



**MANYETİK DEMİR OKSİT TABANLI SİKLODEKSTRİN
NANOADSORBENTLERİN SENTEZİ**

EMRE TUĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2018**



T.C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK DEMİR OKSİT TABANLI SİKLODEKSTRİN
NANOADSORBENTLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre TUĞ
(201592121178)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema SALGIN

SİVAS
ARALIK 2018

Emre TUĞ'un hazırladığı ve “**MANYETİK DEMİR OKSİT TABANLI SİKLODEKSTRİN NANOADSORBENTLERİN SENTEZİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sema SALGIN**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Hasan Hüseyin DURMAZUÇAR**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. M. Oğuzhan ÇAĞLAYAN**
Bilecik Şeyh Edebali 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.





Tüm hakları saklıdır

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Emre TUĞ, 2018

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 tüm yazılı bilgi ve sonuçları bilimsel olarak kurallara uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması 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, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

11.12.2018

Emre TUĞ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden sınırsızca yararlandığım ve her zaman akademik açıdan gelişimime katkıda bulunan, çalışmalarım bana yol gösteren ve başarılı sonuçlara ulaşmama yardımcı olan saygı değer danışmam hocam Prof. Dr. Sema SALGIN'a çok teşekkür ederim. Deneysel sonuçlarımın yorumlanmasında ve bazı aşılması zor konularda engin bilgi birikimi ile verdiği fikirlerle çalışmama destek olan saygı değer hocam Prof. Dr. Uğur SALGIN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden yardımını esirgemeyen sayın hocalarım Arş. Gör. Dr. Nagihan TUZLALI'ya, Abdullah Gül Üniversitesi Nanoteknoloji Bölümü'nden Arş. Gör. Dr. Derya DİNÇYÜREK EKİCİ'ye ve araştırma grubu üyelerimiz Kimya Yüksek Mühendisi Halil İbrahim ÇETİNTAŞ ve Mustafa ÇAKAL'a ve Kimya Mühendisi Hasan Zeynel ENDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, maddi manevi desteğini esirgemeyen çok sevdiğim aileme özellikle her başarımın mimarisi olan ve dualarını benden esirgemeyen canım annem Naciye TUĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

MANYETİK DEMİR OKSİT TABANLI SİKLODEKSTRİN NANOADSORBENTLERİN SENTEZİ

Emre TUĞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sema SALGIN

2018, 59+ xviii sayfa

Su canlıların hayatta kalabilmesi için oldukça önemlidir. Suyun özellikle insan hayatındaki vazgeçilmezliği enerji üretiminde, endüstriyel tesislerde, tarımsal üretimin her alanında ve evsel kullanımlarda gerekliliği tartışılmazdır. Son zamanlarda içme suyu ve endüstriyel temiz suya olan ihtiyaçtan dolayı sudan organik/inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Suda organik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki temel problem bu kirleticilerin birçok kimyasal bileşiğe karşı düşük afinite göstermeleridir. Günümüzde aktif karbon, zeolit, aktif bentonitler gibi geleneksel adsorbentler, bu kirleticileri etkin bir şekilde uzaklaştırmak için yetersiz kalmaktadır. Schardinger dekstrinleri olarak bilinen siklodekstrin (CD)'ler sudaki çözünürlüklerinden dolayı doğrudan sudan organik kirleticilerin gideriminde kullanılamazlar. Çeşitli bifonksiyonel ajanlarla bağlandıktan sonra üç boyutlu ağ yapıya sahip suda çözünmeyen polimer formu oluşturabilirler. Suda çözünmeyen CD bazlı adsorbentler, sudan fenolik bileşikler gibi organik kirleticilerin ayrılması için yeni adaylardır. Adsorpsiyon proseslerinde nanoadsorbentlerin kullanımı mikron altı veya mikron boyutundaki partiküllerle kıyaslandığında popüler hale gelmiştir. Ancak nano adsorbentlerde partikül içi difüzyon kısıtlaması adsorpsiyon hızının ve kullanılabilen kapasitesinin özellikle makro moleküller için azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle yüksek yüzey alanına ve düşük difüzyon direncine sahip adsorbentlerin geliştirilmesi pratik uygulamalarda önem kazanmıştır. Manyetik nanoadsorbentler hem manyetik ayırma tekniğinin hem de nano boyutlu materyallerin avantajlarına sahiptir. Son

zamanlarda manyetik nanopartikül bazlı CD adsorbentleri sentezleme çabaları cazip bir konudur.

Bu projede, 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 epiklorohidrin (EPI)'in tepkimesiyle sentezlenen CD polimerlerin nanogözenekli ağ yapısı içine enkapsüle edilmiştir. Manyetik CD nanoadsorbent sentezine CD/manyetik nanopartikül oranı (w/w) ve CD türü (α -CD, β -CD ve karboksimetil (CM)- β -CD) etkileri incelenmiştir. Sentezlenen manyetik CD adsorbentlerin sudan organik kirletici *p*-nitrofenol (*p*-NP)'ü ayırma performansı adsorpsiyon deneyleriyle belirlenmiştir. pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, adsorbent boyutu ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Manyetik CD nanoadsorbentler FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance), VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ve SEM (Scanning Electron Microscopy) analizleriyle karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Siklodekstrin, manyetik demir oksit, nanoadsorbent, organik kirletici.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MAGNETIC IRON OXIDE BASED CYCLODEXTRIN NANOADSROBENT

Emre TUĞ

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sema SALGIN

2018, 59 + xviii pages

Water is very important for the survival of living things. The indispensability of water, especially in human life, is undisputed to necessity in energy production, industrial facilities, agricultural production and domestic use. The main problem in the removal of organic pollutants from water is that these pollutants show low affinity to many chemical compounds. Traditional adsorbents such as activated carbon, zeolite and active bentonites are insufficient to effectively remove these pollutants. Cyclodextrins (CDs) known as Schardinger dextrans cannot directly be used for removing organic pollutants from water due to their solubility in water. They can be formed water-insoluble polymers with three-dimensional networks after being linked with various bifunctional agents. The water-insoluble CD based polymers are novel candidates for the separation of organic pollutants, such as phenolic compounds from water. Adsorption using nano-sized adsorbents is becoming more popular when compared to sub-micron to micron sized particles. However, the existence of intraparticle diffusion in the nanoadsorbents may lead to the decreases in the adsorption rate and usable capacity, particularly for macromolecules. Therefore, the development of an adsorbent with large surface area and small diffusion resistance has significant importance in practical use. Magnetic nanoadsorbents have the advantages of both magnetic separation techniques and nano-sized materials. Recently, efforts to synthesize magnetic nanoparticle-based CD adsorbents are an attractive issue.

In this project, magnetic CD nanoadsorbents were synthesized. The magnetic iron nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method and their surfaces are functionalized with the silanization reaction. The synthesized magnetic particles were encapsulated by the nanoporous network structure of the CD polymers which is synthesized by the reaction of CD and the crosslinking agent epichlorohydrin (EPI). The effects of the ratio of CD/magnetic nanoparticle (w/w) and type of CD (α -CD, β -CD and carboxymethyl (CM)- β -CD) on the synthesis of magnetic CD nanoadsorbents were examined. The performance of the synthesized magnetic CD adsorbents for the removal of the organic pollutant *p*-nitrophenol (*p*-NP) from water was determined through adsorption experiments. The effects of several parameters such as pH, temperature, adsorbent dosage, adsorbent size and stirring rate on the adsorption process were investigated. The characterizations of magnetic CD nanoadsorbents were done by FTIR (Fourier Transform Infrared), VSM (Vibrating Sample Magnetometer) and SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis.

Key Words: Cyclodextrin, magnetic iron oxide, nanoadsorbent, organik contaminants.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|--------------|
| TEŞEKKÜR | vii |
| ÖZET | viii |
| ABSTRACT | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xvi |
| SİMGELER DİZİNİ | xvii |
| KISALTMALAR DİZİNİ | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1 Siklodekstrinlerin Yapısı ve Özellikleri..... | 3 |
| 2.2 Siklodekstrinlerin İnklüzyon Kompleksi Oluşturma Mekanizması.... | 7 |
| 2.3 Siklodekstrin Nanosüngerlerin Genel Üretim Yöntemleri..... | 10 |
| 2.4 Çapraz Bağlayıcı Türüne Göre Siklodekstrin Nanosüngerler..... | 11 |
| 2.4.1 Siklodekstrin bazlı üretan nanosüngerler..... | 11 |
| 2.4.2 Siklodekstrin bazlı karbonat nanosüngerler..... | 12 |
| 2.4.3 Siklodekstrin bazlı ester nanosüngerler..... | 12 |
| 2.4.4 Siklodekstrin bazlı eter nanosüngerler..... | 13 |
| 2.5 Siklodekstrin Nanosüngerlerin Kullanım Alanları..... | 14 |
| 2.6 Suda Çözünmeyen Manyetik β -CD-EPI Nanoadsorbentlerin Sentezi. | 15 |
| 2.7 Manyetik Nanopartiküller ve Özellikleri..... | 17 |
| 2.8 Literatür Özeti..... | 20 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 25 |
| 3.1 Materyal..... | 25 |
| 3.2 Manyetik Demir Oksit Nanopartikül Sentezi..... | 25 |
| 3.3 Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu..... | 27 |
| 3.4 Manyetik Özellikli Siklodekstrin Adsorbentlerin Sentezi..... | 27 |
| 3.4.1 Manyetik β -CD adsorbentlerin EPI çapraz bağlayıcısı ile sentezi..... | 28 |
| 3.4.2 Manyetik α -CD ve CM- β -CD adsorbentlerin EPI çapraz bağlayıcısı ile sentezi..... | 28 |
| 3.5 Adsorpsiyon Deneyleri..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 3.6 Desorpsiyon Deneylei..... | 29 |
| 3.7 Analitik Yöntemler..... | 30 |
| 3.7.1 Spektrofotometrik yöntemler..... | 30 |
| 3.7.2 Karakterizasyon yöntemleri..... | 30 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... | 31 |
| 4.1 Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Karakterizasyonu..... | 31 |
| 4.2 Manyetik CD Adsorbentlerin FTIR Spektrumları ve Adsorpsiyon Kapasitesi..... | 32 |
| 4.2.1 Manyetik β -CD adsorbent sentezine demir nanopartikül miktarının etkisi..... | 37 |
| 4.3 Manyetik Adsorbentlere <i>p</i> -NP Adsorpsiyonu..... | 41 |
| 4.4 Manyetik Adsorbentlerden <i>p</i> -NP Desorpsiyonu..... | 45 |
| 5. SONUÇLAR..... | 48 |
| KAYNAKLAR..... | 51 |
| EKLER..... | 57 |
| EK-1 <i>p</i> -NP için kalibrasyon doğrusu..... | 58 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 59 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1 Nişastanın glikoziltransferaz enzimi tarafından dekstrinlere parçalanması | 4 |
| Şekil 2.2 (a) CD'in 2,3 ve 6 konumlarındaki hidroksil grupları, (b) CD'in hidrofobik ve hidrofilik yüzeyleri..... | 6 |
| Şekil 2.3 Doğal CD'lerin (α -, β - ve γ -CD) yapısı | 7 |
| Şekil 2.4 α -, β - ve γ -CD'lerin moleküler boyutları | 8 |
| Şekil 2.5 β -CD ile <i>p</i> -NP arasında inklüzyon kompleksi oluşumu | 9 |
| Şekil 2.6 Promellitik β -CD NS sentez reaksiyonunun şematik gösterimi..... | 13 |
| Şekil 2.7 Bazık ortamda manyetik β -CD ile EPI arasındaki kimyasal reaksiyon..... | 15 |
| Şekil 2.8 Manyetik β -CD ile EPI arasındaki olası reaksiyonlar..... | 16 |
| Şekil 2.9 Silanlama tepkimesi ile manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu..... | 20 |
| Şekil 3.1 Birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik demir oksit nanopartiküllerin üretim tepkimesi..... | 26 |
| Şekil 3.2 Manyetik nanopartiküllerin neodyum mıknatıs ile yıkanması..... | 26 |
| Şekil 3.3 Manyetik demir nanopartikülün APTES ile yüzey modifikasyon tepkimesi..... | 27 |
| Şekil 4.1 FTIR spektrumu; (a) Orijinal manyetik demir oksit nanopartiküller, (b) Yüzeyi silanlanmış manyetik demir oksit nanopartiküller..... | 31 |
| Şekil 4.2 FTIR-ATR spektrumları; (a) β -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik β -CD adsorbent..... | 33 |
| Şekil 4.3 FTIR-ATR spektrumları; (a) CM- β -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik CM- β -CD adsorbent..... | 34 |
| Şekil 4.4 FTIR-ATR spektrumları; (a) α -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik α -CD adsorbent..... | 35 |
| Şekil 4.5 Farklı manyetik CD adsorbentler ile <i>p</i> -NP adsorpsiyonu; zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi..... | 36 |
| Şekil 4.6 Farklı miktarlarda Fe ₃ O ₄ nanopartikül içeren β -CD adsorbentlerin | |

| | | |
|-------------------|---|----|
| | FTIR spektrumu; (a) 0.01 g, (b) 0.072 g, (c) 0.1 g..... | 37 |
| Şekil 4.7 | Farklı miktarlarda Fe ₃ O ₄ nanopartikül içerenβ-CD adsorbentlerin neodyum mıknatısla etkileşimi..... | 38 |
| Şekil 4.8 | Fe ₃ O ₄ nanopartikül ve manyetikβ-CD adsorbentlerin VSM analizleri..... | 39 |
| Şekil 4.9 | SEM fotoğrafları: (a) Manyetik demir oksit nanopartikül, (b) Manyetik β-CD adsorbent..... | 40 |
| Şekil 4.10 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: pH etkisi..... | 41 |
| Şekil 4.11 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: Sıcaklık etkisi..... | 42 |
| Şekil 4.12 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: Karıştırma hızı etkisi..... | 43 |
| Şekil 4.13 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: Adsorbent boyutunun etkisi..... | 44 |
| Şekil 4.14 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: Adsorbent miktarının etkisi..... | 45 |
| Şekil 4.15 | Zamanla <i>p</i> -NP derişiminin değişimi: Farklı çözücülerle desorpsiyon..... | 46 |
| Şekil E1 | <i>p</i> -NP için kalibrasyon doğrusu..... | 58 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| Çizelge 2.1 α -, β - ve γ -CD'lerin bazı özellikleri | 7 |
| Çizelge 2.2 Manyetik demir oksit nanopartikül sentez yöntemleri..... | 17 |



SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-----------------------------|--|
| C* | <i>p</i> -NP sıvı faz denge derişimi, g/L |
| C₀ | <i>p</i> -NP başlangıç derişimi, g/L |
| C_S | Manyetik CD adsorbentlerdeki <i>p</i> -NP derişimi, g/L |
| m | Adsorbent miktarı, g |
| q | Adsorbent başına adsorplanan <i>p</i> -NP miktarı, $g_{p-NP}/g_{M-\beta-CD}$ |
| V | Çözelti hacmi, mL |
| λ | Dalga boyu, nm |



KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---------------------------------|--|
| APTES | : 3-aminopropiltrioksisilan |
| APTMS | : 3-aminopropiltrimetoksisilan |
| ATR | : Azaltılmış toplam yansıma |
| CD | : Siklodekstrin |
| CD-NS | : Siklodekstrin nanosünger |
| CD-ONC | : Düzgün gözenekli karbona aşılınmış siklodekstrin |
| CM-β-CD | : Karboksimetil beta siklodekstrin |
| DDE | : Diklorodifenil trikloroetilen |
| DDT | : Diklorodifenil trikloroetan |
| DMF | : Dimetil formamid |
| EDTA | : Etilendiamin tetraasetik asit |
| EPI | : Epiklorohidrin |
| FTIR | : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi |
| HDI | : Hekzametilen diizosiyonat |
| MB | : Metilen mavisi |
| MNP | : Manyetik nanopartikül |
| NMR | : Nükleer manyetik rezonans |
| NP | : Nanopartikül |
| NS | : Nanosünger |
| ONC | : Düzgün gözenekli karbon |
| <i>p</i>-NP | : <i>p</i> -nitrofenol |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskopu |
| TDI | : Tolüen diizosiyonat |
| TEM | : Transmisyon elektron mikroskopu |
| TG/DTA | : Termogravimetrik/Diferanssiyel termal analiz |
| TGA | : Termogravimetrik analiz |
| UV | : Ultraviyole |
| VSM | : Titreşimli örnek manyetometre |
| XRD | : X ışını kırınımı |
| α-CD | : Alfa siklodekstrin |
| β-CD | : Beta siklodekstrin |

1. GİRİŞ

Çevre, canlıların yaşamları boyunca karşılıklı olarak ilişki ve etkileşim içinde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır. Başka bir deyişle organizmanın var olduğu ortam ve koşullardır. Bir ilişkiler sistemi olan çevrenin bozulması ve çevre sorunlarının ortaya çıkması, yaşam döngüsü içerisinde insanların ve diğer canlıların hayati fonksiyonlarını tehdit eden en önemli unsurlardır. Çevre kirliliği; hava, su, toprak, elektromanyetik ve gürültü kirliliği gibi birçok alanları içermektedir. Su canlıların hayatta kalabilmesi için oldukça önemlidir. Suyun özellikle insan hayatındaki vazgeçilmezliği enerji üretiminde, endüstriyel tesislerde, tarımsal üretimin her alanında ve evsel kullanımlarda gerekliliği tartışılmazdır. Son zamanlarda içme suyu ve endüstriyel temiz suya olan ihtiyaçtan dolayı sudan organik/inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Bu tür kirleticileri içeren toksik ve kanserojen özelliklerinden dolayı çevreye salınmadan önce kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki temel problem bu kirleticilerin birçok kimyasal bileşiğe karşı düşük afinite göstermeleridir. Atık sulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılması için sayısız yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon gibi yöntemler yer almaktadır. Adsorpsiyon ekonomik ve etkinlik açısından bu yöntemler arasında oldukça dikkat çekmektedir. Günümüzde geleneksel yöntemler aktif karbon, zeolit ve bentonitler gibi adsorbentleri kullanarak adsorpsiyon, filtrasyon ve ters osmoz gibi membran proseslerini içerir. Bu yöntemler pestisitler, dezenfeksiyon yan ürünleri, monosiklik aromatik hidrokarbonlar, metil tersiyer bütül eter, tolüen ve fenol türevleri gibi çok düşük derişimlerde (ppb) bile kanserojen etkisi olan bileşiklere karşı çok yetersizdir. Son yıllarda yapılan akademik çalışmalarda siklodekstrin (CD) bazlı polimerlerin sudan organik kirleticilerin ppb seviyesinde bile uzaklaştırıldığı bildirilmiştir (Vatansever, 2015; Ayluçtarhan, 2015; Del Valle, 2004; Crini and Crini, 2013).

CD'ler suda çözünür polimerler oldukları için adsorpsiyon proseslerinde doğrudan kullanılmamışlardır. Çeşitli çapraz bağlayıcılar ile CD'ler suda çözünmez formda ve/veya demir nanopartiküller (Fe_3O_4) ile manyetik özellikli olarak sentezlenmişlerdir. Manyetik CD nanoadsorbentler, geleneksel yöntemlere biyouyumluluğu, süper paramayetik özelliği, toksik olmama ve adsorpsiyon ortamından kolay ayrılma gibi

özellikleri ile üstünlük sağlamaktadır. Bu üstün özelliklerinden dolayı manyetik CD nanoadsorbentler atık sudan kirliliklerin uzaklaştırılması, protein katkıları ve ilaç taşıma gibi birçok alanlarda kullanılmaktadır.

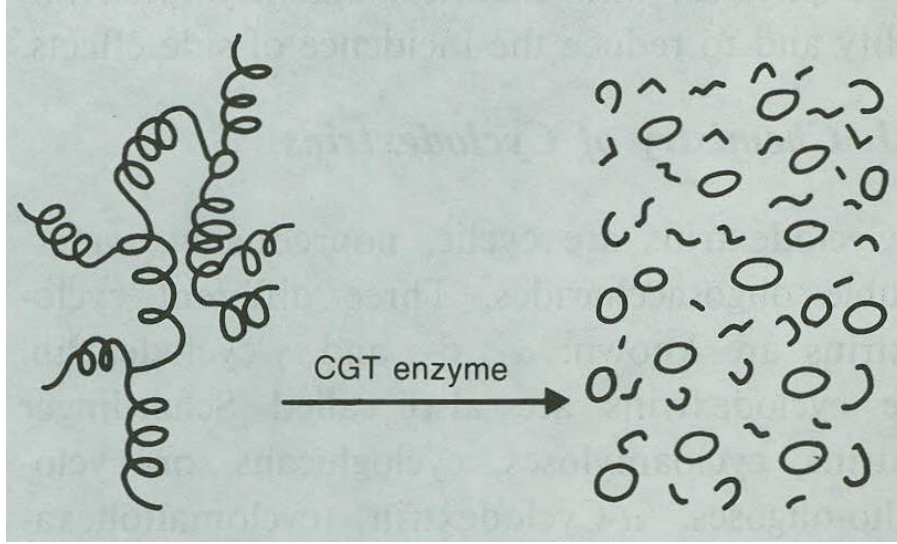
Manyetik ayırma, katı-sıvı faz ayırma teknikleri etkin ayırma için oldukça önemli bir yöntemdir. Hızlı, doğru, basit ve etkili bir ayırma yöntemi olduğundan dolayı oldukça ilgi çekicidir. Manyetik CD nanoadsorbentler ile hedef moleküller inklüzyon kompleksi oluştururlar. Bu kompleks sayesinde uzaklaştırılmak istenilen kirlilik siklodekstrin içerisine hapsolür ve harici manyetik alan yardımı ile adsorbentler ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılır.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerdeki organik kirleticilere karşı yüksek afiniteye sahip farklı tür CD'ler ve manyetik demir oksit nanopartiküllerin konjügasyonu sağlanarak manyetik özellikli CD nanoadsorbentler sentezlenmiştir. Manyetik demir nanopartiküller birlikte çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. CD'ler kimyasal çapraz bağlayıcı ajanı epiklorohidrin (EPI) ile manyetik demir nanopartiküllere bağlanmıştır. Sentezlenen nanoadsorbentlerin etkinliği *p*-nitrofenol (*p*-NP) adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent boyutu ve adsorbent miktarı gibi parametreler manyetik β -CD nanoadsorbentler kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca manyetik β -CD nano-adsorbentlerden *p*-NP'nin desorpsiyonu farklı çözücülerle incelenmiştir. Sentezlenen manyetik partiküllerin ve CD nanoadsorbentlerin karakterizasyonları FTIR, VSM ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Siklodekstrinlerin Yapısı ve Özellikleri

Siklodekstrin (CD)'ler α -1,4 glikozidik bağlarıyla bağlı olan altı, yedi, sekiz veya daha fazla sayıda glikopiranoz birimlerinden oluşan oligosakkaritlerdir. CD'ler glikotransferaz enzimi tarafından (CGT) en önemli polisakkaritlerden biri olan nişastanın bozulması sırasında moleküller arası traglikolizasyonu ile elde edilen halkalı polimerlerdir (Şekil 2.1). CD'lerin tarihi kimyager ve eczacı Antonie Villers'in enzimlerin çeşitli karbonhidratlar üzerindeki çalışmalarıyla -özellikle patates nişastasındaki bütirik ferment *Bacillus amylobacter* (*Clostridium butyricum*) çalışması- 19. yy'ın sonlarında Fransa'da başlamıştır. 1881 yılında Villers saf olmayan *Bacillus amylobacter* ile nişastadan dekstrin üretimi esnasında oluşan atık alkollerde kristalinleri keşfetti. 1903'de Franz Schardinger nişastayı çözebilen ve Villers'in rapor ettiği selülozine oldukça benzer ürünler ile kristalin oluşturabilen mikroorganizmaların ısıya oldukça dayanıklı bir türünü keşfetti. Schardinger çürütücü mikroorganizmalar içeren nişasta temelli ortamlarda sıklıkla selülozin oluştuğunu gözlemledi. Aynı zamanda nişastanın parçalanması ve kristalin ürünlerinin oluşmasından sorumlu bir bakteri türünü izole etmeyi başardı ve *Starin II* olarak adlandırdı. Ayrıca iyodin reaksiyonu, basit bir kalorimetrik test, kullanarak polisakkaritleri kristalin dekstirin A ve kristalin dekstirin B olmak üzere ikiye ayırdı. 1904 yılında nişasta içeren ürünler ve şekerden aseton ile etil alkol üretebilen yeni bir mikroorganizmayı izole etti ve *Bacillus maceran* olarak adlandırdı. Nişastanın yaklaşık % 25-30'nun *Bacillus maceran*'lar tarafından kristalin dekstrinlere dönüştüğü gözlemledi. Schardinger kendi ürettiği kristalize ürünleri kristalize dekstrin α - ve kristalize dekstrin β - olarak adlandırdı. Bu yüzden CD'ler Schardinger dekstrinleri, sikloamilozlar ve siklomaltozlar olarak da adlandırılmaya başlandı (Szejtli, 1990, 2004; Dumitriu, 2001; Kurkov ve Loftson, 2013; Crini, 2014).

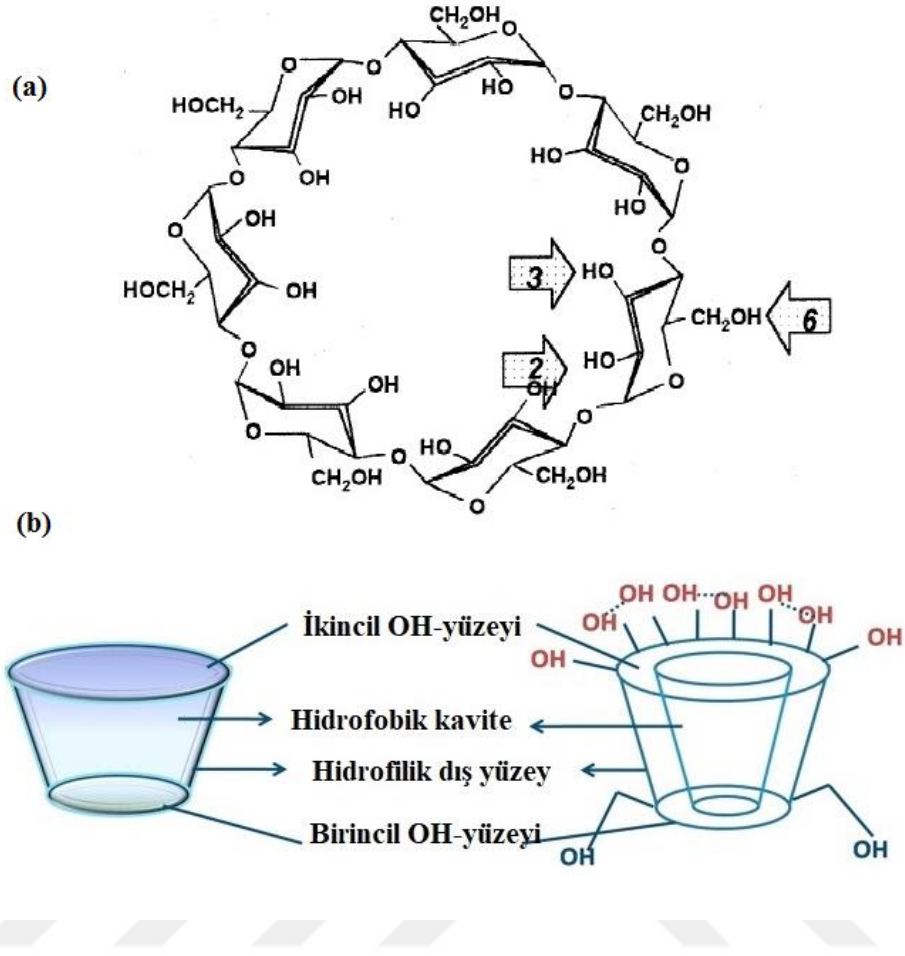


Şekil 2.1 Nişastanın glikoziltransferaz enzimi tarafından dekstrinlere parçalanması (Szejtli, 1990).

1942 yılında Freudenburg ve Cramer X-ray kırınım metodunu kullanarak γ -CD'yi keşfetmiştir ve α - ve β -CD'lerin yapısını aydınlatmıştır. 1950'lerde French ve Cramer, çalışma gruplarıyla birlikte, CD'leri saf bileşenlerine ayırmışlar ve bileşenlerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini doğru bir şekilde karakterize etmişlerdir. Bu gelişmelerle birlikte CD'lerin endüstriyel üretimleri hızlı bir şekilde artmıştır ve birçok makale, patent ve toksikolojik çalışmalar yapılmıştır. 1970'lerin başlarında CD'lerin bulunmasının zor olması, pahalı olması ve toksik olabileceği düşünüldüğünden dolayı çok az kullanılmıştır ancak 1980'li yıllarda bazı şirketler endüstri alanında CD'leri kullanarak bu bileşiklerin önerildiği gibi kullanıldığında toksik bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. 1990'ların ortalarında binlerce ton CD uygun fiyatlarda kullanıcılara sunulmuştur ve son 15 yılda ise Almanya, Macaristan, Fransa, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da CD üretim fabrikaları kurulmuştur (Aslan, 2012; Crini ve Crini, 2013).

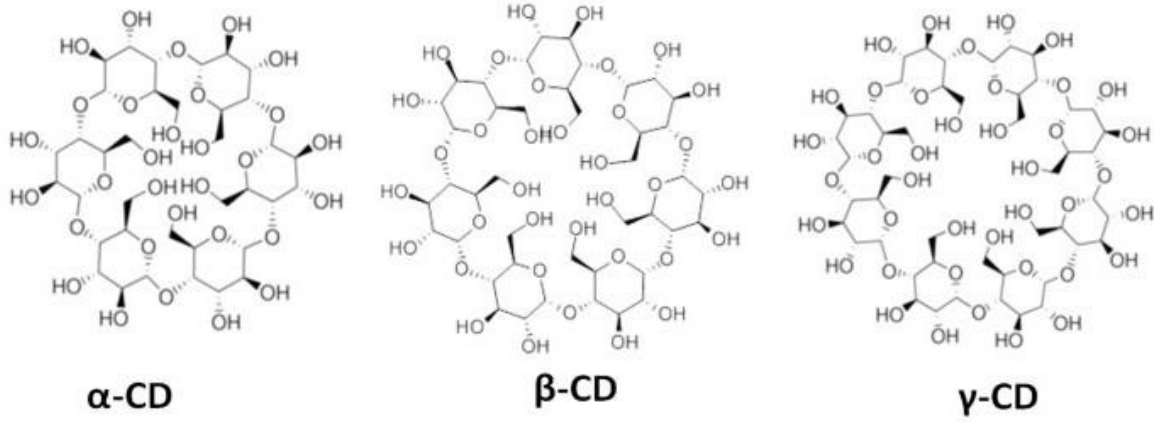
CD'ler, α -1,4-glikosidik bağları yoluyla birbirlerine bağlanmış susuz glikopiranoz birimlerinden oluşan biyosentetik halkalı oligomerlerdir. Temel olarak *Bacillus maceransin* glikotransferaz enzimi ile nişastanın tepkimesiyle elde edilen nişasta türevleridir. CD'lerin silindirik kesik koni formu şeklinde tanımlanmış karakteristik halkalı yapıları vardır. Bunların dış kısmı hidrofilik iken iç kısmı hidrofobiktir. CD halkaları glikoz birimlerinin sayısına bağlı olarak yaklaşık 8 Å derinliğinde ve 5-10 Å

apa sahiptir. Oligosakkarit halka formları sırasıyla dar ve geniş uçlarda yer alan glikoz birimleri 1. ve 2. hidroksil grupları ile torus (simit) şeklinde dir. CD'de mevcut hidroksil gruplarının temel de u türü vardır: 2. ve 3. konumlarında bulunan ikincil hidroksil grupları ve 6 konumunda bulunan birincil hidroksil gruplarıdır. Hidroksil gruplarının bu türleri arasında, C-6'da bulunan birincil hidroksil grubu en fazla nükleofil özellikte olanıdır. C-2'deki hidroksil grubu en asidik ve C-3'deki hidroksil ise en erişilemezdir. İkincil hidroksil grupları (C-2 ve C-3) halkanın geniş kenarında, birincil hidroksil grupları (C-6) ise diğer kenarda bulunmaktadır. Bu zellik CD'lere hidrofilik özellik katmakta ve böylece suda znmesini sağlamaktadır. Kavitenin iç kısmında ise C-3 ve C-5 hidrojen atomları ile glikozidik oksijen köprüleri bulunmaktadır ve bu durum kaviteye hidrofobik bir özellik kazandırmaktadır (şekil 2.2). CD molekülünde bir glikopiranoz nitesinin C-2 hidroksil grupları, bitişiğindeki C-3 hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturabildiği ve bu hidrojen bağları ile molekülde sekonder bir hidrojen kemerinin oluştuğu ve bunun da CD'ye oldukça sağlam bir yapı kazandırdığı belirtilmiştir. β -CD'nin znrlğnn düşük olmasının bu molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanabileceği bildirilmiştir. Bu hidrojen bağları β -CD'nin ortamda bulunan su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğini azaltmaktadır. Bu özelliğinden dolayı β -CD sulu zeltide kolaylıkla çöktürülüp ayrılabilir ve CD'ler içinde en ucuz, en çok bulunan ve en çok kullanılanıdır.



Şekil 2.2 (a) CD'in 2,3 ve 6 konumlarındaki hidroksil grupları, (b) CD'in hidrofobik ve hidrofilik yüzeyleri (Azath vd., 2011).

Doğada altı, yedi ve sekiz adet α -(1-4) bağlı glikozil birimleri içeren CD'ler mevcuttur. Bu CD'ler sırasıyla α -, β -, γ -CD'ler olarak bilinirler (Şekil 2.3). Bu CD'lere ait bazı özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir (Sikder vd., 2019).



Şekil 2.3 Doğal CD'lerin (α -, β - ve γ -CD) yapısı (Sikder vd., 2019).

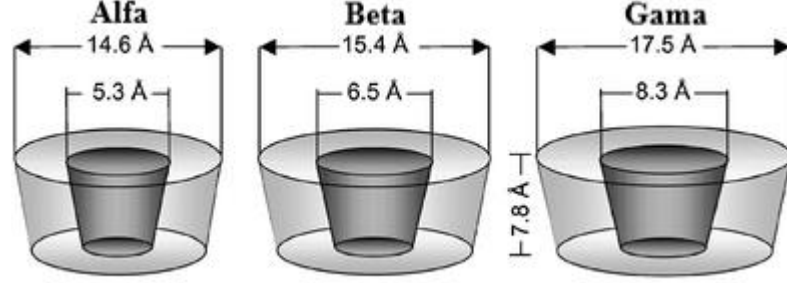
Çizelge 2.1 α -, β - ve γ -CD'lerin bazı özellikleri (Taneri, 2004).

| Siklodekstrinler | α -CD | β -CD | γ -CD |
|---|--------------|-------------|--------------|
| Glikoz sayısı | 6 | 7 | 8 |
| Boşluk çapı (Å°) | 5 | 6 | 8 |
| Yükseklik (Å°) | 7.9 | 7.9 | 7.9 |
| Çap (Å°) | 14.6 | 15.7 | 17.5 |
| Yaklaşık boşluk hacmi (m ³) | 174 | 262 | 427 |
| Molekül ağırlığı | 973 | 1135 | 1297 |
| Sudaki çözünürlük (mg/10mL) | 14.5 | 1.85 | 23.2 |
| Erime noktası (°C) | 275 | 280 | 275 |
| Kristal suyu % ağırlık | 10.2 | 13.2-14.5 | 8.13-17.7 |
| 1 g CD'deki ~ boşluk hacmi (mL) | 0.10 | 0.14 | 0.20 |

2.2 Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksi Oluşturma Mekanizması

CD'lerin en önemli özellikleri istenilen moleküller ile inküzyon kompleksi (konakçı-konuk) oluşturabilme yetenekleridir. İnküzyon kompleksi konakçı ve konuk arasında boyutsal bir olaydır. CD'lerin konakçı-konuk türü kompleks oluşturabilme yetenekleri doğrudan siklodekstrinlerin boşluk çaplarıyla ilgilidir. α -CD en küçük çapa (5.3Å) sahiptir, dolayısıyla kompleks oluşturmak için çok uygun değildir. β -CD'in çapı 6.5Å,

γ -CD'in çapı ise 8.3Å olup pek çok molekül ile kompleks oluşturabilmektedir (Şekil 2.4) (Aslan, 2012).



Şekil 2.4 α -, β - ve γ -CD'lerin moleküler boyutları (Aslan, 2012).

Konuk moleküller konakçı molekül CD'in kavitesine hapsolür. Bu özellik sayesinde CD'ler istenilen molekülleri bulunduğu ortamdan çok kolay bir şekilde uzaklaştırabilir ya da uygun bir ortama dâhil edebilir. Konuk molekülünün CD kavitesine hapsedilmesi, kavite içinde bulunan su molekülleri ile polaritesi daha düşük konuk moleküllerinin yer değiştirmesi sonucu gerçekleşir. Bu işlem enerji açısından apolar konuk molekül ile hidrofobik kavite arasında tercih edilen bir etkileşimdir. İnklüzyon kompleksi oluşumunun en önemli itici gücü iki ana bileşenden oluşur: Bir tarafta su molekülleri ve apolar kavite arasındaki itici güç diğer tarafta yığın su molekülleri ve apolar konuk arasındaki itici güçtür. Kısacası bu güçler;

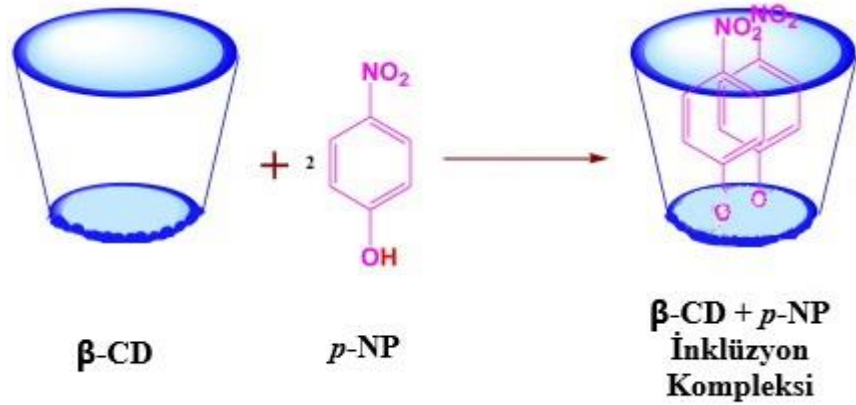
- CD içindeki su molekülü-CD kavitesi ile su-konuk molekül arasındaki polar/apolar etkileşiminin daha çok tercih edilen konuk molekül-CD kavitesi arasındaki etkileşimle yer değiştirmesi
 - Kompleksleşme sırasında CD-halka geriliminin kopması
 - Konuk ve konakçı molekül arasındaki van der Waals etkileşimleri, ayrıca bazı konuk moleküllerle de hidrojen bağı etkileşimlerinin oluşumu
- şeklinde ifade edilebilir.

CD ile konuk molekül arasındaki inklüzyon kompleksi oluşumu ise şu şekilde açıklanabilir.

- Su molekülleri CD kavitesini terk ederek, gaz haline karşılık gelen bir enerji seviyesine ulaşırlar. Bunun sonucunda van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarının sayısı azalır. Bu arada serbest su moleküllerinin üç-boyutlu rotasyonel dereceleri artar.

- Azalan bağlar sonucu CD halkasının konformasyon enerjisi azalır.
- Apolar konuk molekül ideal gaz gibi davranarak boş CD kavitesine yerleşir ve van der Waals etkileşimleri ve bazen de hidrojen bağları oluşumu ile kompleks elde edilir.
- Yer değiştiren su molekülleri gaz halden sıvı hale yoğunlaşır. Entalpi ve entropideki değişimler suyun kondensasyonunda görülen ile eş değerdir.
- Su molekülü konuk molekülünün dışarıda kalan bölümünü çevreler ve CD molekülünün hidrate kabuğu ile birleşir (Cramer, 1967; Loftson ve Brewster, 1996; Szejtli, 2004; Taneri, 2004).

İnklüzyon kompleksi oluşumu esnasında hiçbir kovalent bağ oluşmaz veya parçalanmaz ancak konuk moleküllerin fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olurlar. Sulu çözeltilerde hafif apolar CD kavitesi enerjisel olarak tercih edilmeyen (polar-apolar etkileşim) su molekülleri tarafından işgal edilir ve bu nedenle sudan daha az polar olan uygun "konuk moleküller" ile kolayca yer değiştirebilir. Şekil 2.5'te β -CD ile para-nitrofenol (*p*-NP) arasında inklüzyon kompleksi oluşumu şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.5 β -CD ile *p*-NP arasında inklüzyon kompleksi oluşumu (Azath vd., 2011).

Oluşan inklüzyon kompleksleri, kararlı amorf veya mikro kristal maddeler olarak izole edilebilir. Bu kompleks oluşumunun en temel sonuçları şu şekildedir;

- Çözünmüş fazdaki konuğun konsantrasyonu önemli ölçüde artarken serbest CD konsantrasyonu azalır. Bu durum her zaman geçerli değildir, çünkü iyonize konuk veya hidrojen bağı oluşturan (örneğin fenolik) bileşikler CD'nin çözünürlüğünü arttırabilir.
- Konuğun spektral özelliği değişir.
- İnküde edilen molekülün reaktivitesi değişir. Genelde reaktivite azalır ancak çoğu durumda CD, çeşitli reaksiyonları hızlandıran ve reaksiyon yolunu değiştiren yapay bir enzim gibi davranır.
- İnküde edilen konuğun difüzyonu ve uçuculuğu önemli ölçüde azalır.
- Önceden hidrofobik olan konuk, kompleksleşme ile hidrofilik hale gelir.

CD ve konuk moleküllerin birleşimi ile oluşan CD/konuk kompleksinin ayrışması bir termodinamik denge ile gerçekleşir (Crini vd., 2018).

2.3 Siklodekstrin Nanosüngerlerin Genel Üretim Yöntemleri

CD bazlı nanosüngerleri hazırlamak için kullanılan yöntemler genel olarak eriyik yöntemi, çözücü yöntemi, ultrason destekli yöntem ve mikrodalga destekli yöntem olarak dört gruba ayrılabilir. Bu yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

Eriyik yönteminde, çapraz bağlayıcılar CD'ler ile muamele edilir ve 100 °C'ye ısıtılarak homojen hale getirilir. Manyetik karıştırıcıda 5 h boyunca tepkime devam ettirilir ve karışım soğumaya bırakılır. Son olarak reaksiyona girmeyen çözücüler ve yan ürünler tekrarlanan yıkama işlemleri ile uzaklaştırılır.

Çözücü yönteminde, dimetilformamid (DMF) veya dimetilsülfoksit (DMSO) gibi çözücüler çapraz bağlayıcıyı çözmek için kullanılır. Diğer yandan polimer, polar aprotik çözücüler ile işlem görür ve bu karışım çapraz bağlayıcı çözeltisine eklenir. 10 °C'den çözücünün kaynama sıcaklığına kadar değişen farklı sıcaklıklarda 1-48 h arasında tepkime gerçekleştirilir. Tepkime sonunda soğutulmuş çözeltiye distile su eklenmesi ile ürün elde edilir. Son olarak ürünün geri kazanılması için vakum altında filtrasyon yapılır ve uzun süreli Soxhlet ekstraksiyonu ile saflaştırma gerçekleştirilir. Elde edilen ürün küresel katı nanopatiküllerdir. Bu nanosüngerlerin boyutlarının küçültülmesi yüksek basınçlı homojenizasyon tekniği ile mümkündür.

Ultrason destekli yöntem, yöntemin başlangıcında polimerler çözücü olmaksızın sonikasyon altında çapraz bağlayıcılar ile işlem görür. Bu yöntemde susuz β -CD ve difenilkarbonat karıştırılır ve 5 h boyunca 90 °C'de sonikasyona tabi tutulur. Sonraki kristallendirme ve saflaştırma adımları eriyik ve çözücü yöntemlerine benzerdir.

Mikrodalga destekli yöntem, reaksiyon süresini önemli ölçüde azaltan siklodekstrin nanosüngerlerin sentezi için basit bir yöntemdir. Bu nanosüngerler daha yüksek kristallik derecesine sahiptir. Geleneksel ısıtma yöntemine göre kıyaslandığında mikrodalga destekli nanosünger sentezi reaksiyon süresinde 4 kat azalma göstermiştir ve aynı zamanda homojen boyutlu partikül dağılımı ile üniform kristallik sağlamıştır (Sherje vd., 2017).

2.4 Çapraz Bağlayıcı Türüne Göre Siklodekstrin Nanosüngerler

2.4.1 Siklodekstrin bazlı üretan nanosüngerler

Üretan (veya karbamat) CD-NS'ler genellikle diizosiyonat türü bağlayıcılar kullanılarak sentezlenir. CD'ler azot atmosferi altında 16 ile 24 h' te 70 °C DMF çözeltisi varlığında heksametilen diizosiyanat (HDI) ve tolüen-2,4-diizosiyanat (TDI) gibi uygun diizosiyanatlar ile tepkimeye sokulur. Artık DMF çözeltisi aseton ile yıkanarak uzaklaştırılır ve çapraz bağlı polimer toz formda elde edilir. Üretan nanosüngerler rijit bir yapıya, kimyasal bozulmaya karşı yüksek dirence ve hem katı hem de organik ortamlarda ihmal edilebilir şişme derecesine sahiptir. Bu nanosüngerler organik molekülleri bağlama yeteneğine sahiptir ve büyük ölçüde suyun arıtımında kullanılır.

Karbamat CD-NS'ler ilk olarak Li ve Ma tarafından, β -CD ile HDI ve TDI reaksiyonuyla sentezlenmiş ve atık su arıtmalarında kullanılmıştır. Aktif karbon adsorbenti ile kıyaslandığında bu CD-NS'ler *p*-NP gibi bazı organik moleküllerin uzaklaştırılmasında -düşük konsantrasyonlarda (10^{-7} - 10^{-9} M) bile adsorplayabildiği ve ppb seviyesine düşürdüğü- kayda değer bir performans göstermiştir. Mamba vd. enerji üretim tesislerinin besleme sularından organik kirleticilerin uzaklaştırılması için üretan CD-NS'leri çalışmışlardır. Uçucu bileşikler ve çözünmüş organik karbon fraksiyonları ile sırasıyla % 90 ve % 84'e kadar adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir (Caldera vd., 2017).

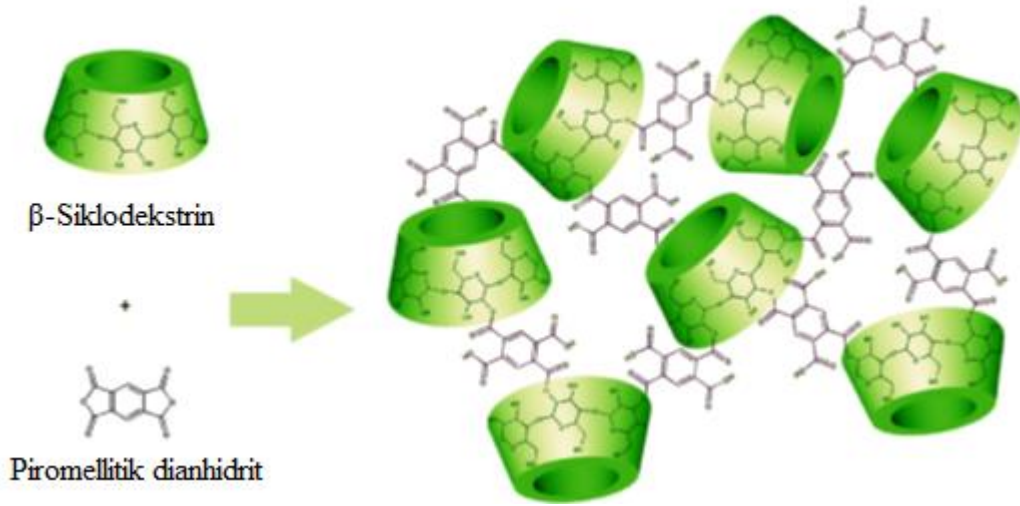
2.4.2 Siklodekstrin bazlı karbonat nanosüngerler

CD bazlı karbonat NS'ler 1,1-karbonildiimidazol, trifosgen ve difenilkarbonat gibi aktif karbonil bileşikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu NS'ler kısa çapraz bağlara sahiptir bu sayede az şişme kapasitesi, asidik ve bazik çözeltilere karşı iyi kararlılık gösterirler. Reaksiyon, oda sıcaklığında veya 80 ile 100 °C çözücü (DMF) varlığında veya yokluğunda yani çözücü veya eriyik tekniklerin ikisi de kullanılarak gerçekleştirilebilir. Karbonat CD-NS'lerin bazı önemli özellikleri arasında polarlığı ayarlanabilmesi ve kavite boyutlarının değiştirilebilir olması bulunmaktadır. Karbonat CD-NS'lerin bazı önemli özellikleri, polarlığı ayarlanabilir ve kavitelerinin boyutları değiştirilebilir. Amorf yapılı çapraz bağlı polimerler çözücü metot, kristalin yapılar ise eriyik yöntem kullanılarak elde edilir. Üretan NS'lere benzer şekilde karbonat NS'leri de düşük yüzey alanı ve bazı organik moleküller için belirgin bir afinite gösterir. Bazı durumlarda adsorpsiyon performansları aktif karbonun vermiş olduğu performanslardan daha iyidir.

Toratta ve Cavalli β -CD karbonat nanosüngerlerin atık sulardan kalıcı organik kirleticileri uzaklaştırma yeteneklerini incelemişlerdir. Test edilen tüm kalıcı organik kirleticiler için nanosüngerlerin adsorpsiyon etkinliği aktif karbon tarafında gerçekleştirilen adsorpsiyon veriminden daha yüksek olduğunu ve bu NS'lerin kirleticilerin % 99.5'ni uzaklaştığını gözlemlediler (Caldera vd., 2017).

2.4.3 Siklodekstrin bazlı ester nanosüngerler

Ester NS'ler genellikle CD'ler ve promellitik dianhidrit, etilendiamin-tetraasetik dianhidrit (EDTA dianhidrit), bütan tetrakarboksilik dianhidrit, sitrik asit vb. gibi dianhidritler veya di/polikarboksilik asitlerden sentezlenir. Reaksiyon ekzotermik olarak çok hızlı gerçekleşir. Karbonat ve üretan NS'lerin aksine ester NS'ler genellikle kayda değer miktarda suyu absorbe edebilirler ve hidrojen bağları oluşturabilirler. Bu NS'lerin şişme yetenekleri genellikle çapraz bağlayıcıya bağlıdır; düşük yoğunluklu çapraz bağlayıcı daha fazla su alır. Ester NS'lerin kimyasal stabilitesi, sulu ortamlarda karbonat ve üretan NS'lerden daha kolay hidrolize uğrar. Şekil 2.6'da promellitik dianhidrit ve β -CD tepkimesi sonucu oluşan ester bazlı NS'lerin tepkimesi verilmiştir.



Şekil 2.6 Promellitik β -CD NS sentez reaksiyonunun şematik gösterimi (Caldera vd., 2017).

2.4.4 Siklodekstrin bazlı eter nanosüngerler

CD bazlı eter NS'ler CD'ler ile epiklorhidrin, bisfenol A diglisidil eter, etilen glikol diglisidil eter gibi epoksit grupları içeren çapraz bağlayıcılar ile sentezlenir. Bu tür NS'ler yüksek kimyasal direnç ve ayarlanabilir şişme özelliği sergiler. Epiklorhidrin toksik olmasına rağmen CD-NS'lerin literatürde bildirilen çalışmaların çoğu epiklorhidrin ile çapraz bağlı CD-NS'lerdir. CD bazlı eter nanosüngerlerin sentezi genellikle bir bazın varlığında suda gerçekleştirilir. Deneysel koşullara göre suda çözünebilir veya çözünmeyen polimerler elde edilebilir.

Farmasötik alanda epiklorhidrin CD-NS'ler anti-inflamator ve antifungal bileşikler gibi ilaçların taşınımı, yaraların iyileştirme süreçlerini hızlandırmak ve hem kuru sıkıştırma hem de yaş granülasyon sistemlerinde tablet parçalanmasını önlemek için kullanılır. Gıda teknolojisinde istenmeyen tat, koku ve renklerin giderilmesinde kullanılır. β -CD bazlı eter NS'lerin adsorpsiyon özellikleri hem çapraz bağlayıcı zincir uzunluğuna hem de çapraz bağlama derecesine bağlıdır. Farklı miktarlarda polietilen glikol diglisidil eter ile çapraz bağlayıcı tarafından elde edilen çözünmez β -CD polimerler daha kısa bir çapraz bağlama zincirine sahiptir ve bisfenol A'nın adsorbe edilmesinde kullanılmıştır (Caldera vd., 2017).

2.5 Siklodekstrin Nanosüngerlerin Kullanım Alanları

CD'ler, inklüzyon kompleksleri sayesinde analitik kimya, biyokimya, farmasötik, gıda, kozmetik, tarım vb. alanlarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda CD'ler ağır metallerin ve organik/inorganik moleküllerin topraktan, sudan ve havadan uzaklaştırılmasında önemli rol oynarlar. Ayrıca stabilizasyon, atık su arıtımı ve adsorpsiyon uygulamalarında oldukça tercih edilmektedir. Üretilen tüm CD ve türevlerinin % 10'dan azı ilaç endüstrisi tarafından tüketilmektedir. En büyük CD tüketicisi gıda ve kozmetik endüstrisidir. CD'ler ayrıca,

- Kozmetik ürünlerinde hassas bileşenleri çözmek ve emülsiyonları stabilize etmek, aktif bileşenlerin cilde emilimini artırmak, belirli bileşenlerin kötü kokularını azaltmak veya tamamen uzaklaştırmak ve aktif bileşenlerin uçma/buharlaşıma, oksidasyon veya ışık yoluyla kaybını azaltma
- Gıda endüstrisinde kararlı aroma tozları ve yağ içindeki su emülsiyonlarının stabilizasyonunda ve yağ içeren bileşenlerden kolesterolün uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca ambalajlara böcek ve mantar ilaçlarını bağlayarak gıdaların raf ömrünü uzatma
- Tekstil endüstrisinde immobilize CD'ler; doğal ve sentetik liflerin bağlanması, ter veya sigara dumanı gibi hoş olmayan kokuların maskelenmesi ve uzaklaştırılması, ev ve tuvalet ürünlerinde koku giderme ve CD'ler tarafından ilaç bağlanan giysiler ile yaklaşan böcekleri uzaklaştırma
- Ahşap ürünleri korumak için yapılara mantar oluşumunu engelleyen ilaçları aşılama ve emülsiyon tipi kaplamalar içeren poliüretan malzemelerin viskozitelerini artırma veya azaltma
- Topraktaki çözünmez poliaromatik hidrokarbonlu bileşikler kavitelelerine hapsedip sulu faza geçirerek toprak mikroorganizmaları tarafından sindirilmesi
- Ayrıca çevreyi kirleten sentetik agro-kimyasalların dozunu ayarlama veya etkinliğini artırma, oldukça uçucu bileşenlerin tespiti, koku ve tatları maskeleyme,

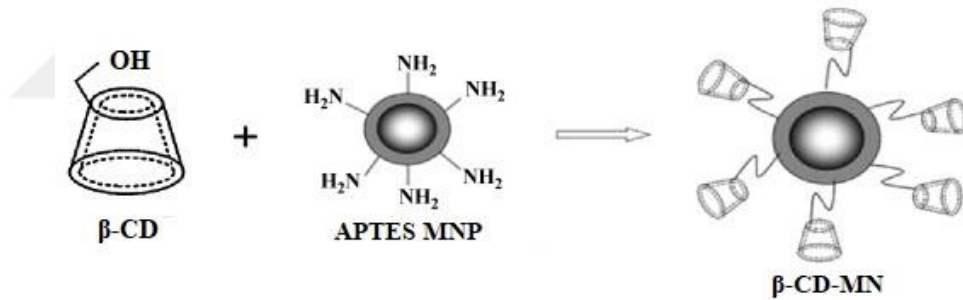
gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

CD'ler suda ve birçok organik çözücüde çözündüğü için içme suyu ve atık su arıtımında doğrudan kullanılamazlar. Çeşitli çapraz bağlayıcılar ile suda çözünmeyen CD polimerler elde edilmektedir. Bu çapraz bağlayıcıların türüne ve CD/çapraz bağlayıcı

oranına bağılı olarak istenilen türde suda çözünür veya çözünmez CD polimerler elde edilebilirler (Del Valle, 2004; Loftsson ve Brewster, 2010; Gidwani ve Vyas, 2014).

2.6 Suda Çözünmeyen Manyetik β -CD-EPI Nanoadsorbentlerin Sentezi

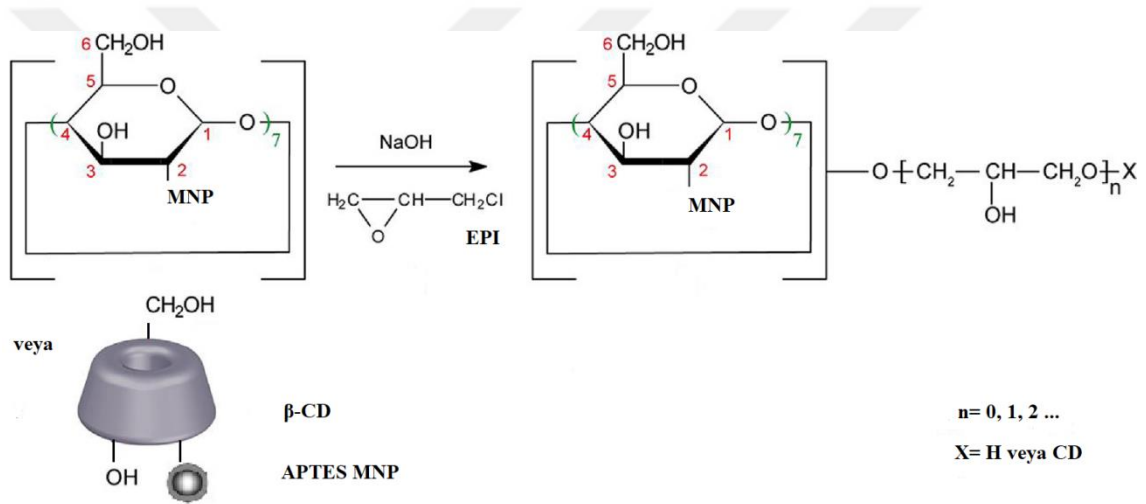
Sudaki çözünürlüklerinden dolayı CD'ler ayırma ve saflaştırma proseslerinde doğrudan kullanılmazlar. Dolayısıyla CD'lerin çözünmez fazda üretilmesi veya katı bir destek üzerine tutturulması gereklidir. Ayrıca CD polimerler ile adsorpsiyon prosesleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesine rağmen adsorpsiyon sonrası çözelti ortamından bu adsorbentleri uzaklaştırmak oldukça zor ve ekonomik açıdan pahalıdır. Üstün süperparamanyetik özellikleri ile manyetik nanopartikül (MNP)'ler bu sorunun üstesinden kolaylıkla gelmektedir. MNP'ler üzerine CD polimerler aşılınarak adsorbentlere manyetik özellik kazandırılır ve harici manyetik alan yardımı ile adsorpsiyon sonrası bu adsorbentler çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilir. Şekil 2.7'de yüzeyi modifiye edilmiş MNP'lerle β -CD tepkimesi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.7 Manyetik nanopartiküllere β -CD polimerlerinin bağlanması (Renard vd., 1995).

Günümüzde suda çözünmeyen manyetik CD bazlı nanoadsorbentlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamalarına yönelik sayısız literatür çalışmasına erişilebilmektedir (Badruddoza, 2011a; Crini ve Crini, 2011; Crini vd., 2018). β -CD sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı (1.85 mg/10mL) bu çalışmalarda oldukça tercih edilmektedir. Bu CD'nin en önemli ve kullanışlı özelliklerinden biri yüksek kimyasal reaktivitesidir. β -CD birimleri 2-, 3- ve 6- pozisyonlarında kimyasal olarak modifiye edilebilir 21 tane hidroksil grubuna sahiptir. Bu $-OH$ grupları reaktiftir ve birçok bağlantı kurabilirler. C_6 'daki $-OH$ grubu en reaktif ve C_3 'teki $-OH$ grubu en az reaktif olanıdır. Bu reaktiviteler arasındaki fark çok yüksek değildir. Daha doğrusu bu fark reaksiyon koşullarına, özellikle sıcaklığa ve alkaliniteye bağlıdır. Hidroksil grupları,

özel kullanım alanlarında farklı türler (iyonik olmayan, katyonik veya anyonik) vermek için birincil/ikincil yüzeyde ya da her iki yüzeyde de yer değiştirme reaksiyonlarına ve kimyasal modifikasyona izin verir. Farklı çapraz bağlama ajanları ile bu modifikasyon gerçekleştirilebilir. İlk ve en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardan biri olan EPI, epoksit ve kloroakril grubu olmak üzere iki farklı fonksiyonel grup içeren çapraz bağlayıcıdır. Bu çapraz bağlama ajanı ne güvenli ne de çevre dostudur. Tehlikeli çevresel kirletici ve potansiyel kanserojen olarak bilinir. Ayrıca insanlar ile temasında ciddi endişelere yol açmaktadır. Ancak EPI ile suda çözünmez çapraz bağlı manyetik CD polimerlerin hazırlanması ve uygulamaları oldukça kolaydır. Şekil 2.8'de bazik bir ortamda EPI çapraz bağlama ajanı ile manyetik β -CD moleküllerinden suda çözünmez manyetik β -CD polimerler elde edilmiştir (Crini ve Crini; 2013).



Şekil 2.8 Bazik ortamda manyetik β -CD ile EPI arasındaki kimyasal reaksiyon (Crini vd., 2018).

Manyetik β -CD molekülleri EPI ile reaksiyona girer. Elde edilen yan zincirdeki epoksit halka, başka bir manyetik β -CD'nin $-\text{OH}$ grubu ile tepkimeye girer veya hidrolizlenebilir. Hidroliz reaksiyonu sonrası elde edilen ürün EPI ile tekrar tepkimeye girebilir ve tekrar β -CD molekülü ile tepkime gerçekleştirebilir. Ayrıca EPI çapraz bağlanan polimerdeki hem β -CD hem de EPI ile ve magnetit nanopartiküllerin amin grupları ile tepkimeye girebilir. Bu olgunlaştırma reaksiyonları suda çözünmez katı bir faz gözlemlenene kadar devam eder. β -CD/EPI mol oranı elde edilen manyetik nanoadsorbentlerin suda çözünürlüğünü değiştirmektedir. 1/33 mol oranının üzerindeki reaksiyonlarda suda çözünmez polimerler elde edilebilmektedir. (Renard, 1995; Romo vd., 2006; Jiang vd., 2010; Crini vd., 2018).

2.7 Manyetik Nanopartiküller ve Özellikleri

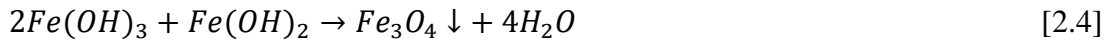
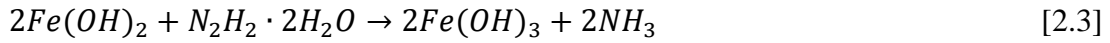
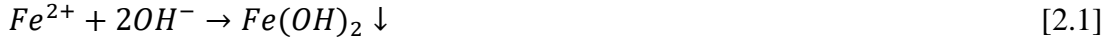
Eşsiz boyut, biyouyumluluk, düşük toksisite ve süperparamanyetik özelliklerinden dolayı manyetik nanopartiküller fizik, tıp, biyoloji, çevre ve malzeme bilimi gibi çeşitli alanlarda gelecek vadede malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır. Manyetik demir oksit nanopartikül üretim yöntemleri Çizelge 2.2'de sunulmuştur. Sentez yöntemine ve şartlarına bağlı olarak; FeO (wustit), Fe₃O₄, α-Fe₂O₃ (hematit), γ-Fe₂O₃ (maghemit), ε-Fe₂O₃, β-Fe₂O₃ gibi çeşitli demir oksit türleri üretilebilir. Belirtilen demir oksitler arasında magnetit ve maghemit oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar gerçekleştirilen sentez yöntemlerinden en yaygın olarak üretilen manyetik demir oksit nanopartikül türleridir.

Çizelge 2.2 Manyetik demir oksit nanopartikül sentez yöntemleri.

| Yöntem | Tepkime sıcaklığı, °C | Tepkime süresi | Çözücü | Yüzey modifikasyon ajanı | Boyut dağılımı | Şekil kontrolü | Verim |
|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|--|-----------------------------|----------------|--------|
| Birlikte çöktürme | 20-90 | Dakika | Su | Gerekli, tepkime sırasında veya sonrasında eklenir | Bağlı olarak dar bir aralık | İyi değil | Yüksek |
| Isıl bozunma | 100-320 | Saat-gün | Organik bileşik | Gerekli, tepkime sırasında eklenir | Oldukça dar bir aralık | Çok iyi | Yüksek |
| Mikro-emülsiyon | 20-50 | Saat | Organik bileşik | Gerekli, tepkime sırasında eklenir | Bağlı olarak dar bir aralık | İyi | Düşük |
| Hidro-termal sentez | 220 | Saat-gün | Su-etanol | Gerekli, tepkime sırasında eklenir | Oldukça dar bir aralık | Çok iyi | Orta |

Yöntemlerden en popülerleri [Fe(acac)_n] veya [Fe(CO)_m] demir komplekslerinin surfektan ve organik çözücü varlığında ısıl bozunmadır. Başlangıç çözeltilerinin oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi ile olgunlaştırma periyodu üretilen manyetik nanopartiküllerin morfoloji ve boyut kontrolleri için en önemli parametrelerdir. Diğer genel olarak kullanılan yöntem ise birlikte çöktürmedir. Bu yöntem büyük ölçekte uygulanabilir olması ve basit olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bu yöntemde magnetit (Fe₃O₄) nanopartiküller, Fe²⁺/Fe³⁺ tuz çözeltisine baz eklenmesi ile oluşur. Demir tuzlarının türüne, Fe²⁺/Fe³⁺ oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH ve iyonik gerilime bağlı olarak, nanopartiküller farklı boyut, şekil ve bileşimde sentezlenir. Bu yöntem ile üretilen manyetik demir oksit nanopartikül polidispers boyuta sahip olma eğilimleri nedeni ile magnetit oluşumu sırasında ortama organik şelat ajanlarının (sitrik, glukonik,

oleik asit gibi karboksilat iyonları vb.), polimerik ajanların (polivinil alkol, dekstran, nişasta vb.) eklenmesi monodispers manyetik demir oksit nanopartikül üretimi için gereklidir. Birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik demir oksit nanopartikül üretim tepkimesi basamakları aşağıda verilmiştir.



Her iki yönteminde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Isıl parçalanma ile sentezlenen manyetik nanopartiküller genelde monodispers boyutta ve yüksek kristalizasyona sahip olmalarına karşın sadece polar olmayan çözücü içinde çözünürler. Dolayısıyla bu yöntem ile üretilen manyetik nanopartiküllerin biyolojik uygulamalarda kullanılabilmesi ve sulu çözelti içine aktarılabilmesi için ligand bağlanması gibi yüzey modifikasyonlarına ihtiyacı vardır. Aksine birlikte çöktürme yönteminde, suda çözünebilir manyetik nanopartiküller üretilebilir, ancak polidispers boyutta zayıf kristalizasyon gözlemlenebilir.

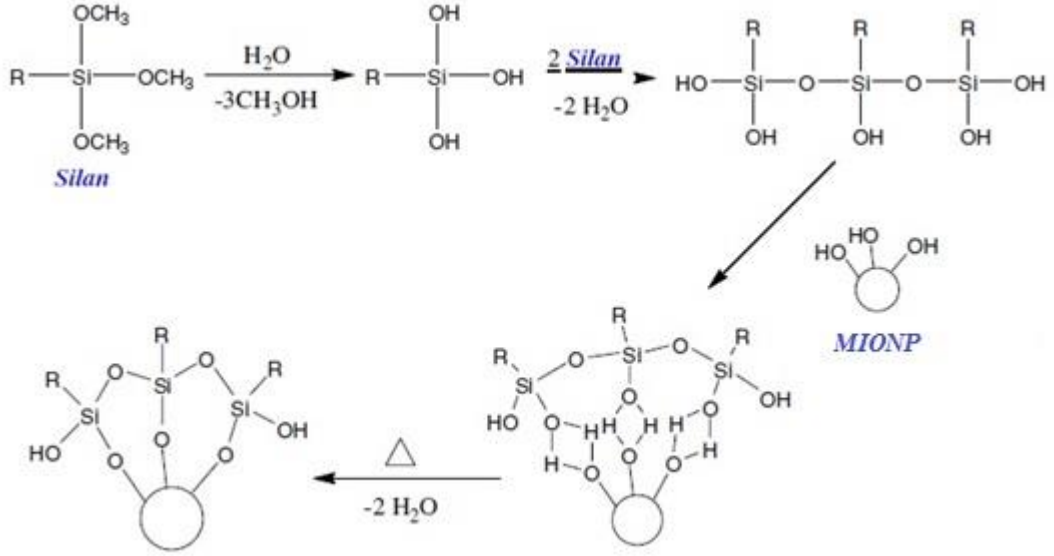
Manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzey kimyasının kontrolü, biyolojik temelli uygulamalar için gereklidir. Süspansiyon içerisindeki manyetik demir oksit nanopartiküllerin stabilitesini üç temel etkileşim kontrol eder; bunlar hidrofobik-hidrofilik etkileşimler, manyetik etkileşimler ve van der Waals kuvvetleridir. Manyetik nanopartiküller ara yüzey veya tüm yüzey enerjisini minimize etmek için van der Waals kuvvetlerinin etkileşimlerinden dolayı süspansiyon içerisinde daha büyük kümeler haline gelme eğilimindedirler. Elde edilen iri topaklar orjinal manyetik özellikleri azaltır. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin modifikasyonu sadece koloidal stabilizasyona yol açan partiküllerin birikmesini/yığılmasını engellemez ayrıca onları suda çözünür ve biyoyumlu hale getirir.

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu için farklı kriterler mevcuttur. Yüzey bileşimi ve yapısı, yüzey kaplama tabakasının sentezi ve tasarımında çok önemlidir. Bu yaklaşımlar, Stöber yöntemi ve diğer sol-jel yöntemleriyle inorganik öncülerin

polikondenzasyonu veya organik monomerlerin polimerleşmesine dayalı çekirdek-kabuk yapısının oluşması ile sonuçlanan kovalent bağlanma, küçük moleküllerin veya polimerlerin adsorpsiyonu işlemlerini içerir. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin silanlama tepkimesi ile yüzeyinin fonksiyonel hale getirilmesinde, temel olarak silisten oluşan bir inorganik kabuğun sentezi vardır. Silis kaplama Stöber işlemi yoluyla ya da sentez yoluyla bir mikroemülsiyon ortamında gerçekleştirilir. Silika türleri yaygın olarak manyetik demir oksit nanopartiküllerin stabilitesini iyileştirmek ve dış ortamdan partikülün çekirdeğini korumak için kullanılmaktadır. Ayrıca, silika yüksek biyoyumludur ve yüzeyde biyolojik moleküllerin kovalent bağlanmasını sağlayan amin, tiol, karboksil gibi aktif gruplarını içermektedir.

Yüzey modifikasyonunda kullanılan 3-aminopropiltrioksosilan (APTES), 3-aminopropiltrimetoksosilan (APTMS), *p*-aminofeniltrimetoksosilan ve merkaptopropiltrioksosilan gibi silan yapıları sırasıyla amino ve sülfidril gruplarını sağlamak için kullanılırlar. Şekil 2.9'da APTMS kullanılarak manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinin silanlama tepkimesi verilmiştir. Burada, manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzeyi üzerindeki hidroksil grupları, Si-O bağlarının oluşumunu sağlayarak silan moleküllerinin metoksi grubu ile tepkimeye girmesini sağlamaktadırlar (Salgın, 2016).

Günümüzde özel yüzey kimyası ile manyetik nanopartiküller çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar bu adsorbentlerin etkinliğini, kapasitesini, seçiciliğini ve yeniden kullanılabilirliğini belirlemede önemli rol oynar. Nanopartiküllerin küçük boyutları, iç difüzyon direncinin olmaması ve yüksek yüzey alanı hacim oranı kirleticilerin uzaklaştırılması için daha iyi bir kinetik sağlamaktadır (Badruddoza, 2011a).



Şekil 2.9 Silanlama tepkimesi ile manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu.

2.7 Literatür Özeti

Badruddoza vd. (2011b) bir yeni nanoadsorbent olarak CM- β -CD kaplı Fe_3O_4 nanopartikülleri sentezleyerek sulu çözeltilerden metilen mavisinin (MB) giderilmesini incelemiştir. CMCD-MNP (C) (iki basamaklı) ve CMCD-MNP (P) (tek basamaklı) adsorbentleri sırasıyla manyetik yüzey üzerine CM- β -CD'yi karbodiimid kullanılarak kovalent bağlar ile bağlayarak ve birlikte çöktürme yöntemiyle Fe_3O_4 üretimi esnasında CM- β -CD'in eklenmesi ile sentezlediklerini bildirmişlerdir. TEM ve VSM analizleri ile hem CMCD-MNP (C)'nin hem de CMCD-MNP (P)'nin ortalama 12 nm çapa sahip olduklarını belirlemişlerdir. Manyetik yüzeyler üzerine CM- β -CD'nin bağlanmasını FT-IR, TGA ve zeta potansiyel analizleri ile incelemiştir. CMCD-MNP (C) ve CMCD-MNP (P) üzerine aşılınmış CM- β -CD'nin miktarını TGA analiz sonuçlarına göre sırasıyla ağırlıkça % 12 ve % 4.7 olarak tayin etmişlerdir. Her iki adsorbentin MB'nin adsorpsiyonunun pH ve MB'nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir. MB'nin adsorpsiyonu 4-10 pH aralığında sabitken 12 pH ve 25 °C sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun daha fazla olduğunu (277.8 mg/g) ve serbest enerji değişiminin negatif değerde olması ile adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Tek-basamaklı yöntem ile üretilen CMCD-MNP (P)'nin iki-basamaklı yöntem ile üretilen CMCD-MNP (C)'ye göre daha iyi adsorpsiyon

performansı gösterdiği ve bununun nedeninin CMCD-MNP (P)'nin adsorpsiyon için aktif konum sağlayan CM-β-CD'yi daha fazla içermesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Absorbe MB'nin asetik asit içeren metanol çözeltisi ile yüzeyden desorbe etmişlerdir ve bu nanoadsorbentleri harici manyetik alan yardımı ile yeniden kazanmışlardır. Badruddoza vd. CM-β-CD modifiyeli manyetik nanopartiküllerin atık sulardan metilen mavisi boyasını uzaklaştırabilmek için uygun adsorbentler olduğunu ve adsorpsiyonda verimli olarak kullanılacaklarını ifade etmişlerdir (Badruddoza vd., 2011b).

Badruddoza vd. (2011c) çalışmalarında, magnetit ve adsorpsiyon özelliği ile manyetik özelliklere sahip CM-β-CD ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ nanopartiküller içeren yeni nanoadsorbentleri başarılı bir şekilde sentezlediklerini bildirmişlerdir. Manyetik nanoadsorbentler üzerine CM-β-CD'nin aşılmasını FTIR, TGA ve XPS analizleri ile incelemişlerdir. Bu manyetik nanoadsorbentler sulu çözeltilerden Cu⁺²'yi verimli bir şekilde uzaklaştırılabilmekte olduğunu ve çözelti pH'nın CMCD-MNP'lerin Cu⁺²'nin adsorplanmasını büyük ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında en uygun pH değerini 6 olarak belirlemişlerdir. Cu⁺² adsorpsiyonunun 30 min içinde dengeye ulaştığını ve 15 min içerisinde % 90 Cu⁺²'nin adsorplandığını gözlemlemişlerdir. Cu⁺² adsorpsiyon kinetiği sözde-ikinci sıra adsorpsiyon kinetiğini izlemekte ve denge eşitliğinin Langmuir adsorpsiyon modeli ile uyumlu olduğunu saptamışlardır. CMCD-MNP'lerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, 47.2 mg/g olarak hesaplamışlar ve literatürde yer alan diğer manyetik adsorbentlerden oldukça verimli olduğunu bildirmişlerdir. FTIR ve XPS analizlerin her ikisinde de CMCD-MNP'lerin üzerindeki oksijen atomları yüzey-komplekslerinde Cu⁺² için ana bağlayıcı olduğunu analizlemişlerdir. Bakır iyonlarını sitrik asit ve etilen diamin tetraasetik asit disodyum (Na₂EDTA) çözeltileri ile CMCD-MNP'lerden etkili bir şekilde desorplanmışlardır. Çalışmalarında CMCD-MNP adsorbentlerin manyetik ayırma teknolojisi kullanılarak atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için umut verici olduğunu ifade etmişlerdir (Badruddoza vd., 2011c).

Li vd. (2011) çalışmalarında katyonik CD ile modifiye edilmiş zeolit (CCDMZ) üzerine Nitrofenol bileşenlerinin adsorpsiyon hareketleri ve mekanizmasını incelediler. Adsorpsiyonun zeolit partikül boyutu, adsorpsiyon süresi, çözelti pH'ı ve çözeltinin sodyum klorür içeriği gibi faktörlerden etkilendiğini açıkça gözlemlemişlerdir. CCDMZ'nin 0.45-0.9 mm boyut aralığında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği ve adsorpsiyonun $256.48 \mu\text{g.g}^{-1}$ 'de dengeye ulaştığını bildirmişlerdir. Nitrofenolün minimum konsantrasyonlarının (sırası ile $p\text{-NP} > o\text{-NP} > m\text{-NP}$) 60 min içerisinde çözüldüğünü bildirmişlerdir. Çözelti içerisindeki sodyum klorür miktarı ile adsorpsiyonun arttığını ayrıca nitrofenollerin çözünürlüğünün düştüğünü ve partikül boyutu 0.2-0.9 mm'den 0.45-0.9 mm'ye çıkarıldığında adsorpsiyonun $227.66 \mu\text{g.g}^{-1}$ 'den $256.48 \mu\text{g.g}^{-1}$ 'e arttığını gözlemlemişlerdir. Elektrostatik çekim kuvvetleri ile farklı pH'larda adsorpsiyon kapasitenin arttığını ve azaldığını ve güçlü elektrostatik çekim kuvveti nedeni ile en uygun pH değerini 7.12 olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasının sözde-birinci ve sözde-ikinci sıra kinetik modeller ile analizi sonrası karışık bir adsorpsiyon mekanizması öngörmüşler ve bu mekanizmanın kemisorpsiyon ile kontrol edilebilir olduğunu vurgulamışlardır (Li vd., 2011).

Li ve Chen (2013) β -siklodekstrin ile modifiye edilmiş suda dağılılabilen Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezi için yeni bir yöntem olan N_2 -kaynaklı plazma aşılama tekniğini kullanmışlardır. Üretilen β -CD bağlı Fe_3O_4 kompoziti sulu çözelti içerisindeki organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırmasında kullanmışlardır. FTIR ve TGA analizleriyle β -CD'nin Fe_3O_4 partiküller üzerine aşılansız olduğunu belirlemişlerdir. Fe_3O_4 partiküller üzerine aşılansız β -CD'nin, metal iyonları ve organik kirletici maddelerin adsorpsiyonunda hidrofobik kavitesinin ve hidroksil gruplarının çok önemli olduğunu belirtmişlerdir. Fe_3O_4 bağlı β -CD kompozitin su içerisinde iyi bir dağılıma özelliğine sahip olduğunu ve sulu faz içerisinde manyetik ayırma ile partiküllerin ayrılabilirdiğini bildirmişlerdir. Fe_3O_4 bağlı β -CD kompozite 1-naftilaminin adsorpsiyonunun ortam pH'ı ve iyonik kuvvete bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak Fe_3O_4 bağlı β -CD kompozitin sulu çözeltiler içerisinde organik ve inorganik kirleticilerin ayrıştırılmasında ve ön deriştirilmesinde gelecek vadede bir madde olduğunu belirtmişlerdir (Li ve Chen, 2013).

Wang vd. (2014) aşılama yöntemini $Fe_3O_4-SiO_2-PGMA-CD$ 'nin sentezinde kullanmışlardır. β -CD'nin aşılmasını ve adsorpsiyonu deneylerini FTIR, TGA, TEM, VSM ve UV-Vis cihazları ile incelediklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri bu manyetik nanoadsorbentlerin manyetik uygulamalar, kolay sentezlenebilir ve hızlı ayırma prosesleri için oldukça uygun olduğunu bildirmişlerdir. β -CD nanopartiküllerin yüzeyini modifiye ettiklerini ve bu nanopartiküllerin bisfenol A ve bakır iyonları gibi çevreye zararlı bazı kirliliklerin adsorpsiyonunda etkili olduğunu vurgulamışlardır. Bisfenol A ve nanopartikül arasındaki etkileşimin, konuk-konakçı etkileşimine büyük katkı sağladığını ve nanopartikül yüzeyinde sterik engeller oluşturduğunu ayrıca bu engellerin adsorpsiyon verimliliği üzerine bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Aromatik moleküller dışında bu nanopartiküllerin Cu^{+2} gibi ağır iyonları adsorbe edebileceğini ve bu nanopartiküllerin geri dönüşümünün mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Wang vd., 2014).

Shen vd. (2015) çalışmalarında yenilenebilir β -CD'ni silika jel üzerine başarılı bir şekilde aşlamışlardır ve bu aşlamayı FTIR, XPS, temas açısı ölçümleri, TGA, NMR, SEM ve XRD analizleri ile doğrulamışlardır. *p*-NP'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda uygulanan $CD@Si$ 'nin hızlı bir adsorpsiyon sergilediğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyonun normal şartlarda ($pH \geq 8.5$) 41.5 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşması ile 5 s'de dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bunun sonucunda $CD@Si$ 'nin *p*-NP ve türevlerinin adsorpsiyonunda kullanılan β -CD temelli diğer adsorbentlerden çok daha hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu hızlı adsorpsiyonu β -CD'nin hidrofobik kavitesi ve silika jel yüzeyindeki β -CD birimlerinin dağılımı ile ilişkilendirmişlerdir. $CD@Si$ 'nin hızlı adsorpsiyon performansının *p*-NP'nin çok büyük miktarlarının suya karıştırdığı acil durumlarda hızlı adsorpsiyon için çok uygun olduğunu ve gelecek için umut verici olduğunu öngörmüşlerdir. *p*-NP'nin $CD@Si$ ile adsorpsiyonunun sözde-ikinci sıra adsorpsiyon modelini izlediğini, Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğunu ve adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir proses olduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasına dayalı çalışmalarında *p*-NP'nin $CD@Si$ ile adsorpsiyonunun inklüzyon kompleksi ve hidrojen bağı etkileşimine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. $CD@Si$ 'nin ekonomik, geri kazanılabilir ve kabul edilebilir adsorpsiyon kapasitesi ile 5 kez daha adsorpsiyonda kullanılabilir olduğunu

bildirmişlerdir. Genel olarak CD@Si sulu fazdan, özellikle acil durumlarda, *p*-NP ve türevlerinin hızlı adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent adayı olduğunu ve başka çevre kirlilikleri olmaksızın atık su arıtımında uygulama potansiyelinin umut verici olduğunu belirtmişlerdir (Shen vd., 2015).

Zolfaghari (2016) çalışmasında *p*-NP ve pestisitlerin uzaklaştırılması için yeni bir adsorbent olarak düzgün nanogözenekli karbon içerisine CD'nin aşılması (CD-ONC) etkisini incelemiştir. β -CD'nin ONC'ye kovalent bağlar ile bağlandığını FT-IR ve TG/DTA karakterizasyon yöntemleri ile belirlemiştir. CD-ONC adsorbentlerin gözenek çaplarının ONC'ye göre daha büyük olduğunu belirlemiştir ve bu durumun CD gruplarının büyük kümeler halinde bağlanmasından meydana gelebileceğini bildirmiştir. CD-ONC adsorbentlerin su, atık su ve *p*-NP ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/g olan atıkların zehirlerinin giderilmesinde kullanılabileceğini belirtmiştir. Ayrıca CD-ONC adsorbentler sulu ortamların akut alanları ile diklorodifeniltrikloroetan (DDT) ve diklorodifeniltrikloroetilen (DDE) arıtılması ve pestisitlerin tutulması için kromotif kolon malzemesi olarak kullanılabileceğini bu nedenle β -CD ile modifiye edilen ONC su, toprak ve havada bulunan organik kirletici moleküllerin adsorpsiyonunu içeren endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini bildirmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon deney sonuçların nano-gözenekli malzemelerin birleşmesiyle CD'nin gelecekteki uygulamaları için önemli bir kullanım alanı oluşturacağı öngörmüştür (Zolfaghari, 2016).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Manyetik demir nanopartikül üretimi için birlikte çöktürme yönteminde FeCl₃ (Sigma Aldrich 157740) ve FeSO₄.7H₂O (Sigma Aldrich 215422) tuzları ve %30'luk NH₄OH (Sigma Aldrich 320145) kullanılmıştır. Üretilen nanopartikülün yüzey modifikasyonu için yapılan silanlama tepkimesinde; 3-Aminopropil trietoksisilan (APTES; Sigma Aldrich 322415), metanol (Sigma Aldrich 322415), gliserol (Sigma Aldrich G5516) ve deiyonize su kullanılmıştır. Silanlama işleminden sonra demir nanopartiküller, çapraz bağlayıcı ajanlar sayesinde farklı siklodekstrinlerle tepkimeye sokularak manyetik özellikli siklodekstrin polimer adsorbentler sentezlenmiştir.

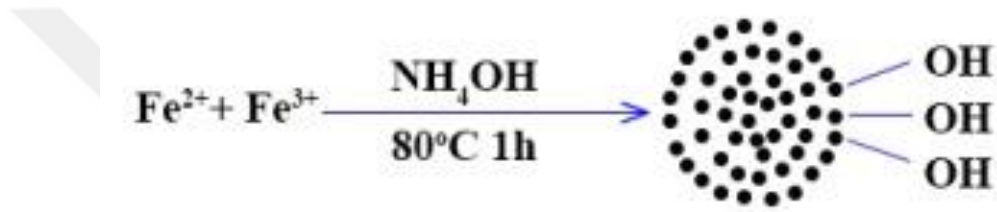
Manyetik özellikli siklodekstrin polimer adsorbentlerin sentezinde; α -siklodekstrin (α -CD; Sigma Aldrich C4642), β -siklodekstrin (β -CD; Sigma Aldrich C4767), karboksimetil- β -siklodekstrin (CM- β -CD; Sigma Aldrich 21906), NaOH (Merck 106462) ve epiklorohidrin (EPI; Fluka 45340), Na₂HPO₄ (Merck 1.06586) ve NaH₂PO₄.2H₂O (Merck 1.06345) kimyasalları kullanılmıştır.

CD adsorbentlerin Soxhlet ekstraksiyonundaki yıkama işlemi için ise aseton (Merck 100013) kullanılmıştır. Sentezlenen CD adsorbentlerin adsorplama kapasiteleri *p*-nitrofenol (*p*-NP; Merck 4170857) adsorpsiyonuyla incelenmiştir. Adsorbentlerden *p*-NP'nin desorpsiyonu deiyonize su, metanol (Merck 1.06007) ve etanol (Merck 1.11727) kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında iletkenlik değeri 18.2 M Ω .cm⁻¹ olan deiyonize su (Milli Q, Gradient, Millipore) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri hidroklorik asit (HCl; Merck 1.00314) ve potasyum hidroksit (KOH; Merck 5012) kullanılarak ayarlanmıştır.

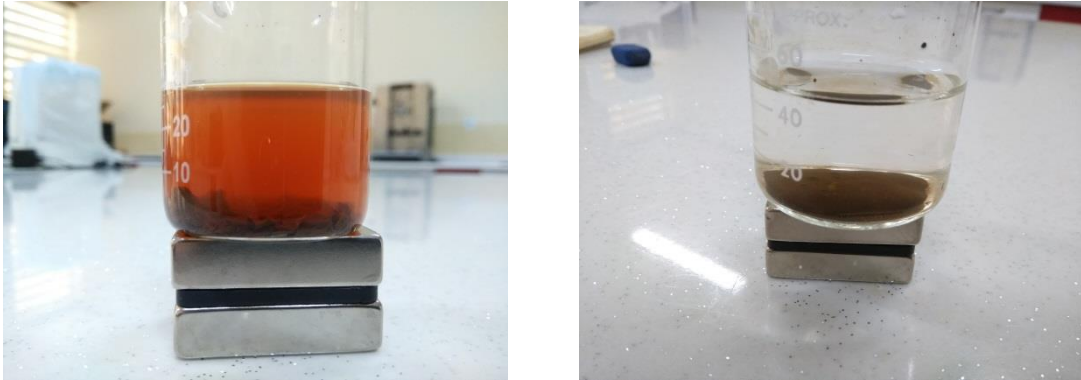
3.2 Manyetik Demir Oksit Nanopartikül Sentezi

Birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik demir oksit nanopartikül üretimi için 1:2 mol (Fe²⁺:Fe³⁺) oranında Fe₂SO₄.7H₂O ve FeCl₃ tuzlarının 50 mL deiyonize su içinde sonikatör (Elma S30H) cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 1-2 dakika boyunca çözünmesi sağlanmıştır. Çözünme işleminden sonra 100 mL hacmindeki tepkime kabına geri soğutucu bağlanarak 800 rpm karıştırma hızında, önceden 80 °C'ye

ayarlanmış su banyosunda tepkime başlatılmış ve 2 mL hacminde % 30'luk NH_4OH çözeltisi 30 min boyunca tepkime ortamına eklenmiştir. Baz eklenmesi işleminin ardından 80 ± 2 °C ve 800 rpm karıştırma hızında bir saat boyunca olgunlaştırma işlemine bırakılmıştır (Şekil 3.1). Olgunlaştırma işlemi sonrası birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik demir oksit nanopartiküller oda sıcaklığında pH'ı 7 olana kadar - neodyum mıknatıs yardımı ile- deiyonize su ile yıkanmıştır (Şekil 3.2). Nanopartiküller liyofilizatörde (Lyoquest-85, Telstar) dondurularak kurutulmuş ve sonrasında 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır (Salgın ve Salgın, 2017; Salgın, 2016; Güner, 2014).



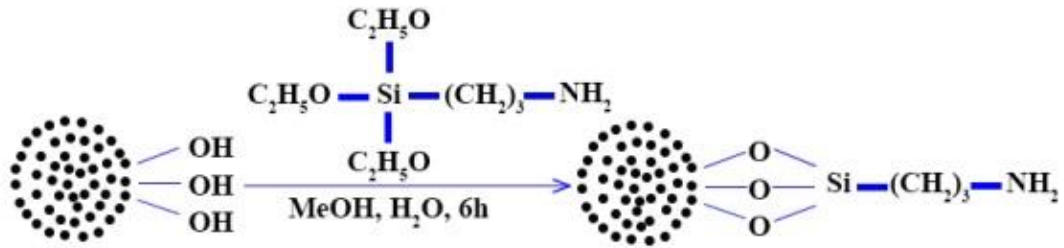
Şekil 3.1 Birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik demir oksit nanopartiküllerin üretim tepkimesi (Güner, 2014).



Şekil 3.2 Manyetik nanopartiküllerin neodyum mıknatıs ile yıkanması.

3.3 Manyetik Demir Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

Sentezlenen manyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu APTES kullanılarak silanlama tepkimesiyle yapılmıştır. Silanlama tepkimesinin ilk aşamasında; manyetik demir oksit nanopartikül, metanol, deiyonize su ve APTES içeren ortama oda sıcaklığında 30 min boyunca sonikasyon işlemi uygulanmış ve ardından çözelti üzerine gliserol eklenerek 90 °C'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 6 h boyunca 800 rpm karıştırma hızında silanlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Tepkime sonunda yüzeyi silanlanarak aktif hale getirilen manyetik nanopartiküller metanol ve su ile yıkanmıştır. Silanlanmış manyetik nanopartiküller etüvde (Memmert, Model 400) 65 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan örnekler, bir sonraki basamağa kadar 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır (Salgın, 2016; Salgın ve Salgın, 2017; Güner, 2014; Akkuş, 2015).



Şekil 3.3 Manyetik demir nanopartikülün APTES ile yüzey modifikasyon tepkimesi (Güner, 2014).

3.4 Manyetik Özellikli CD Adsorbentlerin Sentezi

Manyetik özellikli CD adsorbentlerin üretiminde α -CD, β -CD ve CM- β -CD gibi siklodekstrin türleri ve EPI çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır. Farklı siklodekstrin türleri kullanılarak sentezlenen adsorbentlerin üretim yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

3.4.1 Manyetik β -CD adsorbentlerin EPI çapraz bağlayıcısı ile sentezi

Manyetik özellikte olmayan β -CD'in adsorbentlerin üretimi için % 40 (w/v) NaOH çözeltisi içinde β -CD'in 400 rpm ve 50 °C koşullarında yaklaşık 15 min boyunca çözünmesi sağlanmıştır. Ardından tepkime ortamına EPI çapraz bağlayıcısı 1/55 (β -CD/EPI) mol oranında eklemiş ve tepkime sıcaklığı $65\pm 2^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiştir. Tepkime ortamından alınan katı formdaki adsorbentler, 30 min asetonda bekletilmiş ve ardından sırası ile metanol ve Milli-Q su ile dörder kez yıkanmıştır. Daha sonra sentezlenen manyetik β -CD adsorbentler 65 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra manyetik β -CD adsorbentler Soxhlet ekstraksiyonu ile 8 h boyunca aseton ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış (Ayluçtarhan, 2015; Salgın vd., 2016) ve ardından oda sıcaklığında kurutularak saklanmıştır.

Manyetik β -CD'in adsorbentlerin sentezinde de yukarıda belirtilen yöntem kullanılmış olup adsorbentlere manyetik özellik kazandırmak için tepkimenin başlangıç aşamasında ortama yüzeyi modifiye edilmiş manyetik demir oksit nanopartiküller eklenmiştir. Manyetik demir oksit nanopartiküller farklı miktarlarda tepkime ortamına eklenerek en uygun nanopartikül miktarı belirlenmiştir.

3.4.2 Manyetik α -CD ve CM- β -CD adsorbentlerin EPI çapraz bağlayıcısı ile sentezi

Manyetik α -CD ve CM- β -CD adsorbentlerin sentezi için α -CD ve CM- β -CD 1 g/L derişiminde olacak şekilde 0.003 M ve 3 mL $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ tamponunda (pH=6) çözülmüştür. Yüzeyi modifiye edilmiş manyetik demir nanopartiküller ise 0.003 M, 2 mL $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ tamponuna (pH=6) eklenerek 5 min boyunca oda sıcaklığında sonike edilmiştir ve ortama 0.5 mL EPI çapraz bağlayıcısı eklenerek 15 min sonikasyona devam edilmiştir. Ardından tepkime ortamına 2.5 mL α -CD veya CM- β -CD çözeltileri eklenerek 90 min sonike edilmiş ve tepkime sonlandırılmıştır. Sentezlenen adsorbentler 0.003 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ tamponu ile 3 kez yıkanmış ve sonrasında 25 °C oda sıcaklığında kurutulmuştur (Badruddoza vd., 2011b; Badruddoza vd., 2011c).

3.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Manyetik CD adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için önemli organik kirleticilerden *p*-NP kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Manyetik CD polimerler elek analizi yardımıyla 150-500 µm boyut aralığına getirilmiş ve bu boyut aralığındaki adsorbentlerle adsorpsiyon deneyleri karışma hızı ve sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcıda (Max Q4000 Barnstead, Lab-line) 50 mL çözelti hacmine sahip kesikli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sırasında 15 min periyotlarda alınan örnekler ile sıvı faz *p*-NP derişimleri izlenerek dengeye ulaşma süresi ve sıvı faz denge derişimleri belirlenmiştir. Belirlenen denge derişimleri ve başlangıç *p*-NP derişimleri kullanılarak Eşitlik 3.1 ile adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C^*}{C_0} \times 100 \quad [3.1]$$

Eşitlik 3.1’de C_0 ; *p*-NP’nin başlangıç derişimini C^* ; *p*-NP sıvı faz denge derişimini göstermektedir.

Adsorpsiyon deneylerinde pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent boyutu ve adsorbent miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

3.6 Desorpsiyon Deneyleri

Manyetik β-CD adsorbentlerin rejenerasyonu, adsorbentlerden *p*-NP’nin desorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir. Deneyler 200 rpm karıştırma hızında ve 25 °C sıcaklık koşullarında çalışan orbital karıştırıcı (MaxQ 4000 Barnstead) kullanılarak yapılmıştır. Desorpsiyon deneylerin de deiyonize su, metanol ve etanol çözücüleri kullanılmıştır. Manyetik CD adsorbentlerin başlangıçtaki *p*-NP derişimi Eşitlik 3.2 ile verilen kütle korunum denklemi ile bulunmuş ve desorpsiyon deneylerinde desorpsiyon verimini hesaplamak için kullanılmıştır.

$$C_S = C_0 - C^* \quad [3.2]$$

Eşitlik 3.2’de C_S ; manyetik CD adsorbentlerdeki p -NP derişimi, C_o ; sıvı fazda p -NP’nin başlangıç derişimini, C^* ; p -NP sıvı faz denge derişimini göstermektedir.

Eşitlik 3.2’den yararlanarak başlangıçta p -NP derişimi bilenen manyetik-CD adsorbentler 50 mL hacminde çözücü (deiyonize su, metanol ve etanol) içine konmuş ve desorpsiyon deneylerine başlanmıştır. Deneyler sırasında sıvı fazdan belirli periyotlarda alınan örneklerle p -NP derişimi UV spektrofotometre analizleriyle takip edilmiştir. Sıvı faz p -NP derişimi sabit bir değere yani denge değerine ulaşana kadar deneye devam edilmiştir. Eşitlik 3.3 ile manyetik CD adsorbentlerin desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon verimi} = \frac{C^*}{C_S} * 100 \quad [3.3]$$

3.7 Analitik Yöntemler

3.7.1 Spektrofotometrik yöntemler

p -NP derişim değerleri UV spektrofotometrede (UV 1800, Shimadzu) $\lambda=318$ nm dalga boyunda belirlenmiştir (Salgın vd., 2017).

Manyetik demir oksit nanopartiküllerin ve manyetik CD adsorbentlerin kimyasal yapıları FTIR (Spectrum 100, Perkin Elmer) spektrofotometresinde $4000-480$ cm^{-1} bölge aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve 4 tarama sayısı koşullarında analizlenmiştir. CD adsorbentlerin analizinde FTIR cihazının ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Yansıma) ünitesi kullanılmıştır.

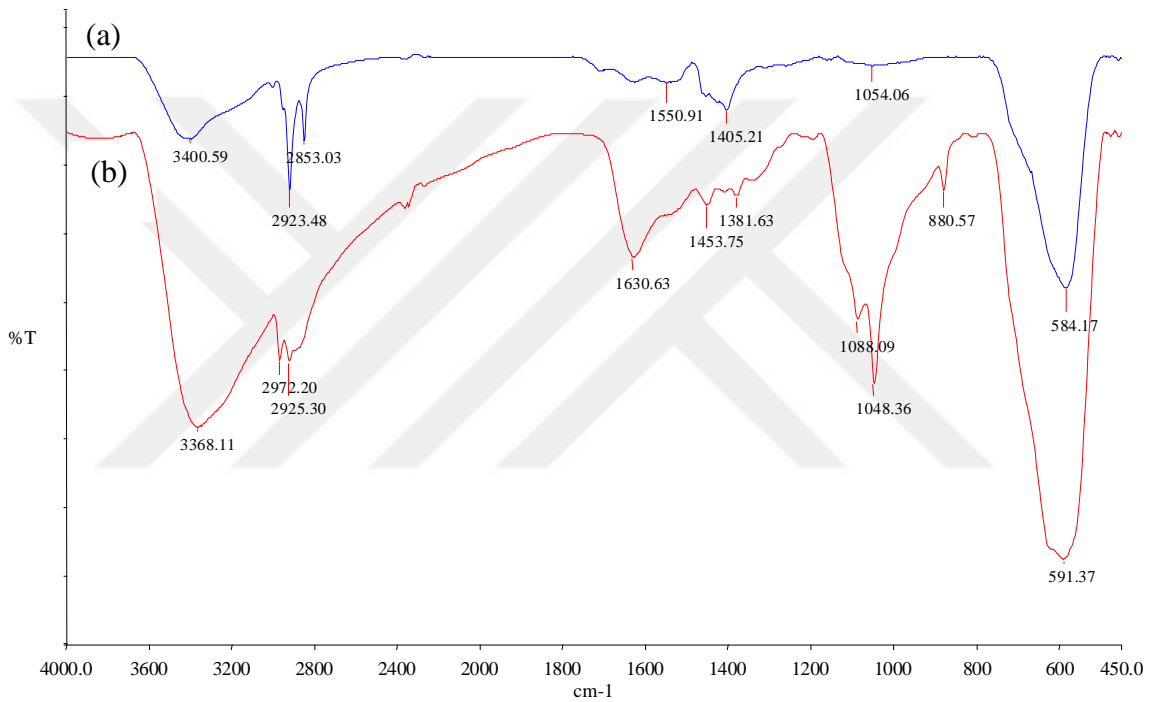
3.7.2 Karakterizasyon yöntemleri

Manyetik demir oksit nanopartiküllerin ve manyetik adsorbentlerin manyetizasyon ölçümleri, titreşen örnek magnetometresi (VSM; PPMS, Cryogenic Limited) cihazında, morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM; TESCAN MIRA3 XMU) cihazlarında hizmet alımı vasıtasıyla yaptırılmıştır. Ayrıca manyetik demir oksit nanopartiküllerin hidrodinamik boyut ve zeta potansiyelleri Zetasizer (NanoZS, Malvern) cihazında ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Bölüm 3.2’de açıklandığı gibi manyetik demir oksit nanopartiküller 1:2 ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$) mol oranında $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzları kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin yüzeyi silanlama tepkimesi ile modifiye edilmiştir. Orijinal manyetik demir oksit nanopartiküllerin ve yüzeyi silanlanmış partiküllerin kimyasal yapıları FTIR spektrofotometresi kullanılarak analizlenmiş ve Şekil 4.1’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.1 FTIR spektrumu;(a) Orijinal manyetik demir oksit nanopartiküller, (b) Yüzeyi silanlanmış manyetik demir oksit nanopartiküller.

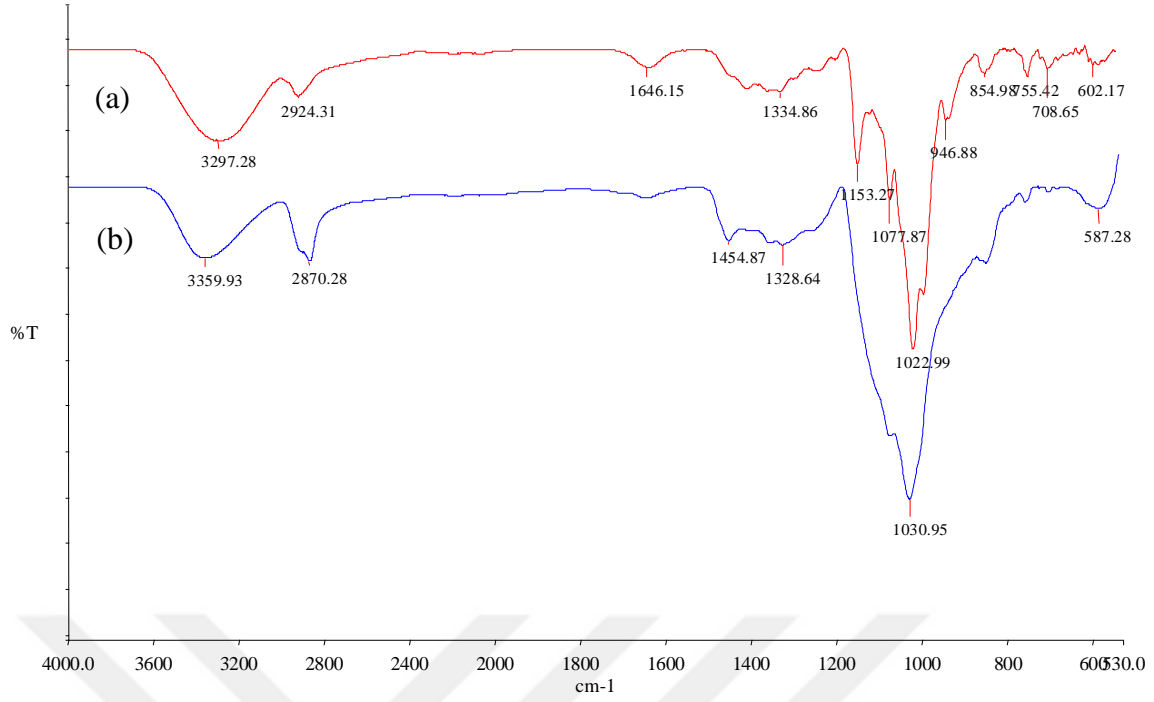
Sentezlenen manyetik demir nanopartiküllerin FTIR spektrumunda 584.17 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen titreşim bandları manyetik Fe_3O_4 molekülünün kristal kafes yapısının oluştuğunu göstermektedir ve bu bantlar MNP'nin tetrahedral kristal kafes yapısındaki Fe-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1590.11 cm^{-1} ve 3400.59 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bantları sudan kaynaklanan O-H gerilme titreşiminden, 1405.21 cm^{-1} frekansındaki absorpsiyon bandı havadaki CO_2 'den kaynaklanan C-O titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1 a). Manyetik nanopartiküllerin yüzeyinin silanlama tepkimesi ile modifiye edilmesi sonucunda

nanopartikülün yapısında yeni grupların oluştuğu FTIR spekturumundan görülmektedir (Şekil 4.1b). Silanlama tepkimesinin başarılı olduğunu gösteren bu yeni piklerin hangi kromofor gruplara ait olduğu şu şekilde belirlenmiştir: 2972.2 ve 2925.30 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler C-H gerilme titreşimine, 1088.09 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Si-O-H gerilme titreşimine, 1048.35 cm^{-1} dalga sayısındaki pik Si-O-Si gruplarına karşılık gelen piklerdir. 880.57 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise Si-O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3368.11 ve 1630.63 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler sırasıyla N-H gerilme titreşimini ve serbest NH_2 grubunun eğilme titreşimini göstermektedir(Akkuş, 2015; Güner, 2014; Salgın ve Salgın 2017).

Üretilen manyetik demir oksit nanopartiküllerin zeta potansiyeli ve ortalama hidrodinamik çapı sırası ile -29.3 mV ve 145.9 nm olarak ölçülmüştür. Yüzeyi silanlama tepkimesi ile modifiye edilmiş manyetik demir oksit nanopartiküllerin ortalama hidrodinamik çapı ise 168.6 nm olarak belirlenmiştir. Ortalama hidrodinamik çap değerindeki bu artış yüzeye yeni bir grup bağlandığını göstermektedir. Ayrıca yüzeyi modifiye edilen demir oksit nanopartikülün zeta potansiyeli değeri -19.8 mV olarak ölçülmüştür. Orijinal manyetik demir oksit nanopartikülün zeta potansiyelindeki bu değişim APTES molekülünden kaynaklanan pozitif yüklü $-\text{NH}_2$ grubu ile negatif yüklü SiO^- grubunun yer değiştirmesi sebebiyle olmaktadır. Bu yer değiştirme yükte pozitif bir artışa neden olmaktadır (Akkuş, 2015). Sonuç olarak ortalama hidrodinamik çap ve zeta potansiyelindeki değişimler orijinal manyetik demir oksit nanopartikül yüzeyine yeni gruplar bağlandığını silanlama tepkimesinin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.

4.2 Manyetik CD Adsorbentlerin FTIR Spektrumları ve Adsorpsiyon Kapasitesi

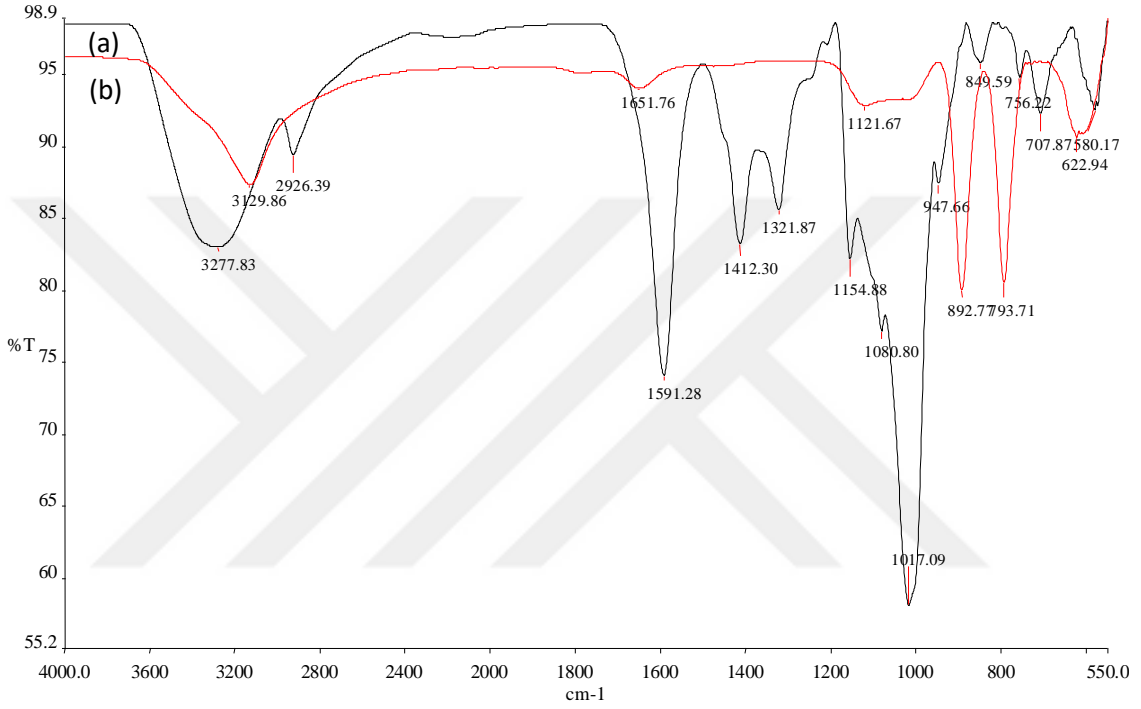
Farklı CD türlerinin EPI çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenen manyetik özellikteki CD adsorbentlerin FTIR spektrumları Şekil 4.2-4.4'te sunulmuştur. Şekil 4.2'de β -CD'nin EPI ile tepkimesi sonucu sentezlenen manyetik adsorbentin spektrumu β -CD yapısıyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.2 FTIR-ATR spektrumları; (a) β -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik β -CD adsorbent.

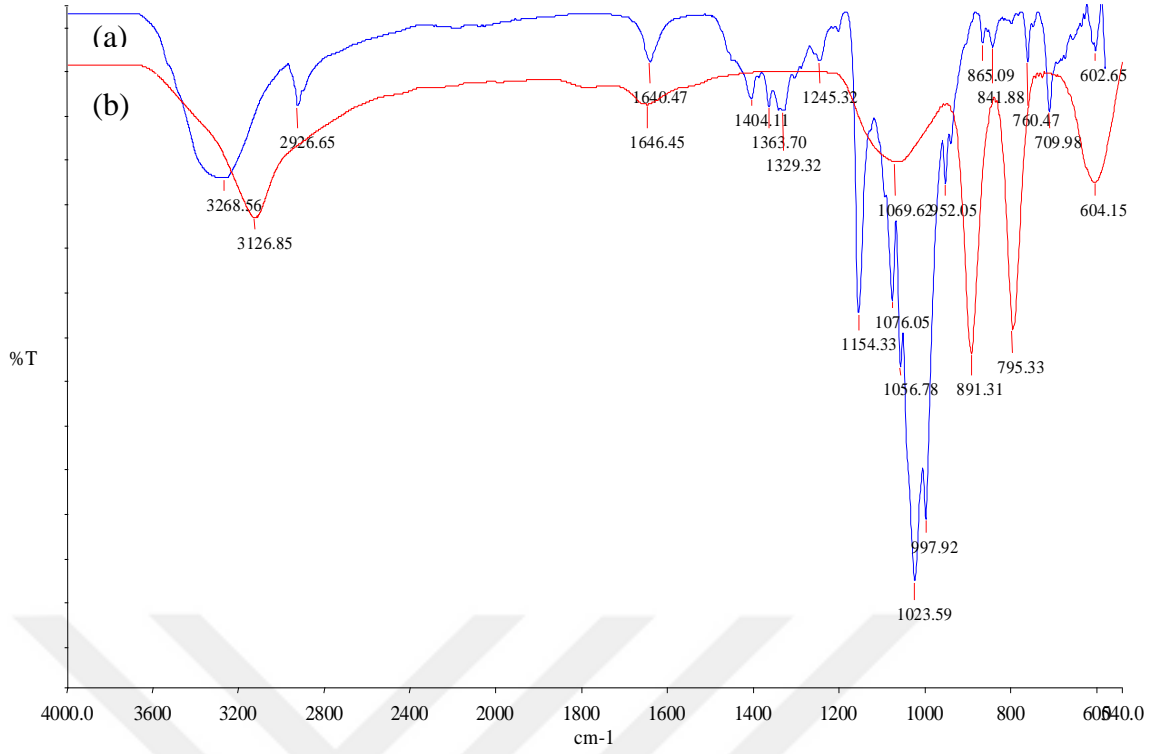
β -CD'nin FTIR spektrumunda (Şekil 4.2a); 3297.28 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2924.31 cm^{-1} dalga sayısında alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme titreşimi, 1646.15 ve 1334.86 cm^{-1} 'de C-O-C titreşimi, 1153 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimi, $1022,99 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında C-OH gerilme titreşimi gözlenmiştir. Sentezlenen manyetik β -CD adsorbentlerin FTIR spektrumunda (Şekil 4.2b) ise; 3359 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2870 cm^{-1} dalga sayısında normal alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme ve 1454 cm^{-1} 'de eğilme titreşimleri, 1030 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimi gözlenmiştir. 1030 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşiminin gözlenmesi çapraz bağlı polimerik yapının oluştuğunu göstermektedir (Ghosh vd., 2013; Ayluçtarhan, 2015, Salgın vd. 2016). Ayrıca manyetik demir oksit nanopartiküle ait Fe-O gerilme titreşimi ise 587.28 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelmektedir. Dolayısıyla yapıda Fe-O gerilme titreşiminin gözlenmesi β -CD adsorbent yapısına demir oksit nanopartiküllerin entegre edildiğini kanıtlamaktadır.

Sentezlenen manyetik CM- β -CD adsorbentlerin ve CM- β -CD'ye ait spektrumlarda 3129-3277 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen geniş bantlar O-H gerilme titreşimine aittir (Şekil 4.3).CM- β -CD'in 947, 1017 ve 1154 cm^{-1} dalga sayılarındaki karakteristik pikleri sırası ile β -CD'in R-1,4-bağ iskelet titreşimine, asimetrik glikozidik C-O-C titreşimine ve C-C/C-O çiftlerinin gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1591 cm^{-1} 'deki pik ise karbonil grubu C=O titreşimine karşılık gelmektedir (Zeinali vd., 2016; Cheng vd., 2018).



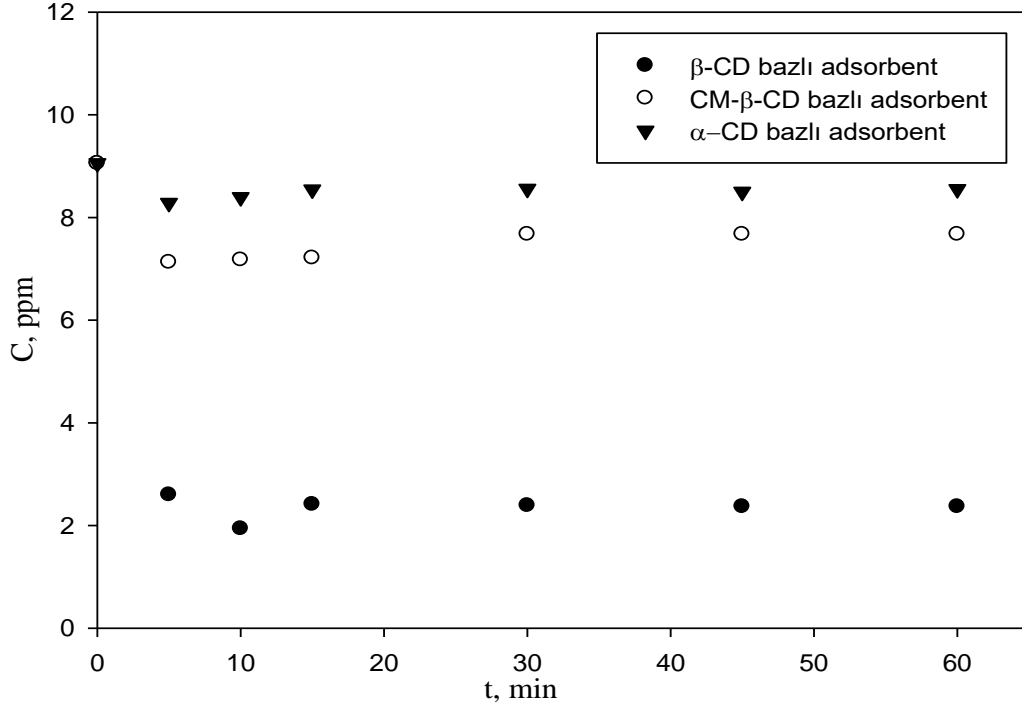
Şekil 4.3 FTIR-ATR spektrumları; (a) CM- β -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik CM- β -CD adsorbent.

Saf α -CD spektrumunda (Şekil 4.4a), 3268 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2926 cm^{-1} dalga sayısında C-H titreşimi, 1640 cm^{-1} dalga sayısında H-O-H eğilme titreşimi, 1154 cm^{-1} dalga sayısında C-O titreşim ve 1023 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Tresa ve Kumari, 2015). Sentezlenen manyetik α -CD adsorbent yapısında 604 cm^{-1} dalga sayısında manyetik Fe_3O_4 nanopartiküle ait Fe-O gerilme titreşimi gözlenmesi (Şekil 4.4b) α -CD adsorbentlerin yapısına manyetik demir oksit nanopartiküllerin katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.4 FTIR-ATR spektrumları; (a) α -CD, (b) EPI ile sentezlenen manyetik α -CD adsorbent.

Sentezlenen farklı türdeki manyetik CD adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızında, 10 ppm derişiminde *p*-NP ve 0.08 g CD adsorbent (150-500 μ m boyut aralığında) kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde zamanla *p*-NP derişimlerinin değişimi izlenmiş ve Şekil 4.5'te sunulmuştur.

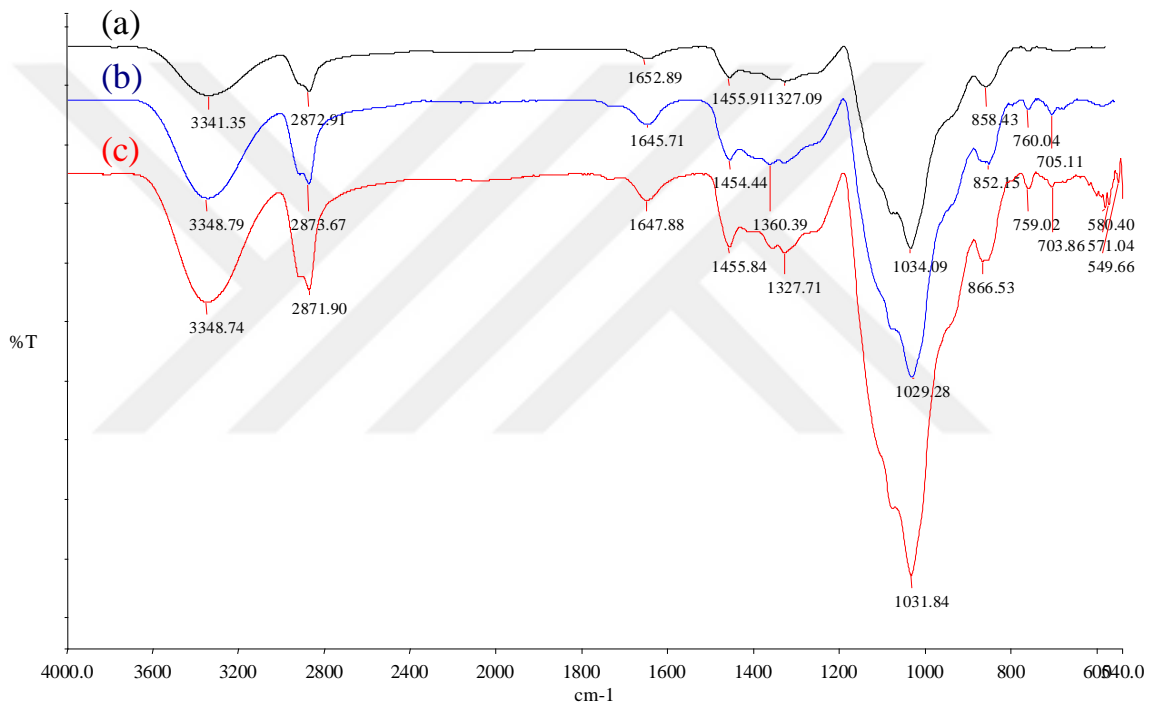


Şekil 4.5 Farklı manyetik CD adsorbentler ile *p*-NP adsorpsiyonu; zamanla *p*-NP derişiminin değişimi.

Kullanılan manyetik α -CD, CM- β -CD ve β -CD adsorbentlerle *p*-NP adsorpsiyonunda ilk 10-15 min içinde denge değerlerine ulaşıldığı gözlenmiş ve her bir adsorbentin adsorpsiyon verimleri Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Manyetik α -CD adsorbentlerin adsorpsiyon verimi % 6.12, manyetik CM- β -CD adsorbentlerin adsorpsiyon verimi % 15.29 ve manyetik β -CD adsorbentlerin adsorpsiyon verimi % 74.59 olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimi β -CD'in EPI ile tepkimesi sonucu sentezlenen manyetik CD adsorbentlerle elde edildiği için çalışmanın bundan sonraki aşamasında manyetik β -CD adsorbentler ile deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

4.2.1 Manyetik β -CD adsorbent sentezine demir nanopartikül miktarının etkisi

Sentezlenen manyetik özellikli adsorbentlerin manyetik alan uygulamasına cevap vermesi dolayısıyla bulunduğu ortamdan harici mıknatıs uygulaması ile kolaylıkla ayrılabilmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle Fe_3O_4 nanopartiküllerin farklı miktarları (0.01, 0.072 ve 0.1 g) tepkime ortamına eklenerek CD adsorbentlerin manyetik özelliği incelenmiştir. 0.1 g Fe_3O_4 nanopartikül içeren β -CD adsorbent yapısında 580 cm^{-1} dalga sayısında Fe-O gerilme titreşimini veren pik gözlenirken (Şekil 4.6c), 0.01 g Fe_3O_4 nanopartikül içeren β -CD adsorbent yapısında bu gerilme titreşimi gözlenmemiştir (Şekil 4.6a).



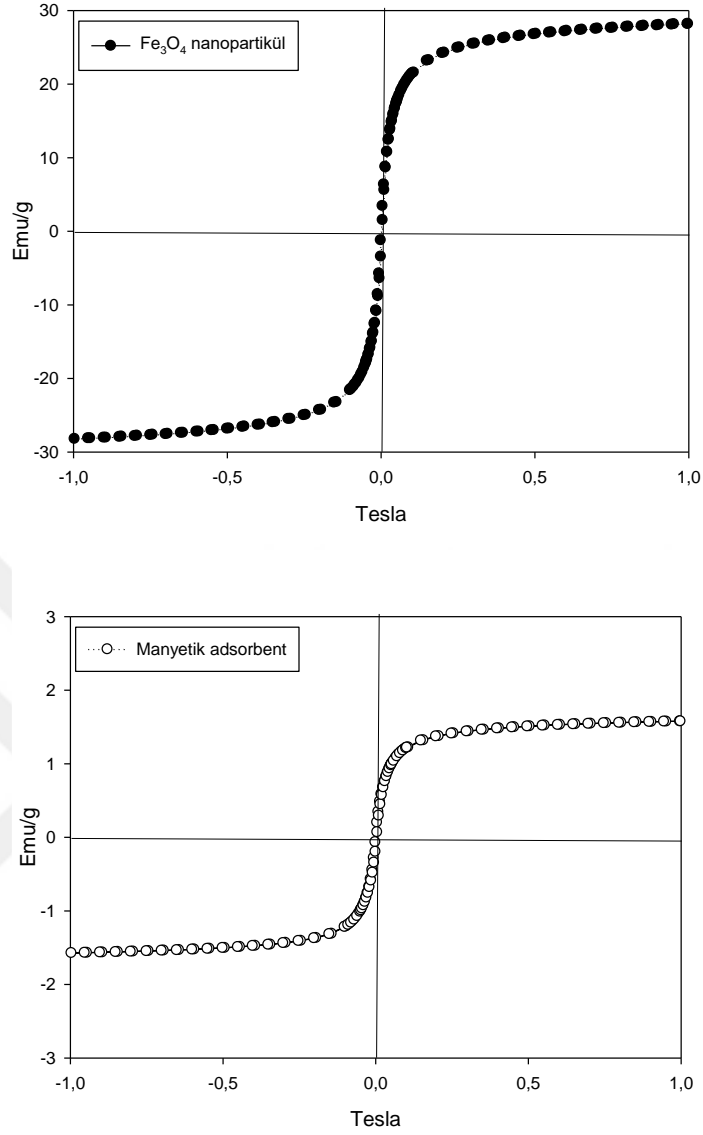
Şekil 4.6 Farklı miktarlarda Fe_3O_4 nanopartikül içeren β -CD adsorbentlerin FTIR spektrumu; (a) 0.01 g, (b) 0.072 g, (c) 0.1 g.

Sentezlenen β -CD adsorbentlerin neodyum mıknatısla etkileşimleri incelenmiş; 0.072 g ve 0.1 g Fe_3O_4 nanopartikül içeren adsorbentlerin mıknatıs tarafından çekildiği, 0.01 g Fe_3O_4 nanopartikül içeren adsorbentlerin mıknatıs tarafından çekilmediği gözlenmiştir (Şekil 4.7). 0.1 g Fe_3O_4 nanopartikül içeren β -CD adsorbentlerin FTIR spektrumunda Fe_3O_4 yapısına ait Fe-O gerilme titreşimine ait pikin gözlenmesi nedeniyle 0.1 g Fe_3O_4 miktarının manyetik özellikli β -CD adsorbent sentezi için uygun olduğu belirlenmiştir.



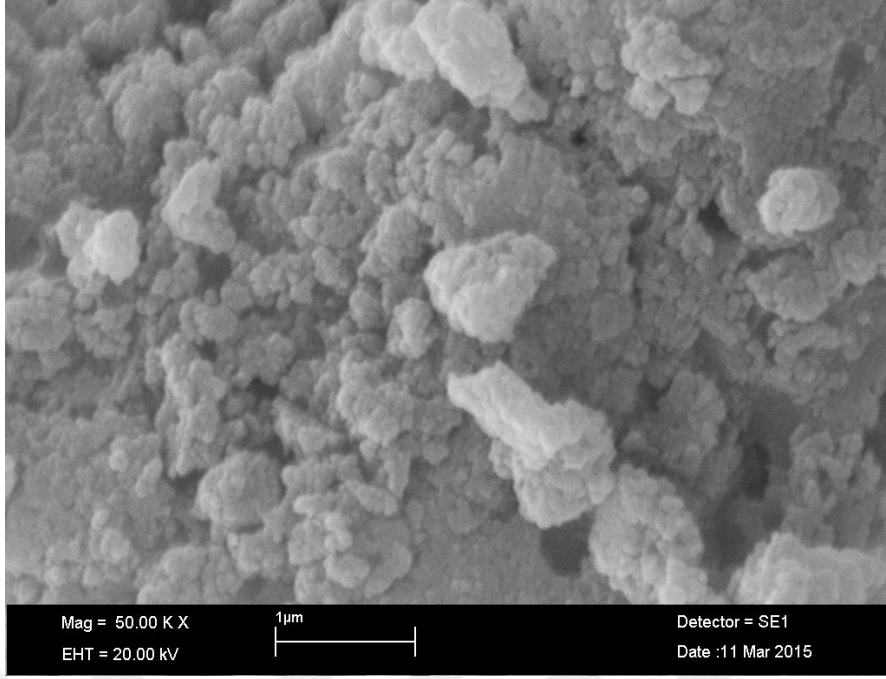
Şekil 4.7 Farklı miktarlarda Fe₃O₄ nanopartikül içeren β -CD adsorbentlerin neodyyum miktatıyla etkileşimi.

Şekil 4.8’de ise Fe₃O₄ nanopartiküllerin ve 0.1 g Fe₃O₄ nanopartikül içeren β -CD adsorbentin VSM analiz sonucu verilmiştir. Bu analiz sonucuna göre manyetik adsorbentin doygunluk değerinin (~1.55 emu/g), Fe₃O₄ nanopartikülün manyetik doygunluk değerine (~28 emu/g) göre azaldığı gözlemiştir. Bu azalışın sebebi, Fe₃O₄ nanopartikülün β -CD’in EPI ile çapraz bağlanması sonucunda oluşan polimerik ağ yapı içinde kalması olarak düşünülmektedir.

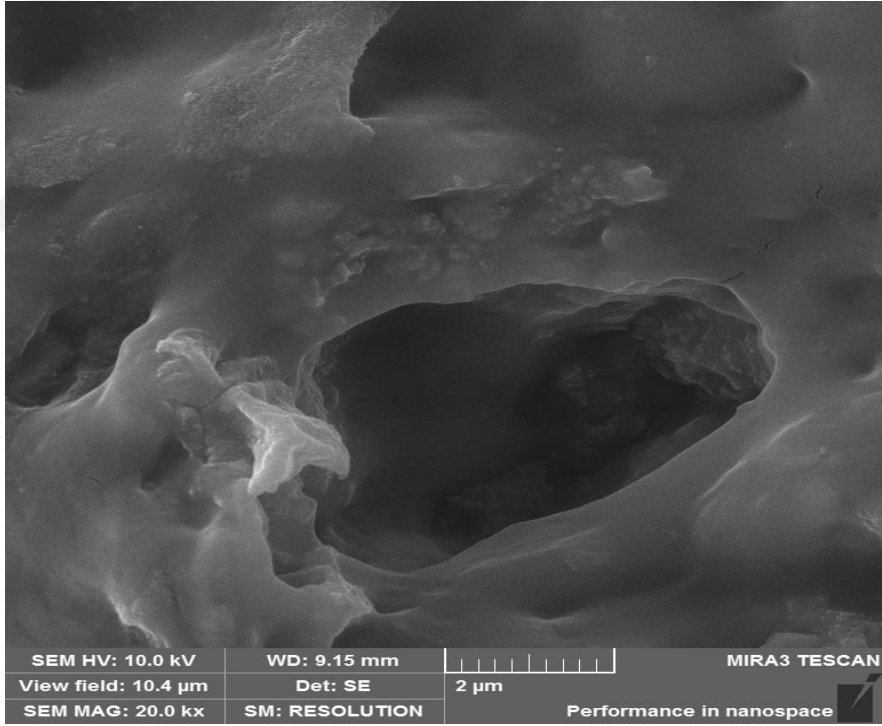


Şekil 4.8 Fe₃O₄ nanopartikül ve manyetik β -CD adsorbentlerin VSM analizleri.

Şekil 4.9’da manyetik demir oksit nanopartiküllerin ve sentezlenen manyetik β -CD adsorbentlerin SEM fotoğrafları sunulmuştur. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu, manyetik β -CD adsorbentlerin ise gözenekli ağ yapısına sahip olduğu ve demir oksit nanopartiküllerin bu ağ yapısı içinde entegre olduğu gözlenmiştir.



(a)



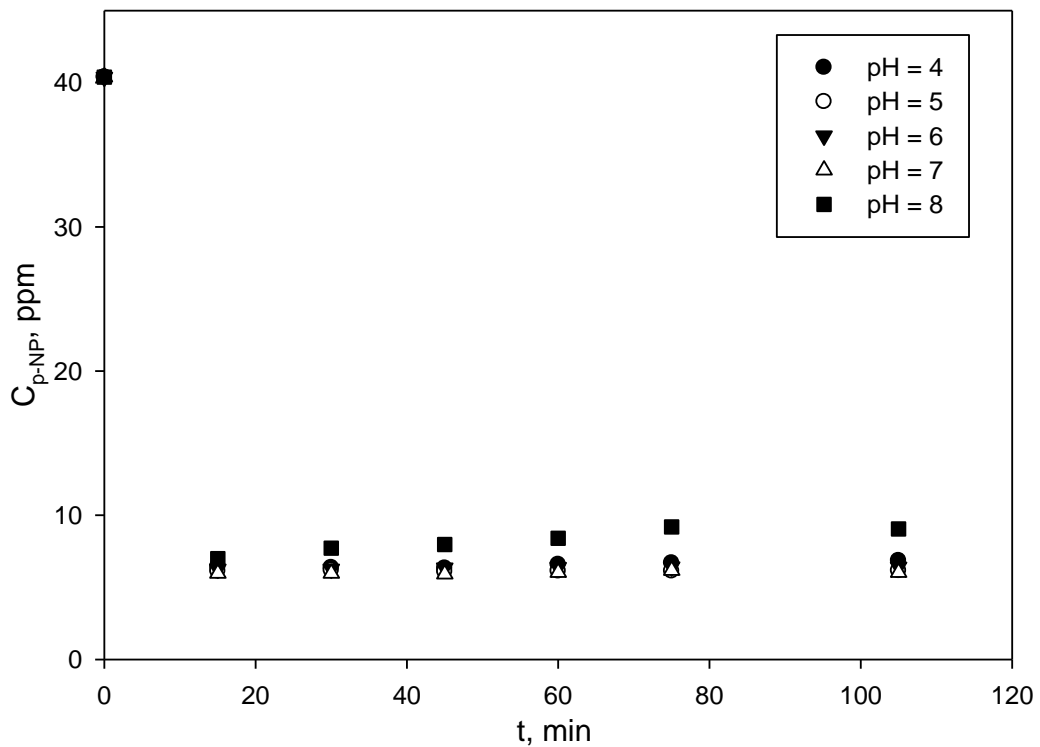
(b)

Şekil 4.9 SEM fotoğrafları: (a) Manyetik demir oksit nanopartikül, (b) Manyetik β -CD adsorbent.

4.3 Manyetik Adsorbentlere *p*-NP Adsorpsiyonu

Manyetik β -CD adsorbentlere *p*-NP'nin adsorpsiyonunda pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent boyutu ve adsorbent miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

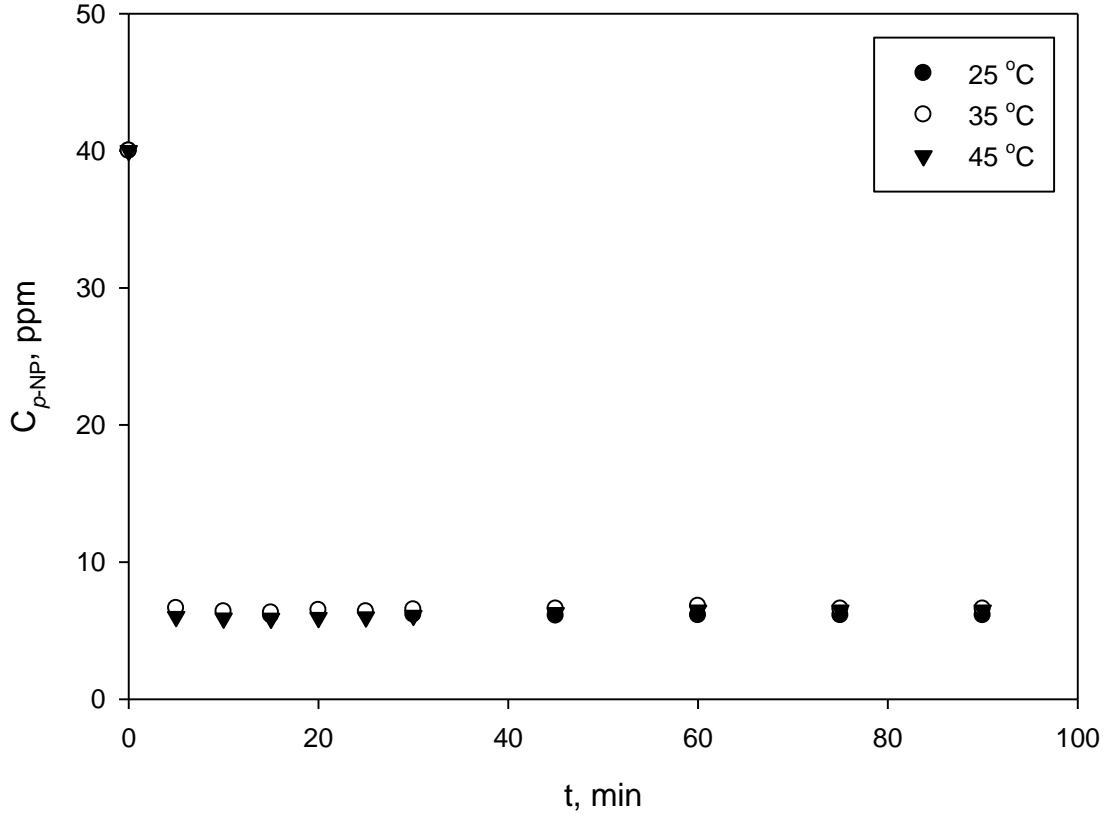
pH etkisi 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 μ m boyut aralığında adsorbent, *p*-NP'nin 40 ppm başlangıç derişimi, pH= 4, 5, 6, 7 ve 8 değerlerinde incelenmiştir. Zamanla sıvı fazdan alınan örneklerle belirlenen *p*-NP derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.10 Zamanla *p*-NP derişiminin değişimi: pH etkisi.

Eşitlik 3.1 ile pH=4, 5, 6, 7 ve 8 değerleri için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve sırası ile % 83, % 85, % 84, % 85 ve % 78 olarak bulunmuştur. pH=4-7 değerleri için adsorpsiyon verimlerinin birbirine yakın değerler olduğu pH=8 değeri için adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla nötr ve asidik bölgeler *p*-NP adsorpsiyonu için daha uygundur. Asidik pH değerlerinde fenolik bileşikler dissosiyasyon formunda bulunmaz ve dispersiyon etkileşimleri baskındır bu nedenle adsorpsiyon verimi artmıştır (Soto vd., 2011).

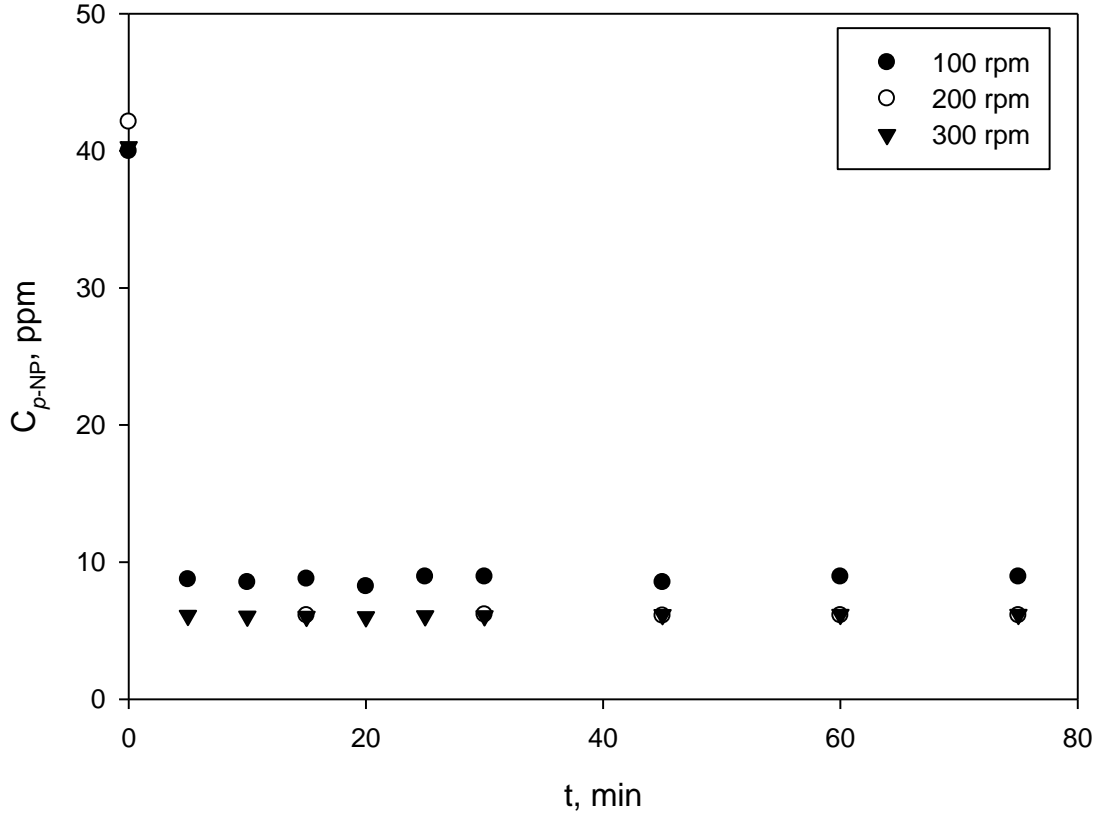
Manyetik β -CD adsorbentlere p -NP adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi; pH=5 değerinde, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 mikron partikül boyutu ve 40 ppm başlangıç derişiminde, T=25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiş ve zamanla p -NP derişiminin değişimi Şekil 4.11’de sunulmuştur. T= 25, 35 ve 45 °C için adsorpsiyon verimleri sırası ile % 85, % 83.5 ve % 83.8 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11 Zamanla p -NP derişiminin değişimi: Sıcaklık etkisi.

Sıcaklığın artırılması ile adsorpsiyon veriminin bir miktar azaldığı gözlenmiş ve en uygun sıcaklık değeri 25 °C olarak belirlenmiştir.

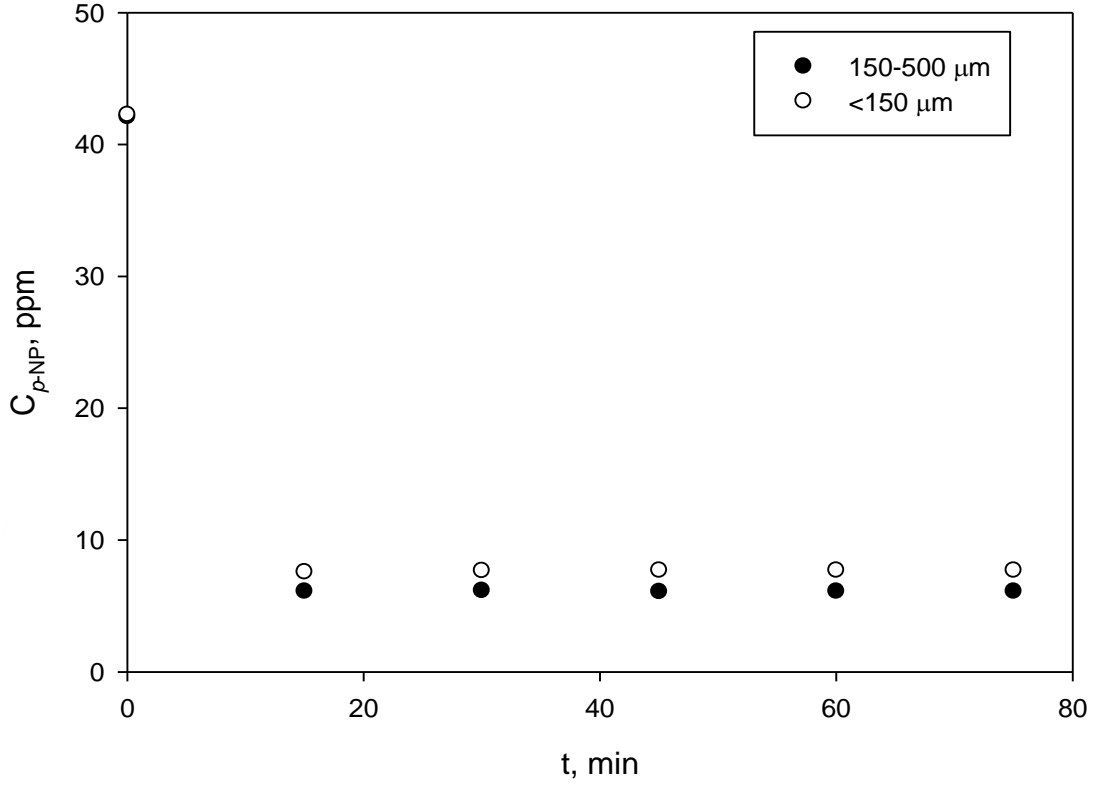
Manyetik β -CD adsorbentlere p -NP adsorpsiyonunda karıştırma hızı etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 150-500 mikron arası partikül boyutu ve 40 ppm p -NP başlangıç derişiminde 100, 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Şekil 4.12’de farklı karıştırma hızlarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde elde edilen zamanla p -NP derişiminin değişimi verileri sunulmuştur.



Şekil 4.12 Zamanla *p*-NP derişiminin değişimi: Karıştırma hızı etkisi.

100 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon verimi % 77.7, 200 ve 300 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon verimi % 85 olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızının artması sıvı yığından adsorbent etrafındaki sınır tabakasına moleküllerin kütle aktarım hızını arttırmış (Kusmierek ve Swiatkowski, 2015) dolayısıyla karıştırma hızının 100 rpm'den 200 rpm'e çıkarılması ile adsorpsiyon verimi artmıştır.

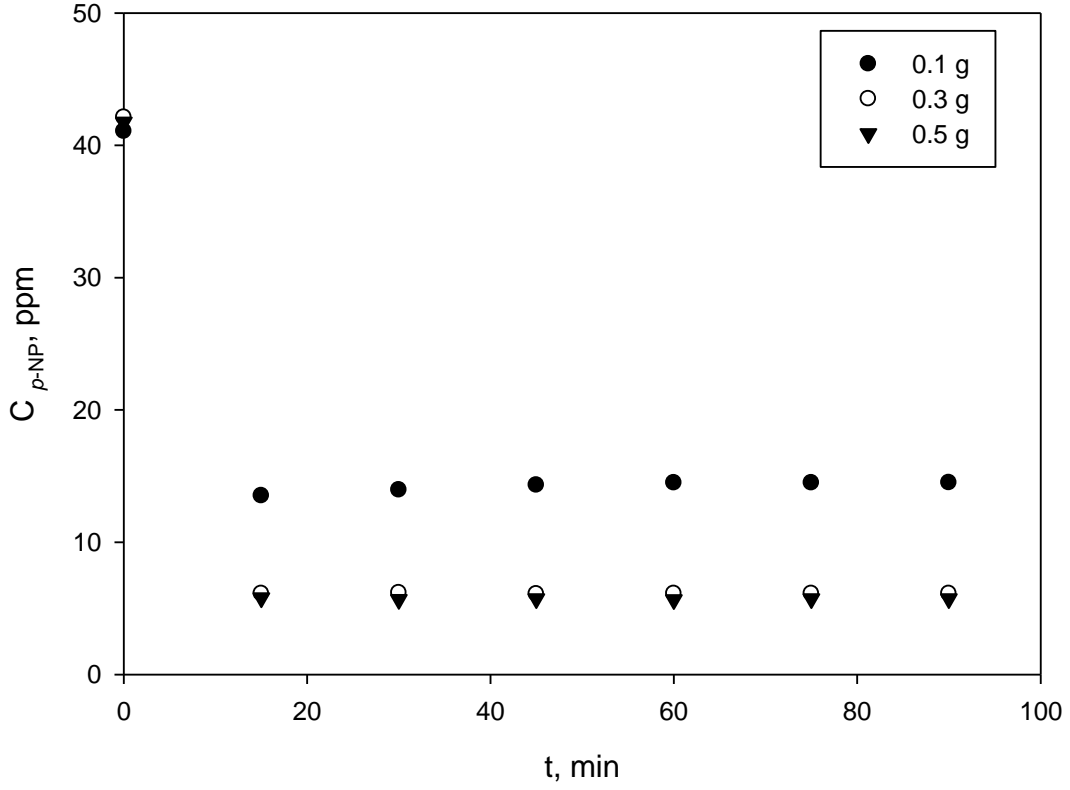
Adsorbent boyutunun manyetik β -CD adsorbentlere *p*-NP adsorpsiyonuna etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 40 ppm *p*-NP başlangıç derişiminde, 150 μ m altı ve 150-500 μ m arasındaki adsorbentler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.13'de sunulan veriler kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon verimleri 150-500 μ m boyut aralığındaki adsorbentler için % 85, 150 μ m altı boyutuna sahip adsorbentler için % 81 olarak bulunmuştur. Adsorbent boyutunun azaltılması adsorpsiyon verimini arttırmamıştır.



Şekil 4.13 Zamanla *p*-NP derişiminin değişimi: Adsorbent boyutunun etkisi.

Granül yapıdaki birçok adsorbentin iç gözenek yüzey alanı dış yüzey alanından büyüktür. Bu nedenle adsorbent boyutunun azaltılması daha fazla toplam aktif konuma yol açmamaktadır. Dolayısıyla adsorbent boyutunun azaltılması, adsorpsiyon verimi çok fazla arttırmamaktadır (Mondal vd., 2008).

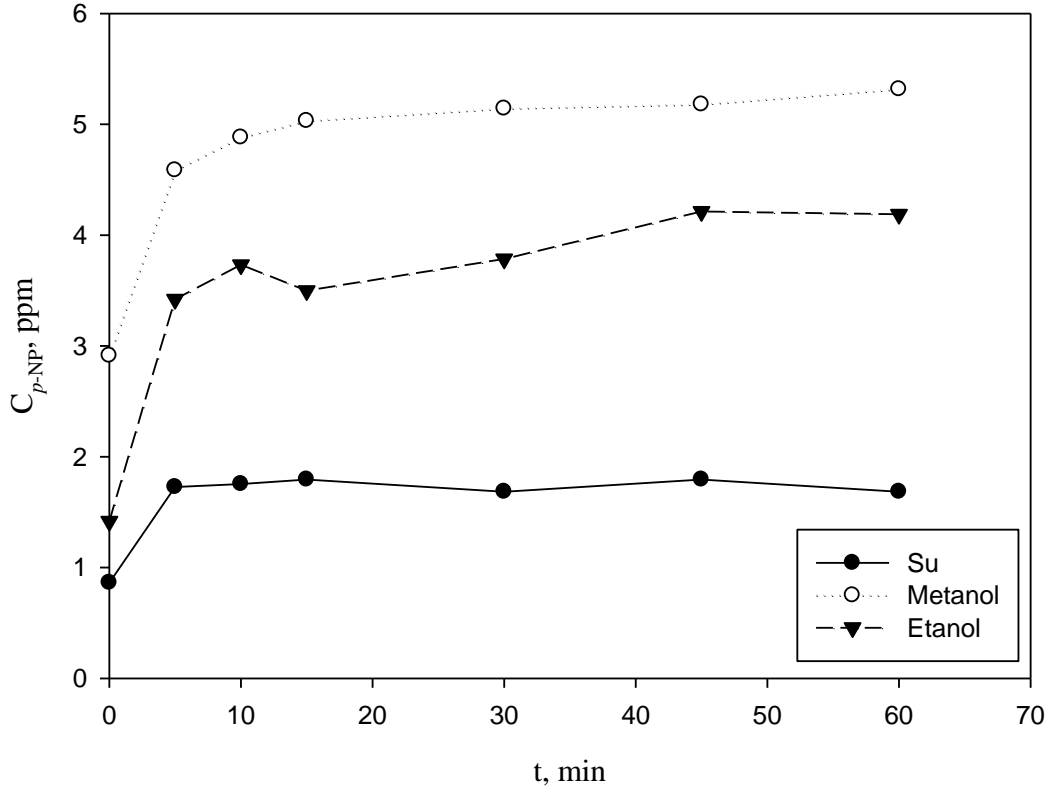
Manyetik β -CD adsorbentlerin miktarının *p*-NP adsorpsiyonuna etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 μ m adsorbent boyutu, 40 ppm *p*-NP başlangıç derişiminde, 0.1, 0.3 ve 0.5 g adsorbentler kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.14). Deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri 0.1, 0.3 ve 0.5 g adsorbentler için sırası ile % 64.7, % 85 ve % 86.3 olarak hesaplanmıştır. Adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon veriminin artması yüzey alanının artması ve daha fazla adsorpsiyon konumunun sağlanmış olmasından kaynaklanmaktadır (Namasivayam ve Kavitha, 2002; Garg vd., 2003).



Şekil 4.14 Zamanla *p*-NP derişiminin değişimi: Adsorbent miktarının etkisi.

4.4 Manyetik Adsorbentlerden *p*-NP Desorpsiyonu

Son zamanlarda suda çözünmöz formada elde edilen manyetik β -CD nanoadsorbentlerin adsorpsiyon çalışmaları kadar bu adsorbentlerden organik bileşiklerin desorpsiyon çalışmaları da oldukça önem kazanmıştır. Desorpsiyon çalışmaları, *p*-NP adsorpsiyonundan sonra manyetik β -CD adsorbentlerin rejenerasyonu ve adsorpsiyon işlemelerinde yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. *p*-NP'nin manyetik β -CD adsorbentlerden desorpsiyonu deiyonize su, metanol ve etanol çözücüleriiyle gerçekleştirilmiş ve Eşitlik 3.3'den hesaplanan desorpsiyon verimleri deiyonize su, metanol ve etanol için sırası ile % 5.69, % 18.42 ve % 14.22 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15'te manyetik β -CD nanoadsorbentlerden *p*-NP'nin desorpsiyon deneylerinde elde edilen zamanla *p*-NP derişiminin değişim verileri görölmektedir.



Şekil 4.15 Zamanla *p*-NP derişiminin değişimi: Farklı çözücülerle desorpsiyon.

Yamasaki vd. β -CD ve diğer CD'leri diizosiyonat türevleri ile çapraz bağlamışlardır ve sentezledikleri adsorbentler ile fenolik bileşiklerin, *m*, *p*-kresol ve ksilenolün desorpsiyonu metanol çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. 5 h sonunda desorpsiyon verimlerini sırası ile β -CD nanoadsorbentler için % 90, % 85 ve % 75 diğer CD nanoadsorbentler için % 90, % 80 ve % 85 civarı olarak belirlemişlerdir (Yamasaki vd., 2006). Mhlanga vd. farklı izosiyonat türevleri ile sentezledikleri β -CD nanoadsorbentler ile 10 mL etanol çözeltisi içinde *p*-NP ve 1,1,1-trikloroetilenin desorpsiyonu incelemişlerdir ve β -CD nanoadsorbentlerin desorpsiyon çalışmaları sonrası 25 kez kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir (Mhlanga vd., 2007). Li vd. EPI ile çapraz bağlı β -CD nanoadsorbentler sentezlemişler ve fenol, *p*-klorofenol ve *p*-NP'yi başarılı bir şekilde adsorplamışlardır. Etanoldeki yüksek çözünürlüklerinden dolayı fenollerin etanol içerisinde desorplanabileceğini bildirmişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarını etanol

çözeltisinde ve 3 h boyunca karıştırarak gerçekleştirmişler ve fenollerini % 80-94.2 oranında desorplamayı başarmışlardır (Li vd., 2009).

Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında çalışmamızda elde edilen desorpsiyon verimleri düşük kalmaktadır. Ancak, literatürdeki desorpsiyon çalışmalarında manyetik özellikli nanoadsorbent kullanılmayıp ve desorpsiyon koşulları da farklıdır. Dolayısıyla ileriki çalışmalarda desorpsiyon koşulları detaylı bir şekilde incelenerek desorpsiyon verimleri artırılabilir.



5. SONUÇLAR

Bir ilişkiler sistemi olan çevrenin bozulması ve çevre sorunlarının ortaya çıkması, yaşam döngüsü içerisinde insanların ve diğer canlıların hayati fonksiyonlarını tehdit eden en önemli unsurlardır. Bu kirlilikler arasında su kirliliği özellikle dikkat edilmesi gereken problemlerin başında gelmektedir. Suyun özellikle insan hayatındaki vazgeçilmezliği enerji üretiminde, endüstriyel tesislerde, tarımsal üretimin her alanında ve evsel kullanımlarda gerekliliği tartışılmazdır. Son zamanlarda içme suyu ve endüstriyel temiz suya olan ihtiyaçtan dolayı sudan organik/inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki temel problem bu kirleticilerin birçok kimyasal bileşiğe karşı düşük afinite göstermeleridir. Günümüzde geleneksel yöntemler; aktif karbon, zeolit, aktif bentonitler gibi adsorbentleri kullanarak adsorpsiyon veya filtrasyonu ya da ters osmoz gibi membran proseslerini içermektedir. Bu yöntemler pestisitler, dezenfeksiyon yan ürünleri, monosiklik aromatik hidrokarbonlar, metil tersiyer bütül eter, tolüen ve fenol türevleri gibi çok düşük derişimlerde (ppb) bile kanserojen etkisi olan bileşiklere karşı çok yetersizdir. CD'lerin bu problemin üstesinden başarılı bir şekilde geldiği uzun zaman önce kanıtlanmıştır. Ancak CD'ler sudaki çözünürlüklerinden dolayı doğrudan kullanılamazlar. Suda çözünmeyen formda sentezlenmeleri gerekir. Adsorpsiyon proseslerinin en önemli kısmı adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon sonrası ayırma prosesleridir. Dolayısıyla bu yüksek lisans tez çalışmasında manyetik demir oksit tabanlı suda çözünmeyen formda siklodekstrin nanoadsorbentler sentezlenmiştir. CD'lerin konuk molekülü hidrofobik kavitelere hapsedip inklüzyon kompleksi oluşturma özellikleri temel alınarak *p*-NP adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir ve *p*-NP adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent miktarı ve adsorbent boyutu gibi parametreler incelenmiştir. Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin ve manyetik nanoadsorbentlerin yapıları FTIR-ATR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Farklı türlerde CD kullanılarak elde edilen nanoadsorbentler FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Sulu ortamdan 10 ppm *p*-NP adsorpsiyonunda kullanılan α -CD, CM- β -CD ve β -CD nanoadsorbentlerin adsorpsiyon verimleri sırası ile % 6.12, % 15.29 ve % 74.59 olarak hesaplanmıştır.

2. 0.1 g Fe₃O₄ kullanılarak elde edilen manyetik β -CD nanoadsorbentlerin neodyum mıknatıs yardımı ile oluşturulan harici manyetik alanda tamamının manyetize olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 0.1 g Fe₃O₄ nanopartikül içeren β -CD adsorbentlerin FTIR spektrumunda Fe₃O₄ yapısına ait Fe-O gerilme titreşimine ait pik gözlenmiştir dolayısıyla 0.1 g Fe₃O₄ miktarının manyetik özellikli β -CD adsorbent sentezi için uygun olduğu belirlenmiştir.
3. Manyetik β -CD adsorbentlerin *p*-NP adsorpsiyonuna pH etkisi 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 μ m boyut aralığında adsorbent, *p*-NP'nin 40 ppm başlangıç derişimi, pH= 4, 5, 6, 7 ve 8 değerlerinde incelenmiştir. Bu pH değerlerinde adsorpsiyon verimleri sırası ile % 83, % 85, % 84, % 85 ve % 78 olarak hesaplanmıştır. Nötr ve asidik bölgeler *p*-NP adsorpsiyonu için daha uygun olduğu söylenebilir. Asidik pH değerlerinde fenolik bileşikler dissosiyasyon formunda bulunmaz ve dispersiyon etkileşimleri baskındır bu nedenle optimum pH aralığı 4-7 olarak belirlenmiştir.
4. Manyetik β -CD adsorbentlerin *p*-NP adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi pH=5 değerinde, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 mikron partikül boyutu ve 40 ppm başlangıç derişiminde, T= 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. T = 25, 35 ve 45 °C için adsorpsiyon verimleri sırası ile % 85, % 83.5 ve % 83.8 olarak bulunmuştur ve optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir.
5. Manyetik β -CD adsorbentlerin *p*-NP adsorpsiyonuna karıştırma hızı etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 150-500 mikron arası partikül boyutu ve 40 ppm *p*-NP başlangıç derişiminde 100, 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. 100 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon verimi % 77.7, 200 ve 300 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon verimi % 85 olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızının artması sıvı yığından adsorbent etrafındaki sınır tabakasına moleküllerin kütle aktarım hızını arttırmış dolayısıyla karıştırma hızının 100 rpm'den 200 rpm'e çıkarılması ile adsorpsiyon verimi artmıştır.
6. Adsorbent boyutunun manyetik β -CD adsorbentlere *p*-NP adsorpsiyonuna etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 40 ppm *p*-NP başlangıç derişiminde, 150 μ m altı ve 150-500 μ m arasındaki adsorbentler kullanılarak incelenmiştir.

Adsorpsiyon verimleri 150-500 μm boyut aralığındaki adsorbentler için % 85, 150 μm altı boyutuna sahip adsorbentler için % 81 olarak hesaplanmıştır.

7. Manyetik β -CD adsorbentlerin miktarının *p*-NP adsorpsiyonuna etkisi pH=5, 25 °C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 150-500 μm adsorbent boyutu, 40 ppm *p*-NP başlangıç derişiminde, 0.1, 0.3 ve 0.5 g adsorbentler kullanılarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri 0.1, 0.3 ve 0.5 g adsorbentler için sırası ile % 64.7, % 85 ve % 86.3 olarak hesaplanmıştır. Adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon veriminin artması yüzey alanının artması ve daha fazla adsorpsiyon konumunun sağlanmış olmasından kaynaklanmaktadır.
8. Adsorpsiyon sonrası manyetik β -CD adsorbentlerden *p*-NP'nin desorpsiyon çalışmaları su, metanol ve etanol gibi farklı çözücülerde gerçekleştirilmiştir ve 1 h'lik desorpsiyon verimleri sırası ile % 5.69, % 18.42 ve % 14.22 olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkuş, E.** (2015). Manyetik nanopartiküller ve çapraz bağlı lipaz agregatları kullanılarak yeni bir biyokatalizör geliştirilmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 72s, Sivas.
- Arslan, M.** (2012). Manyetik β -CD nanopartiküllerin sentezi ve bazı kiral karboksilik asitlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 100s, Konya.
- Ayluçtarhan, M.** (2015). Siklodekstrin nanoküreler kullanılarak ultrafiltrasyon membranlar ile su arıtımı için etkin bir teknolojinin geliştirilmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 64s, Sivas.
- Azath, I., Suresh, P. and Pitchumani, K.** (2011). Per-6-ammonium- β -cyclodextrin/p-nitrophenol complex as a colorimetric sensor for phosphate and pyrophosphate anions in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, 909-914.
- Badruddoza, A.Z.M.** (2011a). Beta-Cyclodextrin Conjugated Magnetic Nanoparticles for Bio- and Environmental Application. *Department of Chemical & Biomolecular Engineering of National University Singapore* (Degree of Doctor), 271p, 2011.
- Badruddoza A.Z.M., Hazel G.S.S., Hidajat K. and Uddin M.S.** (2011b). Synthesis of carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nano-adsorbent for removal of methylene blue. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367, 85-95.
- Badruddoza A.Z.M., Tay A.S.H., Tan P.Y., Hidajat K. and Uddin M.S.** (2011c). Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1177-1186.
- Caldera, F., Tannous, M., Cavalli, R., Zanetti, M. and Trotta, F.** (2017). Evolution of Cyclodextrin Nanosponges. *International Journal of Pharmaceutics*, 531, 470-479.

- Cheng J.G., Tian B.R., Huang Q., Ge H.R., Wang Z.Z.** (2018). Resveratrol Functionalized Carboxymethyl- β -Cyclodextrin: Synthesis, Characterization, and Photostability, *Journal of Chemistry*, 1-8.
- Cramer, F. and Hettler, K.** (1967). Inclusion compounds of cyclodextrins. *Die Naturwissenschaften*, 54, 625-632.
- Crini, G.** (2014). Review: A History of Cyclodextrin. *American Chemical Society*, 114, 10940-10975.
- Crini., N.M., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L.D., Fenyvesi, É. and Crini, G.** (2018). Water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 78, 1-23.
- Crupi, V., Fontana, A., Giarola, Marco., Majolino, D., Mariotto, G., Mele, A., Melone, L., Punta, C., Rossi, B., Toratta, F. and Venuti, V.** (2012). Connection between the vibrational Dynamics and the cross-linking properties in cyclodextrins-based polymers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1457-1462.
- Del Valle, E.M.M.** (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.
- Dumitriu, S.** (2001). Polimeric Biomaterials. *Marcel Dekker Inc.*, 118p, New York.
- Garg V.K., Gupta R., Yadav A. B., Kumar R.** (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 89, 121-124.
- Ghosh, S., Badruddoza, A.Z.M., Hidajat, K. and Uddin, M.S.** (2013). Adsorptive removal of emerging contaminants from water using superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles bearing aminated β -cyclodextrin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 122-130.
- Gidwani, B. and Vyas, A.** (2014). Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 114, 130-137.

- Güner B.** (2014). Manyetik rezonans görüntülemeye kontrast ajanı taşıyıcı platformu olarak süperparamanyetik demir oksit nanopartikül (SPION) sentezi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 69s, Sivas.
- Jiang, H., Yang, Z., Zhou, X., Fang, Y. and Ji, H.** (2010). Immobilization of β -Cyclodextrin Polymer and Its Catalytic Performance. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (4), 784-792.
- Kurkov, S. and Loftsson, T.** (2013). Cyclodextrins. *International Journal of Pharmaceutics*, 453, 167-180.
- Kusmierek K. and Swiatkowski A.** (2015). The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon, *Reac Kinet Mech Cat.*, 116, 261-271.
- Li, J. and Chen, C.** (2013). Synthesis of water-dispersible Fe₃O₄@ β -cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment, *Chemical Engineering Journal*, 229, 296–303.
- Li, D. and Ma, M.,** 1999. Nanosponges: from inclusion chemistry to water purifying technology. *American Chemical Society* 29 (5), 31–37.
- Li, J.M., Meng, X.G., Hu, C.W. and Du, J.** (2009). Adsorption of fenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*, 100, 1168-1173.
- Li X., Zhao B., Zhu K. and Hao X.** (2011). Removal of Nitrophenols by Adsorption Using β -Cyclodextrin Modified Zeolites. *Separation Science and Engineering. Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 938-943.
- Loftsson, T. and Brewster, M.** (2010). Pharmaceutical applications of cyclodextrins: basic science and product development. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 62, 1607-1621.
- Loftsson, T. and Brewster, M. E.** (1996). Pharmaceutical applications of cyclodextrins. I. Drug solubilization and stabilization. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1017-1025.

- Mamba, B.B., Krause, R., Malefetse, T., Malinga, S. and Gericke, G.** 2008. Cyclodextrin nanosponges in the removal of organic matter to produce water for power generation. *Water SA* 34 (5), 657–660.
- Mhalanga, S.D., Mamba, B.B., Krause, R.W. and Malefetse, T.J.** (2007). Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 382-388.
- Mondal P., Majumder C.B. and Mohanty B.** (2008). Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 695-702.
- Morin-Crini, N. and Crini, G.** 2013. Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science*, 38 (2), 344–368
- Namasivayam C. and Kavitha D.** (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*,54, 47-58.
- Renard, E., Deratani, A., Volet, G. and Seville B.** (1995). Preparation and Characterization of Water Soluble High Molecular Weight β -Cyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *European Polymer Journal*, 33 (1), 49-57.
- Romo, A., Peñas, F.J., Sevillano, X. and Isasi J.R.** (2006). Application of Factorial Experimental Design to the Study of the Suspension Polymerization of β -Cyclodextrin and Epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3393-3402.
- Salgın S. and Salgın U.** (2017). Bioconjugation of magnetic iron oxide nanoparticles and cross-linked enzyme aggregates: Characterization and comparison of CLEAs and magnetic CLEAs, *Current Nanoscience*,13 (2), 149-158.
- Salgın, S.**(2016). Tepkime ortamından manyetik olarak ayrılabilen biyoaktif demir nanopartikül sentezi, *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu*, Proje No: 113Z170, 63s, Ankara.

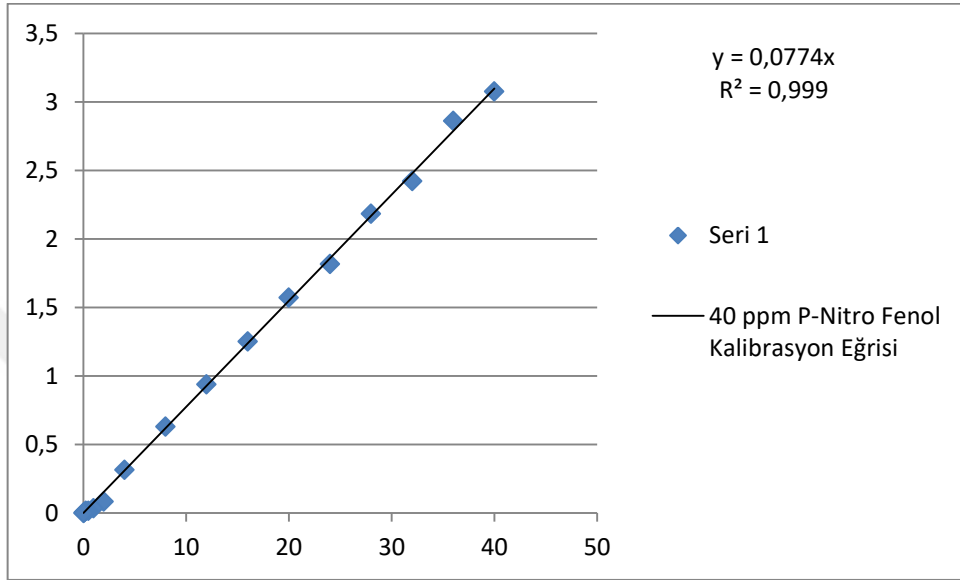
- Salgın, S., Salgın, U. and Ayluçtarhan, M.** (2016). Synthesis of β -Cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: Its application for removal of *p*-nitrophenol, *American Chemical Science Journal*, 16 (4), 1-10.
- Salgın, S., Salgın, U. and Vatanserver, Ö.** (2017). Synthesis and characterization of β -CD-nanosponge: Its application for the removal of *p*-nitrophenol from water, *CLEAN-Soil, Air, Water*, 45 (10), 1-10.
- Shen H., Zhu G., Yu W., Ji H., Shi H., She Y. and Zheng Y.** (2015). Fast adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solution using β -cyclodextrin grafted silica gel. *Applied Surface Science*, 356, 1155-1167.
- Sherje, A., Dravyakar, B.R., Kadam, D. and Jadhav, M.** (2017). Cyclodextrin-based nanospheres: A critical review. *Carbohydrate Polymers*, 173, 37-49.
- Sikder, T., Rahman, M., Jakariya, M., Hosokawa, T., Kurasaki, M. And Saito, T.** (2019). Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives, *Chemical Engineering Journal*, 355, 920-941.
- Soto M. L., Moure A., Dominguez H. and Parajo J. C.** (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review, *Journal of Food Engineering*, 105, 1-27.
- Szejtli, J.** (1990). Cyclodextrin Technology. *Kluwer Academic Publishers*, 437p, Supplement 4, 11-21, Hungary.
- Szejtli, J.** (2004). Past, present and future of cyclodextrin research. *Pure Application Chemical*, 76, 1825-1845.
- Taneri, F.** (2004). Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı. *Ege Üniversitesi Sağlık Birimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*, 265s, İzmir.
- Treasa M.S. and Kumari J.P.** (2015). Characterization and Solubility Studies of Mefloquinehydrochloride Inclusion Complexes with α -Cyclodextrin/Hydroxypropyl α -Cyclodextrin, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5(7) 1-5.

- Trotta, F. and Cavalli, R.** 2009. Characterization and Applications of New Hyper-Cross- Linked Cyclodextrins. *Composite Interfaces* 16 (1), 39–48.
- Wang N., Zhou L., Guo J., Ye Q., Lin J.M. and Yuan J.** (2014). Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybridnanoparticles modified with β -cyclodextrin. *Applied Surface Science*, 305, 267-273.
- Yamasaki, H., Makihata, Y. and Fukunaga, K.** (2006). Efficient phenol removal of wastewater from phenolic resin plants using crosslinked cyclodextrin particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1271-1276.
- Zeinali S., Abdollahi M., Sabbaghi S.**(2016). Carboxymethyl- β -cyclodextrin Modified Magnetic Nanoparticles for Effective Removal of Arsenic from Drinking Water: Synthesis and Adsorption Studies, *J. Water Environ. Nanotechnol.*, 1(2), 104-115.
- Zolfaghari G.** (2016). β -Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host-guest inclusion for removal of *p*-Nitrophenol and pesticide from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1424-1434.



EKLER

EK-1 *p*-NP için kalibrasyon doğrusu



Şekil E1. *p*-NP için kalibrasyon doğrusu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

| | |
|----------------------|--|
| Adı Soyadı | Emre Tuğ |
| Doğum Yeri ve Tarihi | Niksar, 20.01.1993 |
| Medeni Hali | Bekâr |
| Yabancı Dil | İngilizce |
| İletişim Adresi | Hamidiye Mahallesi Şehit Er Ahmet Eltut Sokak No:24A Niksar/TOKAT 60600 |
| E-posta Adresi | emtugkimyamuh@gmail.com emtugkimyamuh@hotmail.com |

Eğitim ve Akademik Durumu

| | |
|---------------|-------------------------------------|
| Lise | Niksar Teknik Lisesi |
| Lisans | Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 2015 |
| Yüksek Lisans | Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 2018 |

İş Tecrübesi

| | |
|--------------------------------|-----------------------|
| Günaylar Sınai ve Tıbbi Gazlar | Kimya Mühendisi, 2017 |
|--------------------------------|-----------------------|

Kongreler ve Bildirimler

| | |
|--------|--|
| Ulusal | Sema Salgın, Uğur Salgın, Emre Tuğ , Synthesis and characterization of β -cyclodextrin polymers conjugated magnetic nanoparticle as novel adsorbent, 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE Cappadocia 2017), 8-10 May 2017, Double Tree by Hilton Hotel Avanos, Nevşehir, Turkey. (Oral presentation: Abstract Number 228). |
|--------|--|