*-NP derişiminin sıvı fazdaki *m*-NP denge derişimlerinin oranından ( $K=q_e/C_e$ ) yararlanarak Denklem (2.1)'de tanımlanmış olan termodinamik denge ilişkisi ile spesifik bir ayırma ajanı miktarı için adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanmıştır. Denklem (2.1)'in doğrusallaştırılması sonucu adsorpsiyon serbest enerjisinin belirlenmesi için çizilen ve Şekil 4.18'de gösterilen  $1/T-\ln K$  grafiğinin eğiminden spesifik bir adsorban miktarı için ( $-\Delta G_{ads}/R$ ) değerleri deneysel verilerin lineer regresyon analizinin eğiminden yararlanarak bulunmuştur.  $m=0.30$  g için ( $-\Delta G_{ads}/R$ )=1389 K ve  $r^2=0.9952$  iken  $m=0.450$  g için ( $-\Delta G_{ads}/R$ )=1435 K ve  $r^2=0.9518$  olarak saptanmıştır. Her iki adsorban miktarında belirlenen adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif işaretli olması *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinin kendiliğinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Ayrıca Denklem (2.1), Denklem (2.2)'de yerine yazılarak düzenlenirse;  $1/T-(-\ln K)$  grafiğinin eğiminden spesifik bir adsorban miktarı için ( $\Delta H_{ads}/R$ ) değerleri ve kayma noktasından da ( $-\Delta S_{ads}/R$ ) değeri deneysel verilerin lineer regresyon analizinin eğiminden yararlanarak bulunur. Şekil 4.19'da,  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g için *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için  $1/T-(-\ln K)$  grafiği gösterilmiştir. Çalışmada,  $m=0.30$  g adsorpsiyon entalpisi için ( $\Delta H_{ads}/R$ )= -1389.05 K ve adsorpsiyon entropisi ( $-\Delta S_{ads}/R$ )=6.1156 olup  $r^2=0.9951$  olarak saptanmıştır. ,  $m=0.450$  g adsorpsiyon entalpisi için ( $\Delta H_{ads}/R$ )= -1434.71 K ve adsorpsiyon entropisi ( $-\Delta S_{ads}/R$ )=6.5762 olup  $r^2=0.9518$  olarak saptanmıştır. Her iki adsorban derişimi için elde edilen  $\Delta H_{ads}$  değerlerinin negatif işaretli olması *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinin ekzotermik bir süreç ile gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda elde edilen  $\Delta S_{ads}$  değerlerinin de negatif işaretli olması, *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde *m*-NP katı yüzeyine adsorplanmasıyla sıvı faza kıyasla daha düzenli bir yapıya geçtiği dolayısıyla düzensizliğin azaldığını göstermektedir.



**Şekil 4.18** *m*-NP'nün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için 1/T–ln K grafiği:  
**a)** *m*=0.30 g ve **b)** *m*=0.45g.



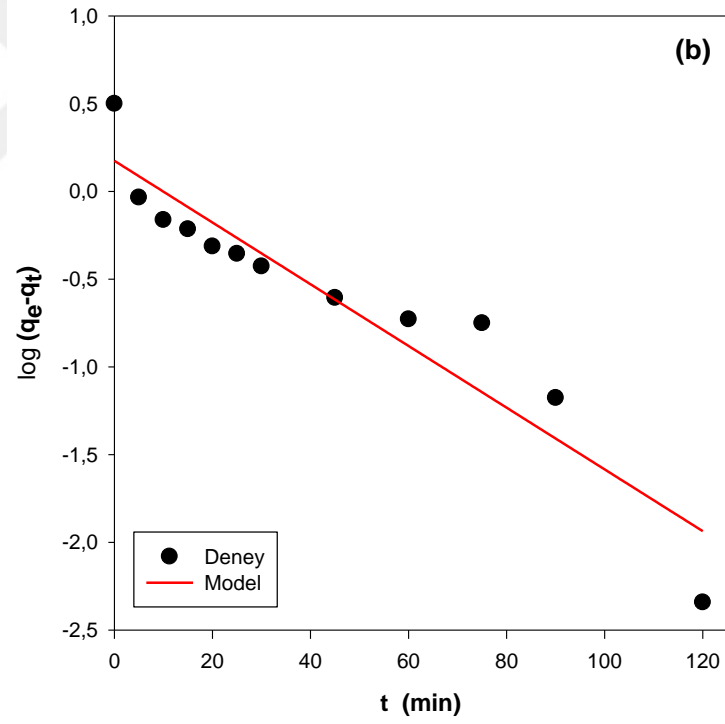
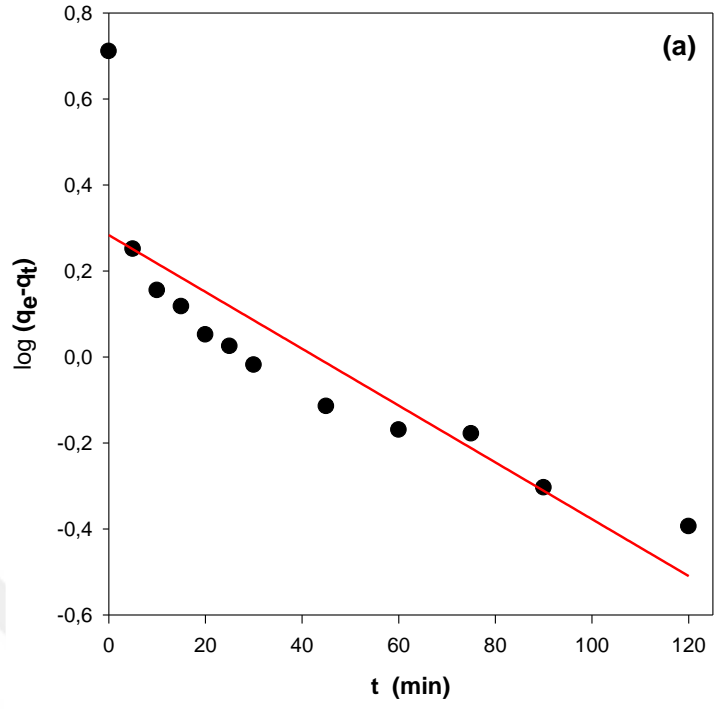
Şekil 4.19  $m$ -NP'nün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için  $1/T$ - $(-\ln K)$  grafiği:  
a)  $m=0.30$  g ve b)  $m=0.45$ g.

#### 4.5 *m*-Nitrofenolün $\beta$ -Siklodekstrin Bazlı Nano/Mikro-Gözenekli Süngerlere Adsorpsiyon Kinetiği

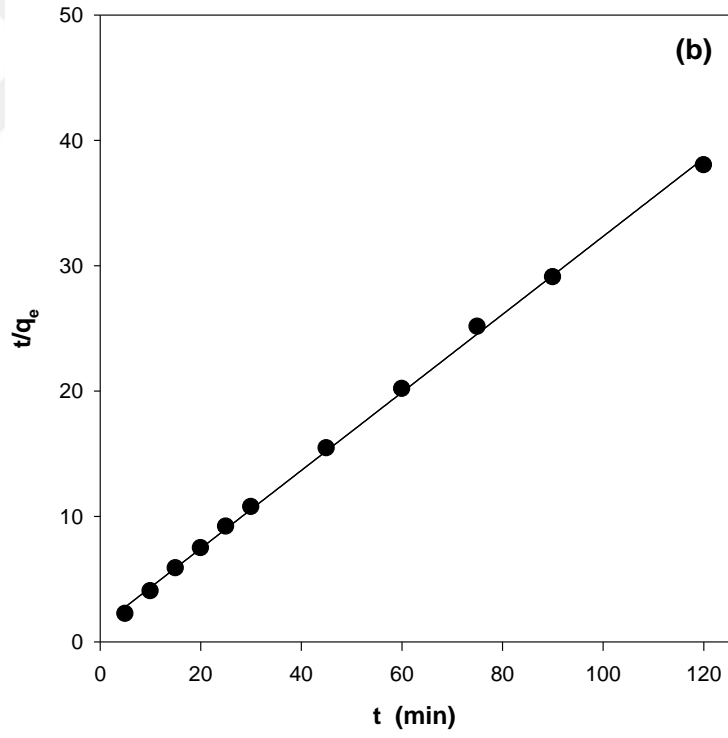
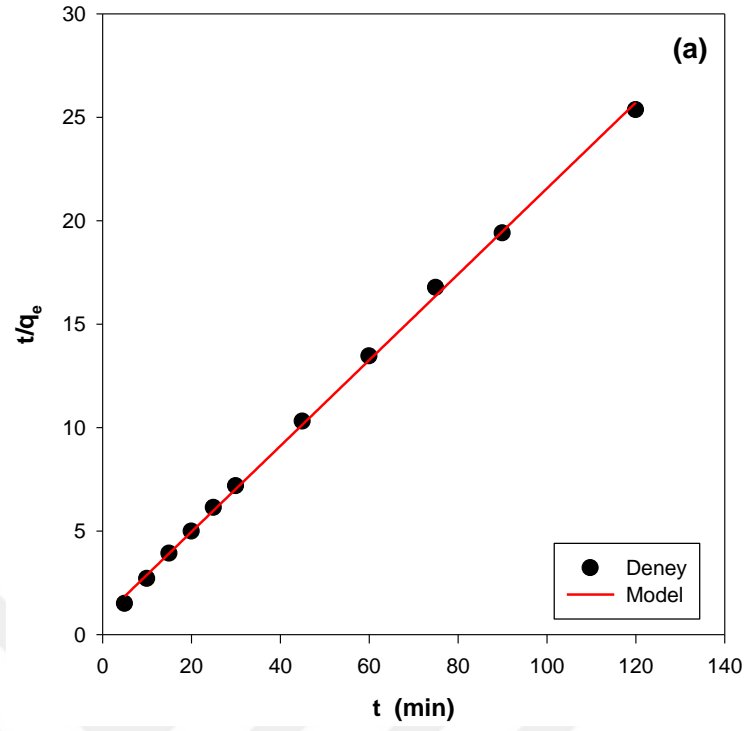
*m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde;  $V=50$  mL,  $D_p=150-500$   $\mu\text{m}$ ,  $C_o=50$  mg/L,  $\text{pH}=5.5$ ,  $N=200$  rpm ve  $T=25$  °C olarak belirlenen en uygun koşullardaki adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için hem pseudo birinci derece kinetik modeli hem de pseudo ikinci derece kinetik modelin belirtilen koşullarda elde edilen farklı kalma sürelerindeki *m*-NP katı faz derişim verileri kullanılmıştır. Kinetik model uyumlulukları  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g  $\beta$ -CD-NMPS miktarları için incelenmiştir.

Belirtilen koşullarda Denklem (2.9) ile tanımlanmış olan Pseudo birinci derece kinetik modelinin lineer hali Denklem (2.10)'da gösterilmiştir.  $\beta$ -CD-NMPS'nin farklı miktarlarında elde edilen adsorpsiyon kinetiği verilerinin  $t-\log(q_e-q_t)$  grafiği çizilirse Şekil 4.20'de gösterildiği gibi eğimden  $(-k_1/2.303)$  kaymasından da  $\log q_e$  belirlenir. Bu çalışmada,  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g için belirtilen en uygun koşullardaki iki kinetik verilerin Pseudo birinci derece kinetik model ile uyumları sırasıyla; Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de gösterilmiştir. Deneysel verilerin kinetik sabitleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Her iki adsorban miktarında da sürecin Pseudo birinci derece kinetik modele uymadığı görülmektedir.

Belirtilen koşullarda Denklem (2.11) ile tanımlanmış olan pseudo ikinci derece kinetik modelinin lineer hali Denklem (2.12)'de gösterilmiştir.  $\beta$ -CD-NMPS'nin farklı miktarlarında elde edilen adsorpsiyon kinetiği verilerinin  $t-t/q_t$  grafiği çizilirse Şekil 4.21'de gösterildiği gibi eğimden  $1/q_e$  kaymasından da  $1/(k_2 q_e^2)$  belirlenir. Bu çalışmada,  $m=0.30$  g ve  $m=0.45$  g için belirtilen en uygun koşullarda iki kinetik verinin pseudo ikinci derece kinetik model ile uyumları sırasıyla; Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de gösterilmiştir. Deneysel verilerin kinetik sabitleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Deneysel verilerin kinetik sabitleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Her iki adsorban miktarında da sürecin pseudo ikinci derece kinetik modele  $r^2=0.9991$  gibi yüksek bir regresyon katsayısı ile uyduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece kinetik denklemine uyması demek kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir. Ancak adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal oluşunu termodinamik parametreler belirler (Gürses vd., 2005).



Şekil 4.20 *m*-NP'ün β-CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için pseudo birinci dereceden kinetik modeli grafiği: **a)** *m*=0.30 g ve **b)** *m*=0.45 g.



Şekil 4.21  $m$ -NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon süreci için pseudo ikinci dereceden kinetik modeli grafiği: a)  $m=0.30$  g ve b)  $m=0.45$  g.

**Çizelge 4.5** Adsorpsiyon kinetik modelleri için belirlenen sabitler sabitleri

Pseudo birinci derece kinetik modeli				
m (g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (Hesaplanan) (mg/g)	r <sup>2</sup>
0.30	5.14	1.522×10 <sup>-2</sup>	1.921	0.7330
0.45	3.78	4.051×10 <sup>-2</sup>	1.495	0.8910

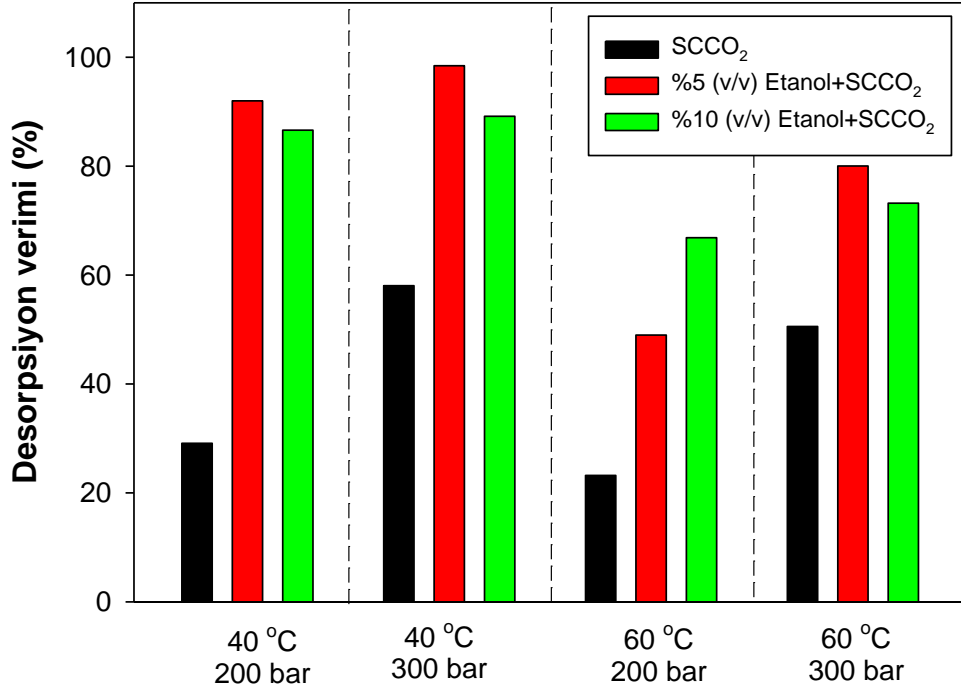
Pseudo ikinci derece kinetik modeli				
m (g)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg min)	q <sub>e</sub> (Hesaplanan) (mg/g)	r <sup>2</sup>
0.30	5.14	5.268×10 <sup>-2</sup>	4.822	0.9991
0.45	3.78	4.353×10 <sup>-2</sup>	3.213	0.9991

#### 4.6 Süperkritik Akışkan Rejenerasyonu ve Adsorbannın Yeniden Kullanılabilirliği

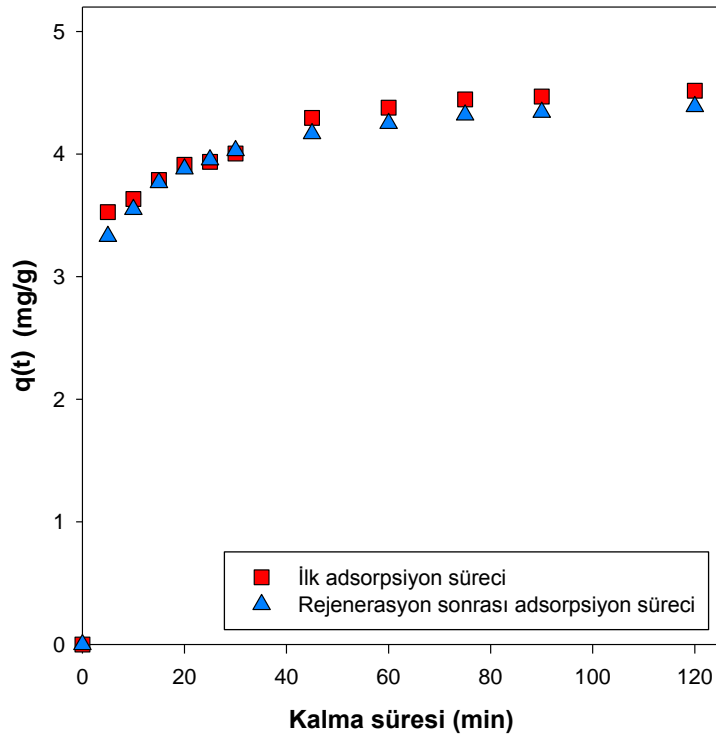
*m*-NP'ün V=50 mL, D<sub>p</sub>=150-500 µm, C<sub>0</sub>= m=0.15 g, pH=5.5, N=200 rpm ve T=25 °C'de koşullarındaki β-CD-NMPS'ya adsorpsiyon sürecinde, 24 h kalma süresi sonunda % 62.00 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Belirtilen koşullara *m*-NP ile yüklü β-CD-NMPS'lerin SCCO<sub>2</sub> ve yardımcı çözücü etanolün hacimce %5 ve %10 derişimlerindeki SCF'lar ile adsorbannın süperkritik akışkan rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. *m*-NP ile yüklü β-CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan rejenerasyonu; T=40 °C ve 60 °C ile P=200 bar e 300 bar basınç koşullarında Q=2±0.2 mL/min akış hızında gerçekleştirilmiş olup 3 h işletme süresi sonunda desorplanan *m*-NP verimleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Deneyleerde m=0.60 g *m*-NP'ün ile yüklü β-CD-NMPS'ler kullanılmıştır. En yüksek ayırma verimi (% desorpsiyon verimi) T=40 °C, P=300 bar ve hacimce %5 etanolün yer aldığı koşullarda ulaşılmış ve 3 h işletme süresi sonunda β-CD-NMPS'lere adsorplanmış *m*-NP'ün %98.45'inin desorplandığı belirlenmiştir.

Rejenere edilmiş β-CD-NMPS'lerin yeniden kullanılabilirliği için yukarıda belirtilen en uygun adsorpsiyon koşullarında, adsorpsiyon işlemi tekrar edilmiş ve katı faz *m*-NP derişiminin kalma süresi ile değişimi Şekil 4.23'de gösterilmiştir. İlk adsorpsiyon süreci ile benzer bir ayırma performansı sergileyen β-CD-NMPS'lerin 2 h kalma süresi sonunda ulaşılan ilk sürece kıyasla %2.85 gibi düşük bir verim kaybıyla etkin bir ayırma işlemi gerçekleştirebilmiştir.





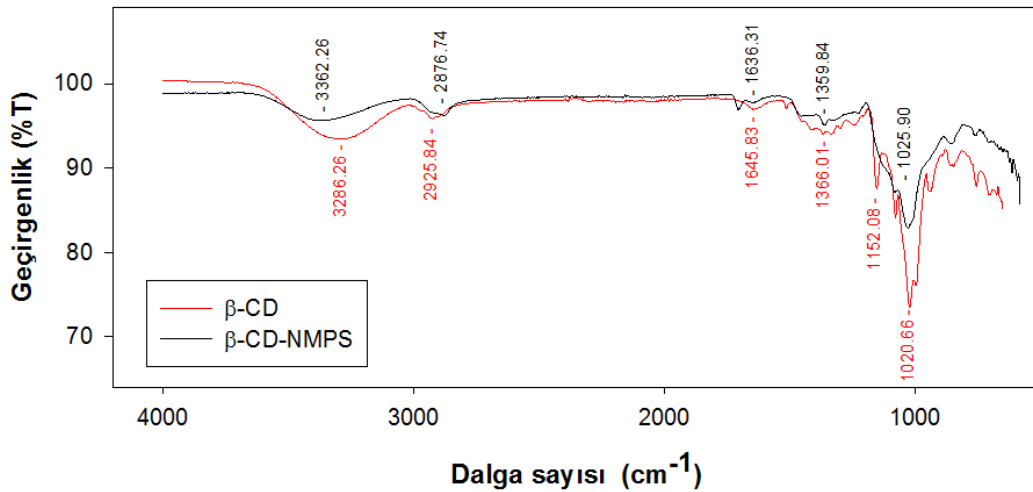
**Şekil 4.22** *m*-NP'ün ile yüklü  $\beta$ -CD-NMPSlerin SCF ile gerçekleştirilen rejenerasyon sürecinde işletme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak % desorpsiyon verimlerinin değişimi: ( $m=0.60$  g,  $Q=2\pm 0.2$  mL/min).



**Şekil 4.23** Katı faz *m*-NP derişiminin kalma süresiyle değişimi, ( $V=50$  mL,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $pH=5.5$ ,  $C_o=50$  mg/L,  $N=200$  rpm ve  $T=25$  °C).

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, atık sulardan organik kirletici *m*-NP'ün uzaklaştırılması için çapraz bağlayıcı ajan EPI ile  $\beta$ -CD'lerin polimerizasyon tepkimesi sonucunda  $\beta$ -CD-NMPS'ler üretilmiştir. Şekil 5.1'de  $\beta$ -CD ve üretilen  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları gösterilmiştir.  $\beta$ -CD'nin FTIR spektrumunda, 3286.26  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2925.84  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme titreşimi, 1645.83  $\text{cm}^{-1}$ , 1366.01  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimi, 1152.09  $\text{cm}^{-1}$  de C-O gerilme titreşimi ve 1020.66  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-OH gerilme titreşimi gözlenmiştir. Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumunda ise; 3362.26  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2876.74  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında normal alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme ve 1636.31  $\text{cm}^{-1}$  ile 1359.84  $\text{cm}^{-1}$ 'de eğilme titreşimleri, 1025.90  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1025.90  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O-C gerilme titreşiminin gözlenmesi çapraz bağlı polimerik yapının oluştuğunu göstermektedir (Lazim vd., 2015; Tuğ, 2018).



Şekil 5.1  $\beta$ -CD ve  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları.

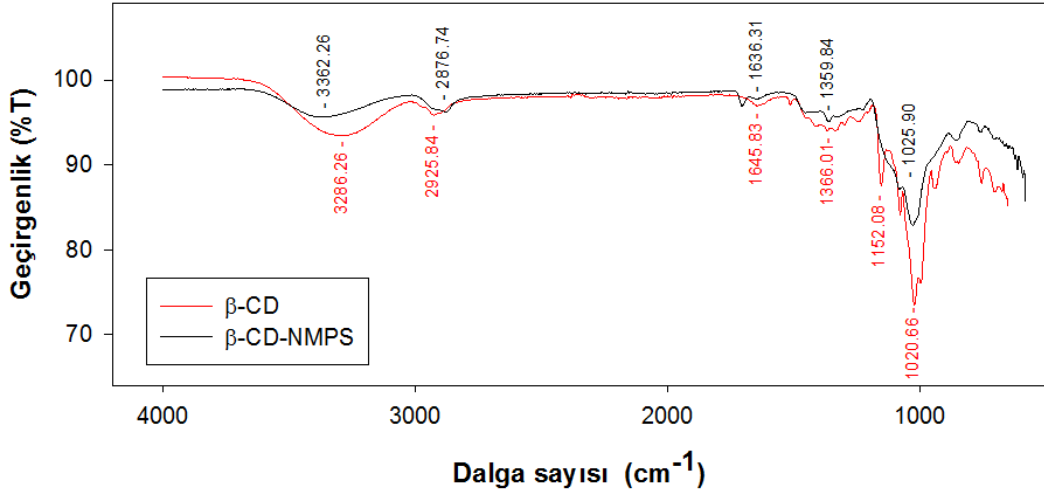
*m*-NP'ün adsorpsiyonu için V=50 mL hacminde ve farklı başlangıç kirletici derişimine sahip çözeltilerinden yola çıkılarak; 150-500  $\mu\text{m}$  boyut dağılıma sahip  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde en uygun koşullar;  $C_0=50$  mg/L, N=200 rpm,

T=25 °C ve t=2 h olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında adsorpsiyon verimi m=0.30 g için 2 h kalma süresi sonunda %55.35 ve 24 h kalma süresi sonunda %62.00 iken m=0.45 g için 2 h kalma süresi sonunda %63.62 ve 24 h kalma süresi sonunda % 68.84 olarak saptanmıştır.

Bu koşullarda; *m*-NP'ün  $\beta$ -CD-NMPS'lere adsorpsiyon sürecinde denge ilişkilerinin saptanması amacıyla başlangıç *m*-NP derişiminin 25-500 mg/L aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte elde edilen  $q_e-C_e$  deneysel bulgularından yararlanarak *m*-NP'ün sıvı faz ve katı faz arasındaki denge ilişkisinin; lineer, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Regresyon analiz sonuçlarına göre denge ilişkilerinin; T=15 °C'de  $r^2 \cong 0.99$  ile Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarken T=25 °C'de  $r^2 \cong 0.99$  ile Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

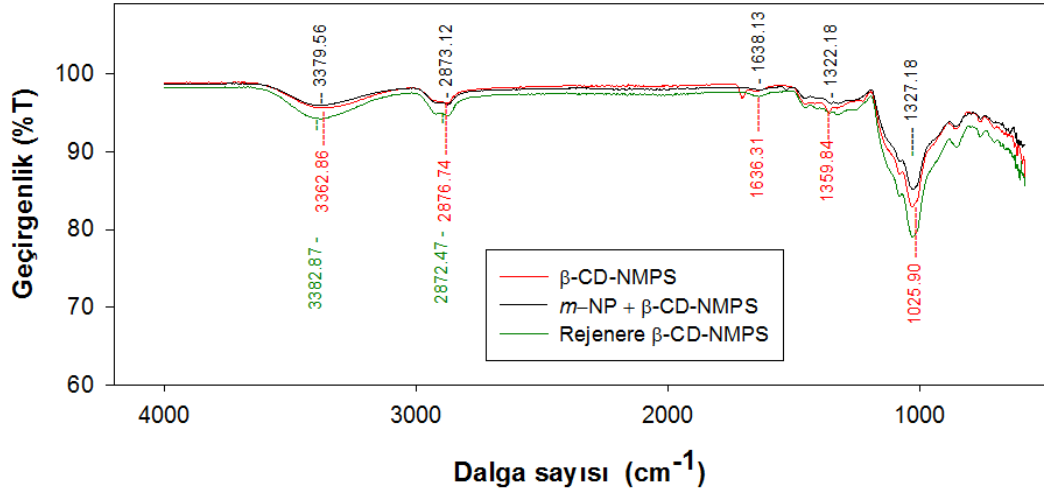
$\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'ün adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon kinetiğinin regresyon katsayısı  $r^2=0.9991$  ile pseudo-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetiğine uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayırma işleminde kullanılan  $\beta$ -CD-NMPS miktarının artmasıyla pseudo-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetik sabiti azalmaktadır. Çalışmada, m=0.30 g için pseudo-ikinci mertebeye adsorpsiyon kinetik sabiti  $k_2 = 5.268 \times 10^{-2}$  g/mg min ve m=0.45 g için ise  $k_2 = 4353 \times 10^{-2}$  g/mg min olarak belirlenmiştir.

*m*-NP, sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS ve *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları Şekil 5.2'de sunulmuştur. *m*-NP'nin karakteristik pikleri; 3390.26  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki O-H gerilme titreşimi, 3109.96 ve 3090.55  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilme titreşimleridir (Bardakçı vd., 2014).  $\beta$ -CD-NMPS yapısında 3362.85  $\text{cm}^{-1}$  gözlenen O-H gerilme titreşimine ait pikin dalga sayısının *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerde 3379.56  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına kaydığı gözlenmiştir. Dalga sayısındaki bu değişim *m*-NP'nin  $\beta$ -CD-NMPS'lerle kompleks oluşturduğunu dolayısıyla adsorplandığını göstermektedir (Salgın vd., 2017).



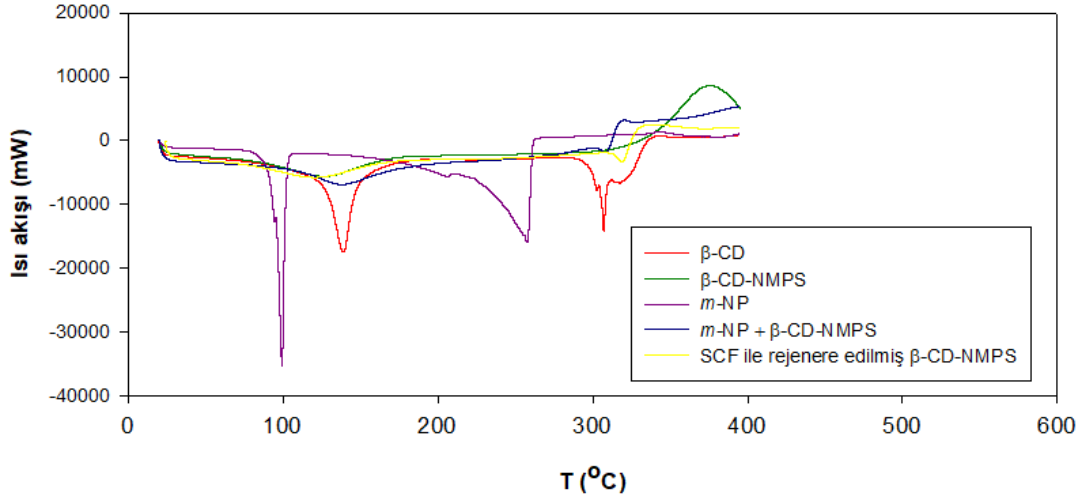
Şekil 5.2 Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS, *m*-NP ve *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları.

*m*-NP'ün  $V=50$  mL,  $C_0=50$  mg/L,  $m=0.30$  g,  $D_p=150-500$   $\mu$ m,  $N=200$  rpm,  $pH=5.5$  ve  $T=25$  °C'de koşullarında  $\beta$ -CD-NMPS'ya adsorpsiyon sürecinde, 24 h kalma süresi sonunda %55.35 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bu koşullara *m*-NP'ün ile yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin  $SCCO_2$  ve yardımcı çözücü etanolün hacimce %5 ve %10 derişimlerdeki SCF'lar ile adsorbantın katı faza göre kesikli SCF faza göre sürekli konfigürasyona sahip laboratuvar ölçekli bir sistemde süperkritik akışkan rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. *m*-NP'ün ile yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan rejenerasyonu  $T=40$  ve  $60$  °C ile  $P=200$  ve  $300$  bar basınç koşullarında  $Q=2\pm 0.2$  mL/min akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde  $2\times 0.60$  g *m*-NP'ün ile yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'ler kullanılmıştır. Rejenerasyon sürecinde yaklaşık %100 ayırma verimine  $T=40$  °C,  $P=300$  bar ve hacimce %5 etanol koşullarında ulaşılmıştır. Süperkritik akışkan rejenerasyonu sonunda adsorpsiyonu  $\beta$ -CD-NMPS'lerin yapısında herhangi bir kimyasal değişimin olmadığı; Şekil 5.3'de gösterilen FTIR spektrumlarından ve Şekil 5.4'de gösterilen DSC termogramlarından hiçbir işlem görmemiş orijinal  $\beta$ -CD-NMPS ile hem adsorpsiyon işlemi hem de süperkritik akışkan rejenerasyonu süreçlerine maruz kalan  $\beta$ -CD-NMPS'lerin analiz sonuçlarından açıkça görülmektedir.



**Şekil 5.3** Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS, *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS ve SCF ile rejenere edilmiş  $\beta$ -CD-NMPS'lerin FTIR spektrumları.

DSC, polimerlerin ısınmaya tepkisini araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Şekil 5.4'te Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS, *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS,  $\beta$ -CD, *m*-NP, ve süperkritik akışkan ile rejenere edilmiş örneklerin DSC termogramları verilmiştir.  $\beta$ -CD'e ait termogramda iki tepe noktası vardır: 100 °C'nin üzerinde bir endotermik pik,  $\beta$ -CD'den suyun uzaklaştırılması ve 300 °C'nin üzerinde karşılık gelen pik,  $\beta$ -CD'nin bozulmasına ifade etmektedir. Ayrıca, *m*-NP'e ait olan termogram için, yaklaşık 100°C'de endotermik pik suyun uzaklaştırılmasını ve 250 °C üzerindeki pik *m*-NP'ün eridiğini göstermektedir. *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lere ait termogram ile  $\beta$ -CD-NMPS'e ait termogram kıyaslandığında endotermik pikin sağa kaymış olması inklüzyon kompleksi oluştuğunu gösterir. (Al-rawashdeh ve Sadeh, 2013).



**Şekil 5.4** Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS, *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS,  $\beta$ -CD, *m*-NP, ve süperkritik akışkan ile rejenerere edilmiş örneklerin DSC termogramları.

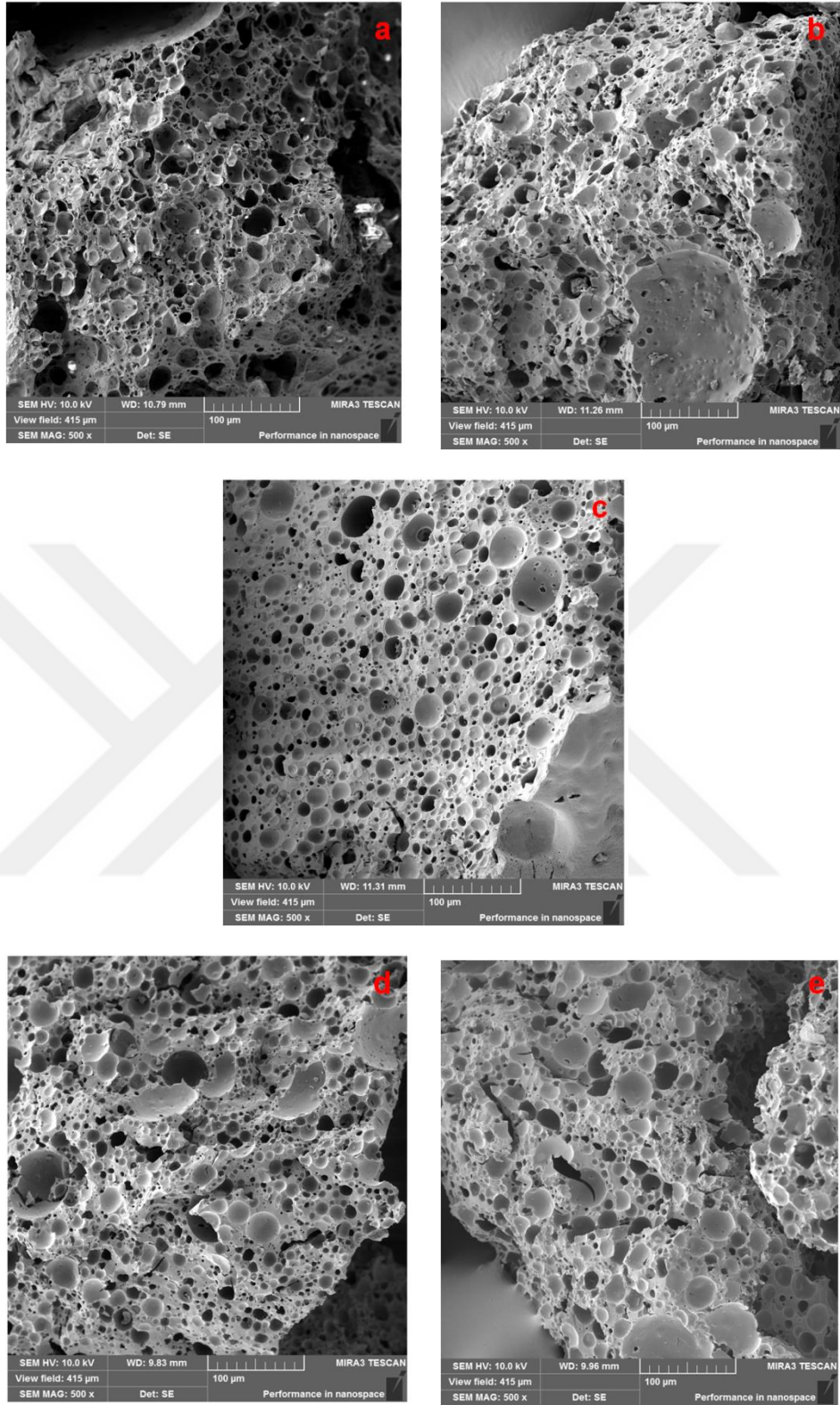
Şekil 5.5'te gösterildiği gibi sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS, öğütülmüş ve boyutları  $D_p=150-500 \mu\text{m}$  olan  $\beta$ -CD-NMPS fraksiyonlarının, *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS ve hem de atmosferik basınç altında 3 h süreyle gerçekleştirilen organik çözücü rejenerasyonu sürelerine maruz kalmış  $\beta$ -CD-NMPS'lerin SEM analizleri gösterilmiştir. Sentezlenen  $\beta$ -CD-NMPS'lerin hem yüzey hem de yüzeyin altında heterojen gözenek dağılıma sahip bir fiziksel özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Öğütme aşamasında  $\beta$ -CD-NMPS'lere uygulanan fiziksel kuvvet karşısında gözenek yapıları çok az bir fiziksel hasara maruz kalmış olmasına karşın bu hasar hem adsorpsiyon hem de rejenerasyon süreçlerinden etkilenmediği görülmektedir. Bu bağlamda  $\beta$ -CD-NMPS'lerin yüksek basınç ortamında süperkritik  $\text{CO}_2$ +etanol ya da organik çözücü rejenerasyonunda morfolojik ve yapısal özelliklerinde herhangi bir deformasyona maruz kalmadığı görülmektedir.

$P=300 \text{ bar}$ ,  $T=40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %5 (v/v) etanol ile modifiye edilmiş  $\text{SCCO}_2$  ile süperkritik akışkan ile gerçekleştirilen 2 h rejenerasyon sürecinden elde edilen rejenerere  $\beta$ -CD-NMPS'lerin tekrar kullanılabilirlik potansiyeli değerlendirmek amacıyla;  $V=50 \text{ mL}$ ,  $C_o=50 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $\text{pH}=5.5$ ,  $D_p=150-500 \mu\text{m}$ ,  $N=200 \text{ rpm}$  ve  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  koşullarında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rejenerere edilmiş adsorban ile adsorpsiyon sürecinde ilk kez ayırma sürecine maruz kalmış  $\beta$ -CD-NMPS'lere *m*-NP'lerin hemen hemen aynı adsorpsiyon kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir. 2 h kalma süresi sonunda elde ulaşılan %55.35'lik adsorpsiyon verimine süperkritik

akışkan rejenerasyonu sonrasında yeniden kullanıldığında %54.85 olarak belirlenmiştir. 2 h kalma süresi sonunda elde ulaşılan %55.35'lik adsorpsiyon verimine süperkritik akışkan rejenerasyonu sonrasında yeniden kullanıldığında %54.85 olarak belirlenmiştir. 24 h saat kalma süresi sonunda ise %62.00 olarak belirlenen ayırma verimine *m*-NP yüklü  $\beta$ -CD-NMPS'lerin süperkritik akışkan rejenerasyonu sonrasında yeniden gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde %60.74 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorbanın yeniden kullanılabilirlik potansiyelinin yüksek olduğu saptanmıştır.

$\beta$ -CD-NMPS'lerin kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında farklı kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. Deneylerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 150-500  $\mu$ m boyut dağılımına sahip  $\beta$ -CD-NMPS'lerin fraksiyonları kullanılmıştır. Belirtilen derişimde  $\beta$ -CD-NMPS'ler, dinamik koşullarda 6h süreyle 1500 rpm karıştırma/pompala hızında işlem görmüştür. Farklı kalma sürelerinde belirlenen partikül boyut dağılımları Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



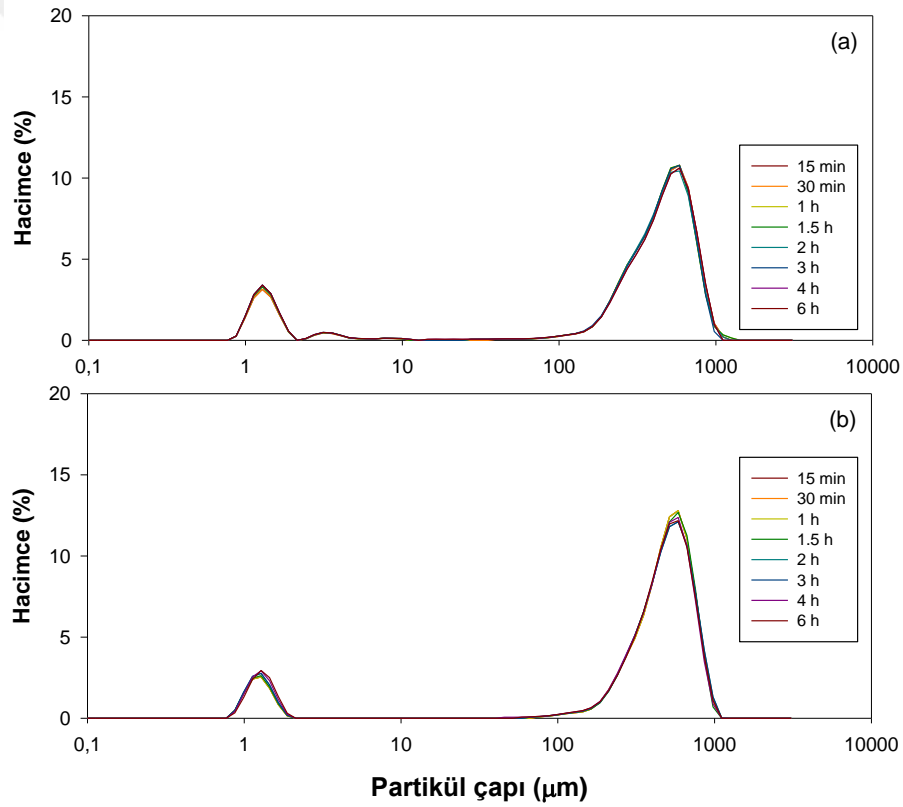


**Şekil 5.5**  $\beta$ -CD-NMPS'lerin SEM görüntüleri:

- a) Orijinal,
- b) 150-500  $\mu$ m öğütülmüş
- c) *m*-NP yüklü
- d) SCF ile rejenere edilmiş (300 bar, 40 °C, %5 etanol (v/v), 2 h)
- e) Etanol ile rejenere edilmiş (3 h).



Logaritmik skalaya sahip  $x$ -ekseni incelendiğinde,  $\beta$ -CD-NMPS'lerin elek analizi ile gerçekleştirilen fraksiyonlama işleminde 150-500  $\mu\text{m}$  partikül boyut dağılıma sahip fraksiyonların gerçekte 150-500  $\mu\text{m}$  hidrodinamik boyut dağılıma sahip olmadığı saptanmıştır. Polidispers bir yapıya sahip olan  $\beta$ -CD-NMPS'lerin saf su içinde belirtilen süre içerisinde bir şişme eğilimine de sahip olmadığı ve boyutlarının stabil olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon ve süperkritik akışkan rejenerasyon süreçlerine maruz kalan  $\beta$ -CD-NMPS'lerin de partikül boyut dağılımlarını koruduğu Şekil 5.6b'de açıkça görülmektedir. Elde edilen bulgular ışında; öğütme ve elek analizi ile boyutları  $D_p=150-500 \mu\text{m}$  aralığına indirgeniş fraksiyonların küresel formların yanı sıra elips bir yapıya da sahip olabileceği anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.6**  $\beta$ -CD-NMPS'lerin farklı kalma sürelerindeki hidrodinamik boyut dağılımları: **a)** Orijinal  $\beta$ -CD-NMPS ve **b)** BPA yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki  $\beta$ -CD-NMPS.

Adsorpsiyon işlemi öncesinde kullanılan  $\beta$ -CD-NMPS'lerin hacimce %10'u ( $D_v 10$ )  $1.59 \pm 0.01 \mu\text{m}$ , %50'si ( $D_v 50$ )  $449.78 \pm 3.98 \mu\text{m}$  ve %90'ı ( $D_v 90$ )  $762.89 \pm 6.74 \mu\text{m}$  aralığında olduğu saptanmıştır.  $m$ -NP yüklü adsorbanın süperkritik akışkan ile rejenerasyonu sonundaki  $\beta$ -CD-NMPS'lerin ise hacimce %10'u ( $D_v 10$ ), %50'si ( $D_v 50$ ) ve %90'ı ( $D_v 90$ ) sırasıyla;  $1.78 \pm 0.09 \mu\text{m}$ ,  $499.33 \pm 5.45 \mu\text{m}$  ve  $785.635 \mu\text{m}$  olarak

saptanmıştır. Rejenerasyon işlemi sonunda hacimce %10'u ( $D_v10$ ), %50'si ( $D_v 50$ ) ve %90 ( $D_v 90$ )'de sırasıyla %+11,32, %+11,02ve %+3,00bir şişme gözlenmiştir. Bu durum  $\beta$ -CD-NMPS'lerin oldukça rigid olmadığını göstergesidir. Ayrıca tüm adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorban boyutları 150-500 mm arasında olmasına karşın şişme deneylerinde elde edilmiş sonuçlardan partikül çapları hacimce %90'ı ( $D_v 90$ )'de 800  $\mu\text{m}$ 'e kadar çıkarılmıştır. Bu da bize eleklerden geçirilen  $\beta$ -CD-NMPS adsorbanlar küresel bir yapıya sahip olmadığını ifade etmektedir.



## KAYNAKLAR

- Aksu, A., Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal, T.** (1993). Atıksulardaki bakır, krom ve kurşun iyonlarının çeşitli mikroorganizmalarla adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 19, 285-293.
- Al-rawashdeh, N., Sadeh, K.** (2013). Inclusion complexes of sunscreen agents with  $\beta$ -Cyclodextrin: spectroscopic and molecular modeling studies. *Journal of Spectroscopy*, 1-11.
- Anonim**, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Nitrophenol>, Erişim Tarihi: 13.03.2019
- Bardakçı, B., Kalaycı, T., Kana Kınaytürk, N.** (2014). Spectroscopic investigation of the adsorption of nitrophenol isomers on ammonium zeolite of type “Y”. *Spectroscopy Letters*, 47, 621–629.
- Brunner, G.** (1994). Gas extraction an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes, *Steinkopff Darmstadt*, 186-195.
- Charles G. Hill, Jr.** (1977). An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. *John Wiley & Sons*, 594p, Kanada.
- Clarke, R. J., Coates, J. H., Lincoln, S. F.** (1988). *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 46, 205-249.
- Crini, G. and Morcellet, M.** (2002). Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science*, 25, 789–813.
- Dinçyürek, Ö.** (2006). Termik santral uçucu kül tiplerinin atık sulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 95s, Adana.
- Do, D. D.** (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics; *Imperial College Press*, London.
- Genç, N.**(2005). Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2, 101-116.
- Gidors, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Celzard A.** (2009). Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 491-501.
- Gidwani, B. and Vyas, A.** (2014). Synthesis, characterization and application of epichlorohydrin-  $\beta$ -cyclodextrin polymer. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 114, 130– 137.
- Gök, A.** (2012). Turunçgillerden farklı yöntemlerle uçucu yağ elde edilmesi ve kimyasal bileşiminin incelenmesi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*, 137s, İstanbul.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S.** (2005). The adsorption Kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, B131, 217-228.
- Gürten, İ. I.** (2008). Çay Atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 136s, Ankara.
- Hannay, J. and Hogarth, J.** (1879). On the solubility of solids in gases. *Royal Society of London*, 30,178–188.

- Ho, Y.S., McKay, G.** (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum Moss Peat*. *Water Research*, 34, 735-742.
- Huong, P., Lee, B., Kim, J., Lee, C.** (2016). Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. *Materials and Design*, 101, 210-217.
- Juang, R., Lin, S., Tsao K.** (2004). Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 46-52.
- Kirthika, K., Kumar, P. S.** (2009). Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. *Journal of Engineering Science and Technology*, 4, 351-363.
- Koyuncu, H., Yıldız, N., Salgın, U., Köroğlu, F., Çalimli, A.** (2011). Adsorption of *o*-, *m*- and *p*-nitrophenols onto organically modified bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1332-1339.
- Kristanti, R.A., Kanbe, M., Hadibarata, T., Toyama, T., Tanaka, Y., Mori, K.** (2012). Isolation and characterization of 3-nitrophenol-degrading bacteria associated with rhizosphere of *Spirodela Polyrhiza*. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1852-1858.
- Kutlular, Ö.** (2007). Bazı adaçayı ve kekik türlerinin uçucu yağlarının süper ısıtılmış su ile ekstraksiyonları ve GC-MS ile karakterizasyonları. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 83s, Denizli.
- Langmuir, I.** (1918). The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403.
- Lagergren, S.** (1898). Zur theorie der soogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, 4, 1-39.
- Lazim, Z. M., Hadibarata, T., Putech, M. H., Yusop, Z.** (2015). Adsorption characteristics of bisphenol a onto low-cost modified phyto-waste material in aqueous solution. *Water, Air and Soil Pollution*, 226,34-45
- Machin, R., Velaz, I., Isasi, J.R.** (2009). Sorption of phenols by single and mixed cyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 83(1-2), 283-289.
- Moraitopoulos, I., Ioannou, Z., Simitzis, J.** (2009). Adsorption of phenol, 3-nitrophenol and dyes from aqueous solutions onto an activated carbon column under semi-batch and continuous operation. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 3 (10), 533-557.
- Qingchuan, C., Rui, Z., Wang, J., Li, L., Xuhong, G.** (2012), Spherical particles of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrin polymers and their capability for phenol removal, *Materials Letters* 79, 156–158.
- Sahena, F., Zaidul, I.S.M., Jinap, S., Karim, A.A., Abbas, K.A., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M.** (2009). Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction- a review, *Journal of Food Engineering*, 95, 240-253.
- Salgın, S., Salgın, U., Ayluçtarhan M.** (2016). Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: its application for removal of *p*-nitrophenol. *American Chemical Science Journal*. 16 (4), 1-10.
- Salgın, S., Salgın, U., Vatanserver, Ö.** (2017). Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin nanosponge and its application for the removal of *p*-nitrophenol from Water. *Clean Soil, Air and Water*, 4(10) 1-10.
- Sarıkaya, Y.** (1997). Fizikokimya, *Gazi Kitabevi*, 1121s, Ankara.
- Satterfield, C.** (1980). Heterogeneous Catalysis in Practice, *Mc-Graw Hill Book*

- Company Ltd.*, New York, 452 p.
- Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. and Parkin, G.F.** (2013). Chemistry for Environmental Engineering and Science, *International Edition*, 768s, New York.
- Shamsipur, M., Fat'hi, M.R., Yamini, Y., Ghiasvand A.R.** (2002). Solubility determination of nitrophenol derivatives in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 23, 225-231.
- Solms, J. ve Egli, R.H.**, (1965). Harze mit Einschlusshohlräumen von Cyclodextrin-Struktur. *Helvetica Chimica Acta*, 48, 1225–1228.
- Sulu, M.** (2000). Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 9, 22-24.
- Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K., Yang, J.**,(2018). Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71,1-18.
- Tien C.** (2019). Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications, *Elsevier*, 216p, New York.
- Tuğ, E.** (2018). Manyetik demir oksit tabanlı siklodekstrin nanoadsorbentlerin sentezi. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 59s, Sivas.
- Xie, Q., Li, L., Pan, J., Meng, M., Song, Z., Zhu, W., Wang, B., Yu, P.** (2014). Molecularly imprinted  $\beta$ -cyclodextrin/kaoline particles for the selective recognition and binding of bisphenol A. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 720-728.
- Yıldız, N.** (2002). Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu (Proje Raporu). *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, 95s, Ankara.
- Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C., Huang, W., Hu, J.** (2009). Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer crosslinked by citric asid: synthesis and adsorption properties toward thenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* ,63,195-201.



## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel bilgiler**

Adı Soyadı Tuğba BAŞARA  
Doğum Yeri ve Tarihi Ankara, 01.02.1993  
Medeni Hali Evli  
Yabancı Dil İngilizce  
İletişim Adresi Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü  
58140 Sivas  
E-posta Adresi ty.chemical.engineer@gmail.com

### **Eğitim ve Akademik Durumu**

Lise Fatih Sultan Mehmet Anadolu İmam Hatip Lisesi, 2010  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2016  
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2019

### **İş Tecrübesi**

Kangal Termik Santrali Stajyer, 2015