



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEZO GÖZENEKLİ SİLİKA NANOPARTİKÜL SENTEZİ, GLYPHOSATE TÜREVİ
HERBİSİTLERİN BU MATERYALLER ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

KİMYA
ANA BİLİM DALI
Yüksek Lisans Tezi
Yunus ŞENTÜRK
20152106012
Aralık 2017

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEZO GÖZENEKLİ SİLİKA NANOPARTİKÜL SENTEZİ, GLYPHOSATE
TÜREVİ HERBİSİTLERİN BU MATERYALLER ÜZERİNE
ADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus ŞENTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Aralık 2017

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEZO GÖZENEKLİ SİLİKA NANOPARTİKÜL
SENTEZİ, GLYPHOSATE TÜREVİ HERBİSİTLERİN
BU MATERYALLER ÜZERİNE
ADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus ŞENTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı

:

Kimya Anabilim Dalı

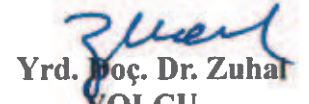
Bu tez 15/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Birsen Şengül
OKSAL

Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. Elvan
ÜSTÜN

Üye


Yrd. Doç. Dr. Zuhar
YOLCU

Üye

Prof. Dr. Başak TAŞELİ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Yunus ŞENTÜRK

15/12/2017

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda kıymetli zaman ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Birsen őengöl OKSAL'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Tezde kullanılan aletsel analizlerdeki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU, Uzman Elif APAYDIN ve Uzman Enis TAŐCI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalıőmam sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme de sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	X
ÖZET	XI
SUMMARY	XII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Herbisitler	2
1.1.1 Herbisitlerin Sınıflandırılması	4
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1. Glifosat ve türevlerinin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve herbisit olarak kullanımı	6
2.1.1. Glifosat kalıntılarını doğal ortamlardan uzaklaştırma yöntemleri	8
2.2. Gözenekli Materyaller	12
2.2.1. Gözenekli Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması	13
2.2.2. Mezogözenekli Malzemeler	16
2.3. Sol-Jel Kimyası	20
2.4. Adsorpsiyon	22
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Materyal	26
3.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar	26
3.1.2. Deneyde kullanılan cihazlar	27

3.2. Yöntem	28
3.2.1. Yalın MCM-41 sentezi	28
3.2.2 Yalın SBA-15 sentezi	28
3.2.3. MCM-41 ve SBA-15 destek materyalinin yüzey modifikasyonu	29
3.2.3.a. MCM-41 destek materyalinin APTES ile yüzey modifikasyonu	30
3.2.3.b. SBA-15 destek materyalinin APTES ile yüzey modifikasyonu	30
3.2.4. Yalın MCM-41 ve APTES-MCM-41 destek materyallerine Glifosat IPA adsorpsiyonu	31
3.2.4.a. Yalın MCM-41 destek materyaline Glifosat-IPA adsorpsiyonu	31
3.2.4.b. APTES-MCM-41 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu	31
3.2.5. Yalın SBA-15 ve APTES-SBA-15 destek materyallerine Glifosat IPA adsorpsiyonu	32
3.2.5.a. Yalın SBA-15 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu	32
3.2.5.b. APTES-SBA-15 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu	32
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. Yalın ve Modifiye Mezogözenekli Materyallerin N ₂ Adsorbsiyon-Desorbsiyon İzotermi	33
4.2. MCM-41 materyalinin FT-IR ve TG-DTA analizleri	36
4.2.1. Yalın MCM-41' in FT-IR spektrum analizi	36
4.2.2 Yalın MCM-41' in Glifosat IPA (Glyp-IPA) adsorbsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizleri	37
4.2.3. APTES-MCM-41' in FT-IR spektrum analizi	38
4.2.4 APTES-MCM-41' in Glifosat IPA (Glyp-IPA) adsorbsiyonundan sonraki FT-IR spectrum analizi	39
4.2.5. Yalın MCM-41, APTES-MCM-41 ve Glyp-IPA adsorplanmış MCM-41'lerin TG-DTA analizleri	40
4.3. SBA-15 materyalinin FT-IR ve TG-DTA analizleri	49
4.3.1 Yalın SBA-15' in FT-IR spektrum analizi	49
4.3.2 Yalın SBA-15' in glifosat IPA (Glyp-ipa) adsorbsiyonundan sonraki FT-IR	

spektrum analizleri	50
4.3.3. APTES-SBA-15'in FT-IR spektrum analizi	51
4.3.4 APTES-SBA-15'in glifosat IPA (Glyp-IPA) adsorbsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizi	52
4.3.5. Yalın SBA-15, APTES-SBA-15 ve Glyp-IPA adsorplanmış SBA-15'lerin TG-DTA analizleri	54
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
EKLER	72
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

P	: Basınç
P ₀	: Bağıl basınç
T	: Sıcaklık
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
TGA	: Thermogravimetric analysis
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TMOS	: Tetrametoksisilan
CTMACl	: Setiltrimetilamonyumklorür
TEAOH	: Tetraetilamonyumhidroksit
APTES	: 3-aminopropiltrioksisilan
SBA-15	: Santa Barbara Amorfous no 15
MCM-41	: Mobile Crystalline Material no 41
Yalın MCM-41	: Yüzey modifikasyonu yapılmamış MCM-41
APTES-MCM-41	: APTES ile yüzey modifikasyonu yapılmış MCM-41
Yalın SBA-15	: Yüzey modifikasyonu yapılmamış SBA-15-
APTES-SBA-15	: APTES ile yüzey modifikasyonu yapılmış SBA-15
GUP	: Genel kullanımlı pestisit
CMC	: Kritik miselizasyon konsantrasyonu
ACCase	: Asetil koenzim A karboksilaz
LCT	: Sıvı kristal şablon

ALS İnhibitörleri : Acetolactate synthase inhibitörleri

USEPA : Amerikan Çevre Koruma Ajansı

Glyp-IPA : Glyphosate Isopropylamine

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Glifosat izopropilamin	6
Şekil 2.2. Bazı gözenekli materyallerin gözenek boyutu dağılımının şematik gösterimi	13
Şekil 2.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon yollarının her ikisinin de gösterildiği adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.4. Gözenek şekli ve adsorpsiyon- desorpsiyon izotermeleri arasındaki ilişki	15
Şekil 2.5. Bazı M41S malzemelerinin şematik diyagramı, MCM-50 (katmanlı), MCM-41 (Altıgen) ve MCM-48 (Kübik).....	17
Şekil 2.6. İki olası yol ile sıvı kristal şablon mekanizmasının şematik modeli.....	18
Şekil 2.7. MCM-41'in oluşum mekanizmasının şematik diyagramları; (a) Monnier ve ark. tarafından önerilen oluşum mekanizması ve (b) Steel ve ark. tarafından önerilen oluşum mekanizması	19
Şekil 2.8. Sol-jel genel reaksiyon şeması	21
Şekil 2.9. Adsorpsiyon - Adsorpsiyon arasındaki farkın şematik gösterimi	23
Şekil 3.2.1. MCM-41'in şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.2.2. SBA-15'in şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.2.3. APTES-MCM-41'in şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.2.4. APTES-SBA-15'in şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.1.1. Yalın ve APTES-MCM-41'e ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	33
Şekil 4.1.2. Yalın ve APTES-SBA-15'e ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	34
Şekil 4.2.1. Yalın MCM-41'in FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.2.2. Yalın MCM-41'e 1 saat (a) , 3 saat (b) ve 6 saat (c) süreyle Glifosat-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.2.3. APTES-MCM-41'in FT-IR spektrumu.....	38

Şekil 4.2.4. APTES-MCM-41'e 1 saat (a) , 3 saat (b) ve 6 saat (c) süreyle Glifosat-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları.....	39
Şekil 4.2.5.a. Yalın MCM-41'in TG-DTA grafiği.....	41
Şekil 4.2.5.b. APTES-MCM-41'in TG-DTA grafiği.....	42
Şekil 4.2.5.c. Yalın MCM-41 1 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi	43
Şekil 4.2.5.d. Yalın MCM-41 3 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	44
Şekil 4.2.5.e. Yalın MCM-41 6 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	45
Şekil 4.2.5.f. APTES-MCM-41 1 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	46
Şekil 4.2.5.g. APTES-MCM-41 3 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	47
Şekil 4.2.5.h. APTES-MCM-41 6 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyon TG-DT analizi.....	48
Şekil 4.3.1. Yalın SBA-15'in FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.3.2. Yalın SBA-15'e 1 saat (a) , 3 saat (b) ve 6 saat (c) süreyle Glifosat-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.3.3. APTES-SBA-15'in FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.3.4. APTES-SBA-15'e 1 saat (a) , 3 saat (b) ve 6 saat (c) süreyle Glifosat-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 4.3.5.a. Yalın SBA-15'in TG-DTA grafiği.....	54
Şekil 4.3.5.b. APTES-SBA-15'in TG-DTA grafiği.....	55
Şekil 4.3.5.c. Yalın SBA-15 1 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	56
Şekil 4.3.5.d. Yalın SBA-15 3 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	57
Şekil 4.3.5.e. Yalın SBA-15 6 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	58

Şekil 4.3.5.f. APTES SBA-15 1 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	59
Şekil 4.3.5.g. APTES-SBA-15 3 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	60
Şekil 4.3.5.h. APTES-SBA-15 6 saat glifosat izopropilamin adsorpsiyonu TG-DT analizi.....	61

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	26
Tablo 3.1.2. Çalışmada kullanılan cihazlar.....	27
Tablo 4.1.1. Yalın ve APTES ile modifiye edilmiş MNSp'lerin BET analiz sonuçları.....	34

MEZO GÖZENEKLI SİLİKA NANOPARTİKÜL SENTEZİ, GLYPHOSATE TÜREVI HERBİSİTLERİN BU MATERYALLER ÜZERİNE ADSORBSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile mezogözenekli silika nanopartiküller (MSN)'den MCM-41 ve SBA-15 sentezlendi. Sentezlenen mezogözenekli silika nanomateryaller, organik bir amin bileşiği (3-aminopropil trietoksisilan (APTES)) ile modifiye edildi. BET (N₂ adsorbsiyon-desorbsiyon) analizi, FTIR ve TGA ile yapıları aydınlatıldı. Glyphosate (Glifosat) türevi herbisitlerden Glifosat izopropilamin (Glyp-IPA)'in yalın ve APTES ile modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 üzerine adsorpsiyonu incelendi.

Anahtar kelimeler: Mezogözenekli materyal, Silika nanopartikül, Adsorpsiyon, MCM-41, SBA-15, APTES-MCM-41, APTES-SBA-15, 3-aminopropil trietoksisilan, Sol-jel yöntemi, Glifosat, Herbisit

SYNTHESIS OF MESOPOROUS NANO PARTICULE, INVESTIGATION OF ADSORPTION OF GLYPHOSATE DERIVATIVE HERBICIDES ON THIS MATERIALS

SUMMARY

In this study, a kind of mesoporous silica nano particles (MSNs), MCM-41 and SBA-15 were synthesized by sol-gel method. Synthesized mesoporous silica nano materials (MCM-41 and SBA-15) were modified with an organic amine compound (3-aminopropyl triethoxysilane (APTES)). Their structure were identified by BET (N₂ adsorption-desorption) analysis, FTIR ve TGA. Then, the adsorption of a Glyphosate derived herbicide Glyphosate IPA Isopropylamine (Glyp-IPA) on bare and modified MCM-41 and SBA-15 was investigated.

Keywords: Mesoporous materials, Silica nanoparticles, absorption, MCM-41, SBA-15, APTES-MCM-41, APTES-SBA-15, 3-aminopropyl triethoxysilan, Sol-gel method, Glyphosate, Herbicides

1. GİRİŞ

Tarımsal verimi artırmak amacıyla zararlı böcekler, istenmeyen otlar ve bitki hastalıklarını önlemek için sentetik organik yapılı pestisitler kullanılmaktadır. Tarımsal zararlılara karşı kimyasal mücadele devam ettikçe çevre kirliliği ve buna bağlı olarak ortaya çıkan yeraltı ve yüzey sularının, toprağın ve besin kaynaklarının kirlenmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Yaşadığımız Dünya'nın yüzölçümü ve gıda kaynakları sınırlı olduğundan sürekli artan dünya nüfusunun gıda gereksinimini karşılayacak üretim için yeni tarım alanlarının açılması mümkün gözükmemektedir. Bu durumda, birim alandan elde edilecek ürün miktarının artırılması sorunun çözüm yollarından biridir. Tarımsal ürün artışı; birim alandan elde edilecek ürün veriminin artırılması ve/veya ürüne zarar veren türlerin kontrol altında alınması ile sağlanır [1]. Tarım ürünlerine zarar veren ve ürün kaybına neden olan hastalık, zararlı ve yabancı otları yok etmek için kullanılan kimyasal bileşiklere halk arasında 'tarım ilacı' denir [2]. Dünya'da tarımsal zararlılara karşı kimyasal mücadele 1840 yıllarında başlatılmış ve uzun süre kireç, kükürt, bakır arsenit, bakır asetat, bakır sülfat, kurşun arsenat gibi inorganik maddelerden elde edilen kimyasallar ile Pyrethrum ve Nikotin sülfat gibi bitkisel kökenli kimyasallar kullanılmıştır. Sentetik kimyasallar ise 1935 yılından itibaren bitki koruma ilacı olarak kullanılmaya başlanmıştır [1].

Pestisitler, tarım alanlarında zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak amacı ile kullanılan sentetik kimyasal bileşiklerdir. Pestisit, kimyasal bir madde, bir virus ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, dezenfektan, antimikrobik ya da bitkisel kökenli bir bileşen olabilir. Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insanlar ve diğer hayvanlar için potansiyel toksisiteleri nedeniyle birçok sorunları da beraberinde getirir. Pestisitlerin çoğu doğaya tamamen yabancı maddeler (xenobiotic) olup, kural dışı kullanıldıklarında doğadaki tüm canlılara zarar verebilmektedirler. Yüksek dozda pestisite maruz kalan canlıların kanser, genetiksel değişim, sinir hastalıkları ve hatta ölümüne bile neden olduğu belirlenmiştir. Sentetik pestisitlerin büyük çoğunluğu aromatik bileşiklerdir. Bunların kirlenici potansiyelleri, biyoyararlılıklarına ve zehir etkilerine bağlı olarak değişim göstermektedir[3]. Pestisit kullanımının hızla

artmasına rağmen, pek çok kaygı verici araştırma sonucunun da alındığı günümüzde bu konu hakkında yapılabilecekler her ortamda tartışılır hale gelmiştir. Pestisitlerin spray halinde kullanım oranı % 98 lere kadar ulaşmış olup, bu kullanım yöntemi ile istenmeyen taşınımlar sonucu kullanım dışı bölgelerde de pestisit kirliliği olduğu bilinmektedir [4]. Hava yoluyla taşınım sonucunda hiç pestisit kullanılmayan ortamlarda bile pestisit kalıntılarına rastlanmaktadır. Tarım alanlarında kullanılan pestisitler; denizler, göller, akarsular, tabansuyu (yeraltı suyu) ve diğer su kaynakları gibi ortak yaşam alanlarına bulaşabilmektedir. Pestisitler kullanıldıkları bölgelerde toprağı, suyu kirletirken, buldukları bölgeden biyolojik, fiziksel ve kimyasal yollarla çok daha uzak bölgelere taşınmaktadırlar (translokasyon). Özellikle çevrede dayanıklı olanlar (biyolojik parçalanma hızları yavaş olanlar) ve lipitte (yağ dokusunda) çözünenler biyoekosistemlerde birikerek tüm canlılar için zararlı olmaktadır [3]. Pestisitler; etki ettikleri organizmaya göre en çok insektisitler (böcek öldürücüler), herbisitler (yabancı ot öldürücüler) ve fungusitler (mantar öldürücüler) olmak üzere üçe ayrılırlar. Tarımsal zararlılarla mücadelede pestisitlerin bir alt grubu olan herbisitlerle yapılan kimyasal mücadele zararlı otlara karşı en çok kullanılan kimyasal yöntemdir[8].

1. 1. Herbisitler

Herbisitler genel olarak istenmeyen otların bertaraf edilmesi amacı ile kullanılan kimyasal bileşikler olarak tanımlanır. Hedef bitkide hücre bölünmesi, hücre uzaması, solunum ve protein sentezi gibi bitki metabolizmasını düzenleyen hormonal dengeyi bozarlar. Glyphosate (glifosat) türü herbisitler, bitkilerde fenolik bileşiklerin ve amino asitlerin sentezlemesine izin veren 'shikimic yolu' sınırlandırarak bitkileri öldürür. Bu toksik etki mekanizması, bitkilerde etkin olduğu gibi hayvanlarda da etkindir. Glifosatlı herbisitlerin iyi huylu ve zararsız olarak pazarlanması göz önüne alındığında, laboratuvar çalışmalarının tüm standart kategorilerdeki toksikoloji testlerinde olumsuz etkilerinin bulunması çarpıcıdır. Bunlar, orta vadeli toksisite, uzun süreli toksisite, genetik hasar (insan kan hücrelerinde), çoğalma üzerine etkileri ve kanserojenik etkilerdir [5]. Bildirilen Glifosat alan yarılanma ömrü 1 ila 174 gün arasında değişmekte ve topraktaki ortalama 47 günlük yarılanma ömrü ve havuz suyunda 12 gün ila 10 hafta arasında değişmektedir. Genel Kullanımlı Pestisit (GUP) ve EPA Sınıf II toksik bileşik olarak kategorize edilmiştir,. Bu verilere göre glifosat

türü herbisitler orta derecede toksiktir [6]. Fakat glifosat, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından "son derece kalıcı" olarak sınıflandırılmıştır ve New York'ta yapılan tarla testlerinde 100 günden daha uzun süren yarı ömür ölçülmüştür [5].

Daha önceleri kullanılan organoklorlu pestisitlerin doğada bozunmadan uzun yıllar kalması pestisit üreticilerini daha çabuk bozunan organofosfatlı pestisitlerin sentezine yönlendirmiştir. Örneğin, 2,4-D yaklaşık 50 yıldır dünyada yaygın olarak kullanılan organoklorlu bir herbisittir ve bitki metabolizmasında gerçekleşen enzim aktivitesi, nükleik asit sentezi, protein sentezi ve hücre bölünmesi gibi bazı olayları etkileyerek bitki gelişimini engeller. Ancak, bunu yaparken seçici olarak sadece geniş yapraklı yabancı otları yok eder [7]. Tarımda birim alandan alınan verimin artırılması amacıyla piyasaya sunulan herbisitler bilinçsiz ve kontrolsüz kullanıldığında akut ve kronik zehirlenme, biyolojik dengenin bozulması, çevre ve besin kirlenmesi, insanlara ve hayvan türlerine yönelik teratojenik, mutajenik ve karsinojenik etkiler gibi birçok açıdan evrensel nitelikli çevre sorunlarına sebep olmaktadır [8]. Çok geniş alanlarda, endüstriyel bölgelerde, tren yolları ile tren yolu çevresinde kullanılırken seçicilik özelliği aranmadığı için kullanılan herbisit türü (non-selective herbicide) tüm bitki örtüsünü yok eder. Çoğunlukla geniş aralıkta toksik etkiye sahiptirler. Akut toksisitesinin yanında uzun süre maruz kalma durumlarında kanserojen etki de söz konusu olabilmektedir [9]. Herbisitler kuş popülasyonları üzerine de olumsuz etkiye sahiptir. Bu etki herbisitlerin kuşlara olan toksik etkisinin yanı sıra azalan bitki çeşitliliği sebebiyle kuşların besin kaynaklarının tükenmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanında herbisit kullanımının bazı avantajları vardır; yakmadan (anız yakma işleminden) sonra yabancı otlar ile en ucuz savaşma yöntemidir. Mekanik yöntemlerin uygulanmasına imkan olmayan taşlık ve engebeli arazilerde kullanılabilir, daha az insangücüne ihtiyaç duyar, seçici olanlar istenmeyen yabancı otları yok ederken diğerlerine zarar vermez, araziyi tamamen kıraçlaştırılmadan toprak üzerinde bitki tabakası bırakır, sonuç daha hızlı alınır [3].

Ancak, toprak, hava, yer altı ve yerüstü su kaynakları, gıdalarımız ve yemeğimiz pestisit ve metabolitlerinin bulaşması nedeniyle hızla kirlenmektedir. Korkarız ki, yakın bir gelecekte çocuklarımız ve ileri kuşaklara temiz bir yaşam ortamı bırakamayacağız.

1.1.1. Herbisitlerin Sınıflandırılması

Herbisitler; bitkilerdeki seçicilik özelliklerine göre ikiye ayrılır; bütün bitki türlerini etkileyen herbisitler seçici olmayan (nonselektif), belirli bir bitki türü için toksik diğerleri için zararlı olmayanlara ise seçici (selektif) herbisitler denir. Bitkilerdeki etki yeri ve kullanma şekillerine göre herbisitler üç gruba ayrılırlar: Kontakt herbisitler, sistemik herbisitler, bitkinin kök sistemini veya çimlenen tohumlarını etkileyen herbisitler. Kontakt herbisitler; bitki yaprak ve gövdesi ile temasla bitkiye zarar verirler. Sistemik herbisitler; bitkinin damar sisteminde yayılarak bitkiye zarar veren ve bitkinin kendisini de zehirli hale getiren herbisitlerdir. Bu tip herbisitler bitkinin damarları tarafından çok çabuk absorbe olur. Kuvvetli kök sistemi olan bitkilerin yok edilmesinde kullanılır. Bitkinin kök sistemini veya çimlenen tohumlarını etkileyen herbisitler, toprağa uygulama sonucunda burada bulunan, istenmeyen bitki tohumlarını yok eden herbisitlerdir[3].

Kimyasal yapılarına göre herbisitler; organik bileşikler (klorofenoksi bileşikler, dinitrofenoller, bipiridil bileşikleri, karbamatlar, sübstitüe üreler, trizanler, aminler) ve anorganik bileşikler (amonyum sülfat, amonyum sülfamat, amonyum tiyosiyanat, kalsiyum siyamid, bakır sülfür) gibi ana yapıya sahiptirler. Bu ana yapının küçük bir fonksiyonel grubunu değiştirerek ya da yeni bir fonksiyonel grup ekleyerek farklı yapıda binlerce organik herbisit sentezlemek mümkündür.[9]. Ancak, herbisitlerin doğaya ve doğada yaşayan tüm canlılara zararları tahmin edilebilecek bir durum değildir. Doğaya yabancı (xenobiotic) her yeni kimyasal madde doğayı geri dönüştürülemez şekilde tahrip edebilir, ekosistemi bozabilir, birçok canlı türü yok olabilir, bitkisel ve hayvansal gıda kaynakları zehirlenebilir. Ne tür bir pestisit olursa olsun, tarım zararlılarına karşı kullanılırken olası yan etkileri mutlaka düşünülmelidir. Hatta hiç kullanılmamalıdır.

Etki mekanizmalarına göre sınıflandırılacak olursa; ACCase (Asetil koenzim A karboksilaz) İnhibitörleri genellikle çimleri yok eder. ACCase bitkilerde lipit sentezinin ilk adımıdır. Bu inhibitör, bitki hücrelerinin meristem dokularındaki hücre duvarı oluşumuna etki eder. Asetolaktat sentez enzimi dallanmış valin, lösin, izölösin amino asitler için ilk sentez enzimidir. ALS inhibitörleri sınıfı herbisitler söz konusu aminoasitlerin DNA sentezine etki ederler. Çim ve diğer dik otlarda etkilidir. Sentetik 'oksin' organik herbisit olup 1940'lı yıllarda bulunmuştur. Fide büyüme

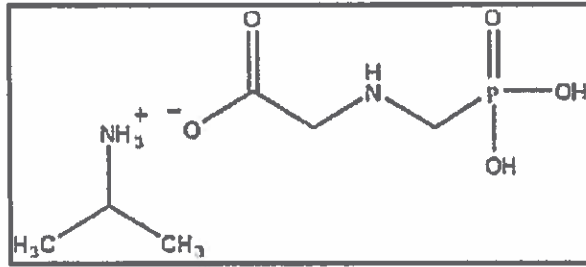
engelleyiciler; bitki büyüme ve gelişmesini ilk evrelerde engeller. Bu tür herbisitlerin kanserojen ve genotoksik özellikleri kanıtlandığından kullanımı USEPA ve EUEPA tarafından kesinlikle yasaklanmıştır.

Büyüme düzenleyiciler; genellikle 2,4-D'nin de bulunduğu grupta kullanım sıklığı olarak ikinci sıradadır. Ancak 2,4-D organoklorlu bir pestisit olduğundan kullanımı kesinlikle yasaklanmıştır. Fotosentetik inhibitörler; genel olarak büyüme düzenleyicidirler. Fotosentez yapamayan bitki yok olur. Bu gruba; triazinler, urasiller, fenilüreler, benzotiadiazoller, nitriller ve pridazinler girer. Hücre duvarı yıkıcıları; bu tür herbisitler genellikle süper oksitler ve hidroksi radikalleri oluşturarak bitki hücre duvarlarını parçalarlar. Difenileter, aril triazolinon, fenilftalamitler, bipiridilyum bu gruba girer [3].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Glifosat ve türevlerinin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve herbisit olarak kullanımı

Glifosat, veya N-(phosphonomethyl) glycine, günümüzde en çok kullanılan ve geniş spektrumlu (seçici olmayan) kimyasal olarak organofosforlu bir herbisittir ve küresel herbisit pazarının yaklaşık % 25'ini oluşturur. Kullanımı basit ve fiyatı göreceli olarak ucuz olduğu için istenmeyen otların bertaraf edilmesi amacıyla tarımsal alanlarda sıkça kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde tarım dışı alanlarda örneğin, tren raylarının geçtiği güzergahta büyüyen otların kurutulmasında, dış alan otoparklarda ve endüstriyel depolama alanlarında da kullanılmaktadır.



Şekil 2.1 Glifosat izopropilamin

Saf glifosat, beyaz renkli toz ya da kristal halde bulunur. Sudaki çözünürlüğü çok yüksektir (12000 mg/L H₂O). 215°C'da kararma ile birlikte bozunmaya başlar. Sudaki %1'lik çözeltisinin pH'sı 2,5'dir. Yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde örneğin, etanol, aseton ve ksilende çözünmez. 20°C'da yoğunluğu 1,705 g/cm³'tür. 25°C'da buhar basıncı 9,8x10⁻⁸ mmHg (1.31X10⁻² mPa)'dır. Uçucu değildir (non-volatile) [10]. Glyphosat'ın bilinen tüm tuzları da uçucu değildir, fotokimyasal olarak bozunmazlar ve havada kararlıdır. Glifosat, pH=3, 6 ve 9'da hidrolize karşı kararlıdır [11]. Isıtıldığında buharları oldukça toksik azot oksitleri ve fosfor oksitleri verir [12]. Glifosat izopropilamin tuzunun kapalı formülü C₆H₁₇N₂O₅P ve molekül ağırlığı 228,185 g/mol'dür. 143-164°C ve 189-223°C sıcaklık aralığında iki aşamada bozunur [13].

Glifosat, ilk kez 1974 yılında 'Round up' ticari ismiyle piyasaya sürülmüş olup, günümüzde yüzlerce farklı ticari marka adı altında istenmeyen otları yok edici bir ürün olarak piyasada bulunmaktadır. Glifosat temelli herbisitler, Avrupa'daki tarımsal alanlarda, tahıl, kolza, bakla, ayçiçeği, mısır, şeker kamışı, otlak ve meraları da içine alan çok geniş ekili alanlardaki istenmeyen otların kontrolü için kullanılmaktadır. Almanya dahil birkaç Avrupa ülkesi glifosat herbisitleri toplam ekili arazilerinin hemen hemen yarısında kullanmaktadırlar.

Glifosat'ın seyreltik sulu bir çözültisi genellikle ot üzerine spray şeklinde uygulanır ve bitki tarafından hızla alınır. Bitkilerin büyümesi için elzem olan metabolik yolu engelleyerek çalışır. Bu metabolik yol tüm bitkileri kapsamaktadır, fakat hayvanlarda mevcut değildir. Hayvanlara karşı düşük toksisite göstermesi, glifosat türü herbisitlerin çok etkili, geniş spektrumlu (aralıklı) bir ot öldürücü olarak kullanılmasına neden olmuştur. Glifosat türevlerinin ekin tarlalarında ürün yetiştirme aracı olarak popüler şekilde kullanılmasının bir diğer nedeni; anızlı tarlaya hiçbir işlem yapmadan doğrudan tohum ekilmesine olanak vermesidir. Günümüzde, glifosat birçok ekili alanda ve meyve bahçelerinde işgücü gerektiren mekanik ot kontrolünün yerini almıştır. Ayrıca son 30-40 yıldır Avrupa'da ürün verimine ve zirai işlemlerin kolaylaştırılmasına önemli etkileri olmuştur [14].

Yukarıdaki bilgileri aldığımız internet sitesi gibi, glifosat ve türevlerini göklere çıkartan, inanılmaz özelliklere sahip bir herbisit gibi gösteren, genotoksik ve kanserojenik etkilerini görmezden gelen, toprakta kalıcılığını, sulu ortamlarda sınırsız çözünürlüğünü dile getirmeyen, dahası su ve gıda kaynaklarımıza bulaştığını hiçe sayan birçok web sayfasıyla karşılaşmak mümkündür. Bu bilgiler tamamen ticari kaygılarla yazılmış, hiç ihtiyaç duyulmayan tarımsal alanlarda bile glifosat kullanımını teşvik eden bilimsellikten uzak yazılardır. Aslolan glifosat'ın toksisitesi ve çevre kirliliğine neden olması ile ilgili bilimsel makalelerin verileridir. Tarımla uğraşanların ve çiftçilerin ne yazık ki bilimsel makalelere ulaşması oldukça zordur.

Türkiye'de glifosat türü herbisitler en çok fındık bahçelerindeki topraküstü otların yok edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Fındık bahçelerinde ısırgan, diken ve eğrelti otu gibi otların bertaraf edilmesi için geleneksel "tırpanlama" yöntemi neredeyse terk edilmiş, yerini kimyasal mücadele almıştır. Ancak sadece fındık hasatı zamanı yere düşen fındıkların otlar arasında kaybolmaması için kesilmesi gereken otlarla

mücadele, doğaya yabancı ve sentetik kimyasallarla yapılmaktadır. Bu esnada yabancı çilek, böğürtlen ve ısırgan gibi yerel halkın gıda olarak tükettiği türler de yok olmakta, toprak ve su kaynakları kirlenmektedir. Glifosat zamanla toprakta birikerek, yağmur sularıyla çözünerek su kaynaklarını kirleterek doğal yaşamı yok edecektir. Bunun önlenmesinin en kolay ve ekonomik yolu, geleneksel ot tırpanlama yöntemidir. Ayrıca Karadeniz Bölgesinde 'işgücüyle bahçealtı temizleme ve istenmeyen otları tırpanla kesme' mevsimsel bir iş istihdamı da sağlamaktadır.

2.1.1. Glifosat kalıntılarını doğal ortamdan uzaklaştırma yöntemleri

Günümüzde glifosat ve tuzlarının kalıntılarında içme suyu kaynaklarında, yer altı ve yüzey sularında ve toprakta rastlanmaktadır. Bazı gıda ürünlerinde de glifosat metabolitleri (AMPA) tespit edilmiştir. Bilim insanları son yıllarda bu kalıntıları giderme yolları üzerine araştırmalar yapmaktadırlar.

Onida ve arkadaşlarının 2017'de yayınlanan bir makalelerinde SBA-15, önce $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile muamele edilerek RED-Fe-SBA-15 olarak kodladıkları magnetik silika nanopartikül bir malzeme hazırlanmıştır. Daha sonra bu malzemenin APTES ile yüzey modifikasyonu yapılarak magnetit nanokompozit bir adsorban elde edilmiştir. Hazırlanan bu yeni materyalin fizikokimyasal özellikleri FE-SEM, STEM, XRD, TGA, XPS, FT-IR ve asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle analiz edilmiştir. Demir oksit nanopartiküllerin mezogözenekli silika gözenekleri içinde uniform olarak disperse olduğu gözlenmiştir ve adsorbanın yüksek spesifik yüzey alanına ($177 \text{ m}^2/\text{g}$) ve kabul edilebilir bir gözenekliliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu adsorban, glyphosatın gerçek su matrislerinden başarılı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamıştır [15].

Kumar M. ve arkadaşlarının 2017 yılında yayınlanan bir çalışmalarında, farklı deneysel koşullar altında sulu çözeltilerden glifosat'ın uzaklaştırılması için orman toprağı kullanımının etkileri incelenmiştir. Orman toprağı adsorban olarak kullanılmış ve en yüksek glifosat adsorbsiyonunun pH 12'de $161,29 \text{ mg/g}$ olduğu tespit edilmiştir. Glifosat'ın başlangıç derişimi, pH, orman toprağı ile etkileşim süresi ve doz değerleri optimize edilerek sırasıyla; $25,74 \text{ mg/L}$, 12,0, 120 dak ve $0,05 \text{ g}$ olarak belirlenmiş ve glifosat'ın sulu çözeltilerden uzaklaştırılma verimi % 87,8 olarak

bulunmuştur. Bu çalışmaya sonucuna göre orman toprağı glifosat'ın sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılabilir ucuz ve etkili bir adsorban olduğu gösterilmiştir [16].

M. Vithanage ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yayınlanan bir çalışmada, sulu çözeltiden glifosat'ın uzaklaştırılması amacıyla, ilk kez 700°C'da yavaş pirolizle pirinç kabuklarından elde edilen ve buharla aktive olmuş RHBC (Rice husk biochar)'nin adsorpsiyon kapasitesini araştırılmıştır. Bu çalışmada, yığın (küme) adsorpsiyon deneyleri, pH'nın, reaksiyon süresinin ve glifosat yüklemesinin RHBC adsorpsiyon sürecine etkileri ölçülmüştür. Sonuçlar, pH 4'de sulu çözeltiden Glifosat'ın %82'sinin uzaklaştırıldığını ve pH yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesinin önemli miktarda azaldığını göstermiştir. RHBC büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi ile Glifosat'ın sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında alternatif ve ucuz bir adsorpsiyon materyali olarak rapor edilmiştir [17].

Yine, M. Vithanage ve arkadaşları tarafından 2016 yılında Chemosphere'de yayınlanan bir makalede, sulu ortamdan Glifosat'ın uzaklaştırılmasında biyoenerji endüstrisinin yan ürünü olan bir atıktan elde edilen odunsu (dendro) biochar'ın kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden eşdeğer izoterm ve kinetik veriler üretilmiştir. Glifosat'ın adsorpsiyonu güçlü bir şekilde pH'ya bağlıdır ve maksimum pH=5-6 arasında gerçekleşmektedir. Bu pH aralığında Glifosat'ın protonlanmış amino kısmı zengin biochar yüzeyinin π -elektronları ile π - π elektron donör akseptör etkileşimi yoluyla etkileşime girer. İzoterm verileri, Glifosat'ın çok tabakalı sorpsiyonunu gösteren Freundlich ve Temkin modeline çok iyi uymaktadır. Glifosat için dendro biochar'ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi izoterm modellemesinden 44 mg/g olarak tesbit edilmiş, adsorpsiyon çok hızlı, dengeye ulaşma süresi 1 saatten az bulunmuştur. FTIR spectral analizleri, adsorpsiyonda fenolik, amino, karboksilik ve fosfat grupları gibi fonksiyonel grupların tutulumuna işaret etmektedir. Böylece, glifosat'ın uzaklaştırılmasını içeren mekanizma olarak biochar yüzeyinin üzerindeki fonksiyonel gruplar ve adsorbate molekülleri arasında heterojen bir kemisorpsiyon prosesi önerilmiştir [18].

Frecato ve arkadaşları tarafından 2015 yılında Journal of Environmental Management'da yayınlanan bir makalede, su örneklerinde bulunan Glifosat'ın adsorpsiyonu için chitosan (CS), alginate (AG), ve bir chitosan/alginate kombinasyonu (CS/AG) ile hazırlanan biyopolimerik membranların kullanımı araştırılmıştır. Farklı membranlarla Glifosat'ın adsorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich isotherm modelleri ile ve aynı zamanda pseudo-birinci mertebeden ve pseudo-ikinci mertebeden kinetik modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Hazırlanan membranlar, membran çözünürlüğü, şişme, mekaniksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerine göre karakterize edilmiştir. Kinetik deneylerin sonuçları adsorpsiyon dengesine 4 saat içinde ulaşıldığını göstermiştir. En iyi adsorpsiyonu CS membranı (10.88 mg of glifosat/g membran), ardından CS/AG çift tabakalı membran (8.70 mg of glifosat/g membran) en iyi adsorpsiyonu göstermiştir. AG membranı bu herbisit için herhangi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermemiştir. Sonuç olarak bu çalışmada; glifosat türü herbisitlerin çitosan membranlar tarafından adsorplanabilirliği ortaya konmuş ve önerilen membran bazlı metodoloji, glifosat ile kirlenmiş su örneklerine başarıyla uygulanmıştır. Buna göre; biyopolimer membranlar, su kaynaklarından tarım kimyasallarını uzaklaştırmak için potansiyel olarak çok yönlü bir yöntem sunduğu gösterilmiştir [19].

Marjanovic ve arkadaşlarının 2013'de yayınlanan bir makalelerinde, anilinin su ve sülfürik asit çözeltisinde oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenen nanoyapılı ve granüler polianilinler (PANI'lar) ve onların zeolit ZSM-5 ile kompozitleri, sulu çözeltide glifosatın [N-(fosfonometil) glisin] adsorbentleri olarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen materyallerin protonlanmış ve protonsuz formları, elemental ve termogravimetrik analiz, taramalı elektron mikroskopisi, FTIR, Raman ve UV-Vis spektroskopileri, X-ışını toz difraksiyonu ve azot fizisorpsiyon ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Çalışılan materyaller üzerindeki glifosatın adsorpsiyon izotermi, Freundlich ve Langmuir-Freundlich modelleri ile en iyi şekilde uyum sağlamıştır. Araştırılan PANI ve PANI/ZSM-5 kompozitlerinin adsorpsiyon özelliklerinin, öncelikle adsorbanlardaki PANI'nın oksidasyon durumu ve protonlanma seviyesinden ve daha sonra malzemelerin dokusal ve morfolojik özellikleri tarafından daha fazla etkilenmiş olduğu bulunmuştur. Araştırılan tüm PANI ve PANI/ZSM-5'lerin arasında glifosatın en yüksek adsorpsiyonunu, saf ZSM-

5 de olduğu gibi sülfürik asit ortamında sentezlenen protonuz granül PANI (98,5 mg/g) göstermiştir [20].

Afanzo M, ve arkadaşlarının 2013 yılında 'Colloids and Surfaces B:Biointerfaces'de yayınlanan bir çalışmalarında Glifosat methyl glycine (PMG)'in yeşil alg *Ulva lactuca* tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmada, glifosat'ın *Ulva lactuca* tarafından adsorplanmadığı ancak prosese Cu(II):Glyp \geq 1.5:1 molar oranında Cu(II) ilavesiyle glifosat'ın adsorplandığı gözlenmiştir. *U. Lactuca* su adsorpsiyonlu yüzey alanı, FTIR, SEM and EDS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonda Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır. Sonuçlara göre; maksimum metal alımı pH'ya bağlı olarak artmıştır. CuPMGCu'dan CuPMGCu₃ stokiyometrik aralığındaki yüzey kompleksleri prosesin reaksiyon ürünü olarak önerilmiştir. Arjantin'de uygulanan Glifosat miktarlarının artması nedeniyle, doğal rezervuarlarda bu herbisit miktarı dikkate değer şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmanın değerinin, bütün dünyadaki deniz kıyıları boyunca bolca bulunan bir marina deniz yosunu *U.lactuca*'nın Glifosat için bir biyosorbent olarak kullanılması olduğu belirtilmiştir [21].

Imfeld ve arkadaşları tarafından 2013'de Chemosphere'de yayınlanan bir makalede, sulak alanlarda, yağmur suyuyla birleşmiş Glifosat ve metaboliti AMPA (aminometil fosfonikasit)'in yıllara göre taşınımı ve miktarındaki azalma incelenmiştir. Bu amaçla, bir üzüm bağı havzasından yüzey akışla sulak bir alanda toplanan Glifosat ve AMPA'nın çözünmüş derişimi ve yüklenmesi glifosat'ın kullanıldığı üç ardışık mevsim boyunca (Mart-Haziran 2009, 2010 ve 2011) değerlendirilmiştir. Sulak alan ile Glifosat ve AMPA'nın birikiminin uzaklaştırılması yıllara bağlı olarak % 75'ten % 99'a kademeli bir şekilde farklılık gösterdiği bulunmuştur. Fakat Glifosat ve AMPA sulak alan sedimentinde tesbit edilmemiştir bunu sebebinin sulak alan bitki örtüsünün bunları zamanla artarak adsorplaması ve biyoparçalanma prosesine bağlanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, yağmur suları ile oluşmuş sulak alanlarda glifosat'ın taşınımı ve parçalanmasının zamanla değiştiği ve bunun karakteristik yüzey akış olaylarına ve sulak alan bitki örtüsüne bağlı olduğu gösterilmiştir [22].

Zhao ve arkadaşlarının 2011 yılında Desalination dergisinde yayınlanan çalışmalarında, glifosat adsorpsiyonu iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Bunlar:

susuz formda DAS (alum sludge) ve sulu formda (LAS) su uygulanmış kalıntılarla glyphosatın adsorpsiyonudur. DAS tarafından adsorpsiyon uygulamaları farklı pH ve partikül boyutlarında gerçekleştirilmiştir. LAS glifosat adsorpsiyonu standart kavanoz deneyleri ile iki farklı derişimde gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre 'alum sludge'ın glifosat'ın uzaklaştırılmasında, toprak, hümik maddeler, kil minareleri ve tabakalandırılmış çift-hidroksitler (LDH) gibi diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında etkin ve ekonomik bir adsorban olduğu gösterilmiştir [23].

2.2. Gözenekli materyaller

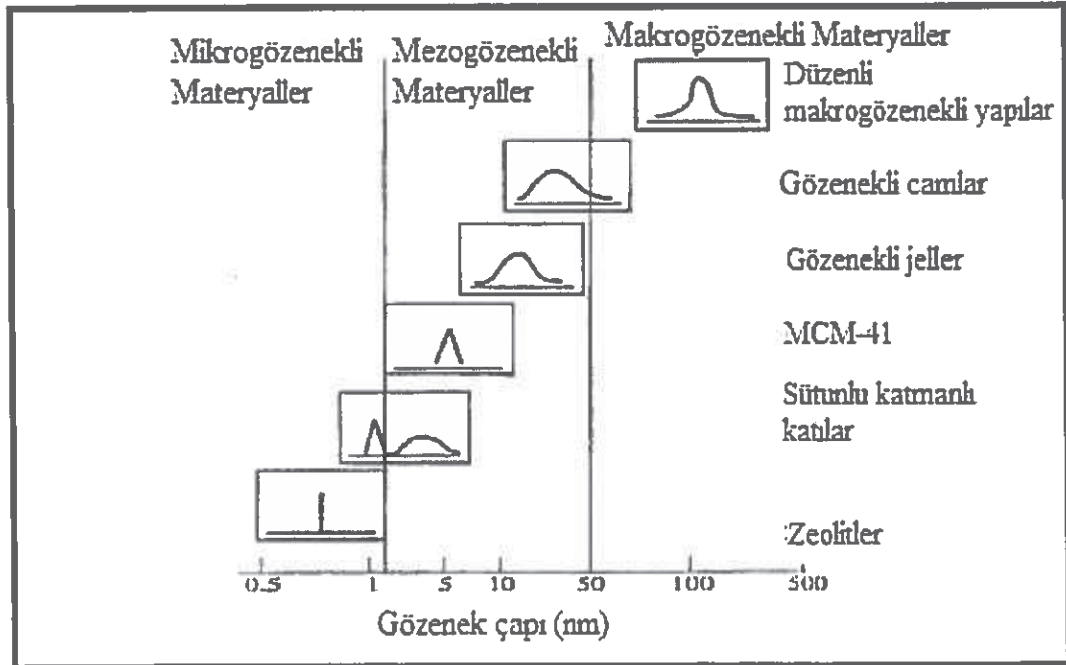
1992 yılında Mobil Grup'daki araştırmacılar olağanüstü büyük, düzenli mezogözenekli silikat/alüminosilikat moleküler eleklerin bir ailesini (M41S) keşfettiler ve laboratuvarlarında üretmeye başladılar [24,25]. Bu keşif mezogözenekli malzemelerin bilim dünyasında ilgi odağı olmasına sebep oldu [26-28,30]. Mezogözenekli materyallerin sentezi, sol-jel bilimi ve sürfaktan bilimi olmak üzere iki büyük bilimin bileşimine dayanmaktadır. Bu ailenin üç farklı mezofazı, tabakalı (MCM-50), altıgen (MCM-41) ve kübik (MCM-48) fazları sentezlenmiştir [35]. MCM-41 olarak adlandırılan altıgen mezofaz, kullanılan şablonlara, yardımcı organik bileşiklerin ilavesine ve reaksiyon parametrelerine bağılı olarak çapları 15-100 Å olan düzgün boyutlu kanal dizilerine sahiptir [30-34]. Bu yeni materyalin gözenekleri neredeyse zeolitler kadar düzenli olmakla birlikte, zeolitlerde bulunan gözeneklerden daha fazladır. Bu gözenekler, kataliz, kimyasal ayırma, adsorpsiyon ve gelişmiş kompozit materyallerin sentezinde daha başarılı ortamlar sunmaktadır [25, 34, 35]. Bu mezofazlardan MCM-41 yaygın olarak araştırılmıştır [36]. Bu tip malzemelerin keşfi mezogözenekli malzemelerin gelişmesine öncü olmuştur [37].

1998 yılında, 4,6 nm'den 30 nm'ye kadar büyük gözenek boyutuna sahip SBA-15 (Santa Barbara Morfous No 15), üretildi. SBA-15 mezogözenekli malzeme yalnızca daha büyük gözeneklere sahip olmakla kalmadı aynı zamanda termal, mekanik ve kimyasal kararlılık özelliklerini de gösterdi ve onu katalizör olarak kullanmak için tercih edilen bir seçenek haline getirdi. 30 nm'ye kadar üniform gözenekli düzenli altıgen SBA-15 güçlü asidik ortamda amfifilik triblock kopolimerler kullanılarak sentezlenmiştir [38-40].

2.2.1. Gözenekli Malzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

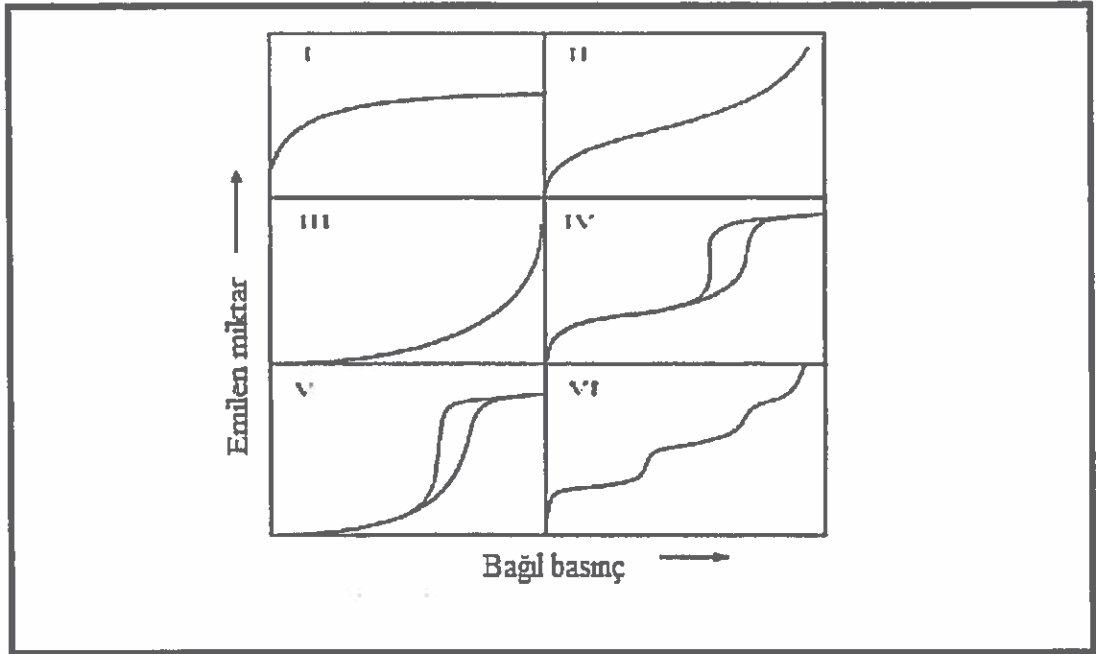
Gözenek boyutu genel olarak, iki karşıt duvar arasındaki mesafe olarak tanımlanan gözenek genişliği olarak belirtilir. Açıkçası, gözenek boyutu yalnızca geometrik şekli iyi tanımlandığında kesin bir anlam taşır. Bir malzemenin gözenekliliği, genellikle, gözenek hacminin ve boşlukların katı tarafından işgal edilen hacme oranı olarak tanımlanır [41-44]. Doğal ya da sentetik gözenekli malzemelerin tasarlanması yaşamın tüm yönlerine büyük fayda sağlamıştır. Bu malzemelerin gözenekli yapısı genellikle kristalizasyon aşamalarında veya sonradan yapılan işlemler ile oluşturulmaktadır, benzer veya farklı şekil ve büyüklüklerde izole veya birbirine bağlı gözenekler oluşur. Moleküler eleme özelliklerinden dolayı 0,3 nm ile 10 µm çapında küçük gözenekli malzemeler ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Gözenek şekli genel olarak aşağıdaki 3 temel gözenek modellerinden herhangi birisi olabilir; (a) silindirik (b) şişe ve (c) yarık şeklinde gözenekler [41-43]. Gözenekli katı malzemeler baskın gözenek boyutlarına göre IUPAC tarafından sınıflandırılmıştır;

- 1) Gözenek çapı 2 nm'ye kadar olanlar; mikro gözenekli,
- 2) Gözenek çapı 2 nm-50 nm arasında olanlar; mezogözenekli,
- 3) Gözenek çapı 50 nm'den büyük olanlar; makro gözenekli malzemelerdir.



Şekil 2.2. Bazı gözenekli materyallerin gözenek boyut dağılımının şematik gösterimi

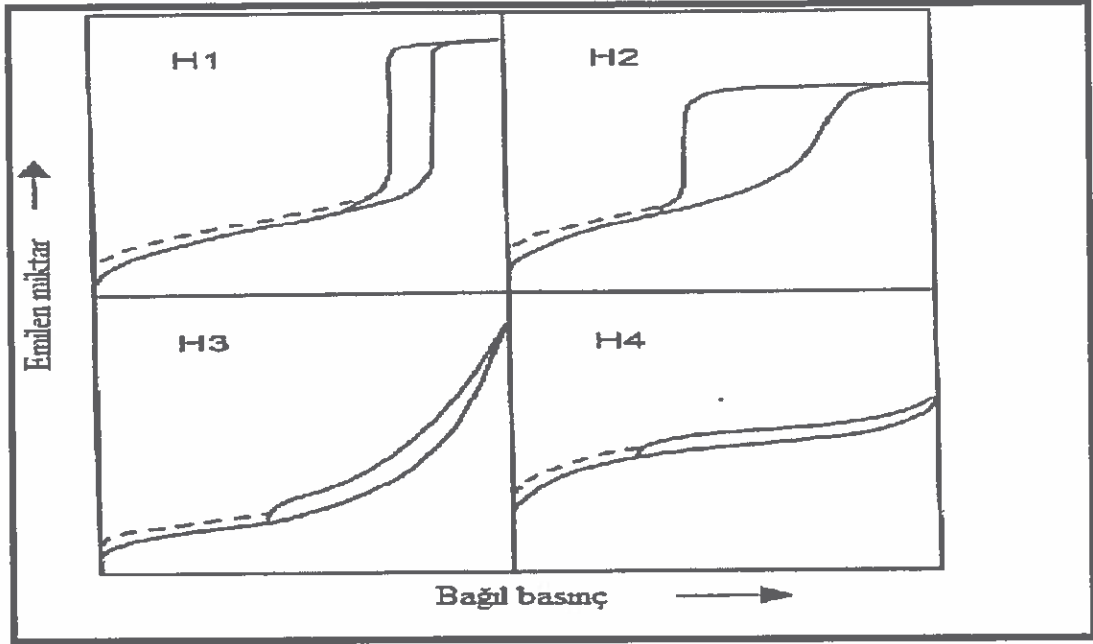
Gözenekli malzemeler ayrıca adsorpsiyon özellikleri açısından da tanımlanmaktadır. Bir gazın gözenekli bir malzeme tarafından adsorbe edilmesi, sabit bir sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak materyal tarafından adsorbe edilen gaz miktarıdır. Mezogözenekli materyalin gaz moleküllerini adsorblaması, bir adsorpsiyon izotermi ile nicel olarak tarif edilmiştir. Gözenekli malzemeler, çoğunlukla, gaz adsorpsiyon verilerinden türetilen gözenek boyutları açısından karakterize edilir ve gözenek boyutları ve gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz adsorpsiyon izotermelerini sınıflandırmak için IUPAC kuralları önerilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması Şekil 2.3.'de gösterilmektedir. Altı çeşit izoterm, mikro gözenekli, gözeneksiz veya makro gözenekli veya gözenekli adsorbentlerin karakteristik özelliklerini taşır [41-43].



Şekil 2.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon yollarının her ikisinin de gösterildiği adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırılması.

Şekil 2.3.'de gösterilen adsorpsiyon histerisisleri sınıflandırılmıştır ve histerisis halkasının şekli ile gözenekli malzemenin dokusu (örneğin, gözenek boyutu dağılımı, gözenek geometrisi ve bağlanabilirlik) arasında bir bağdaşma olduğu kabul edilmektedir. Histerisis döngülerinin ampirik bir sınıflandırması, Boer'in daha önceki histerisis sınıflandırılmasına dayanarak IUPAC tarafından verilmiştir [41,42]. Şekil 2.4, IUPAC sınıflandırmasını göstermektedir. IUPAC'a göre H1 tipi histerisis genellikle düzgün şekilde tanımlanmış silindirik gözenek kanallarından veya

yaklaşık olarak düzgün küre şeklindeki topraklardan oluşan gözenekli malzemeler ile ilişkilidir. Tip H2, sık sık düzensiz gözenek boyutu dağılımı, şekli iyi tanımlanmamış ve ayrıca darboğaz daralma belirten materyalleri gösterir. H3 histerisisine neden olan materyallerin yarık şeklinde gözenekleri vardır (H3 tipi izoterm, plaka benzeri parçacıkların sert olmayan kümelerinde gözlenen yüksek P/Po'da herhangi bir sınırlayıcı adsorpsiyon göstermez). H3 histerisisin desorpsiyon eğrisi, çekme mukavemeti etkisi olarak histerisis döngüsü üzerindeki bir kuvvetle ilişkili bir eğimi içerir. Öte yandan, H4 tipi histerisis sıklıkla dar yarık gözenekleri ile ilişkilidir [43].



Şekil 2.4. Gözenek şekli ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki

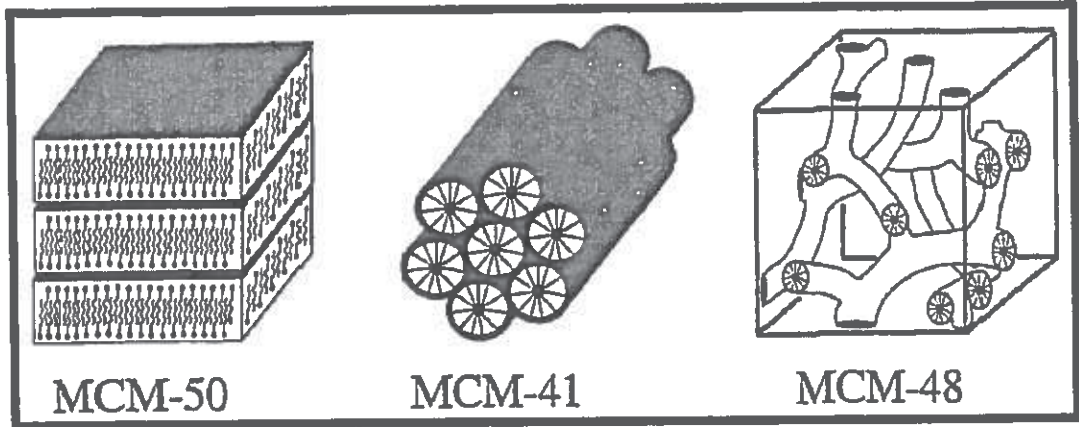
Şekil 2.4.'te gösterilen histerisis döngülerindeki kesikli eğriler, düşük basınçlı histerisisleri yansıtmaktadır; Örneğin esnek gözeneklerin şişmesi ya da adsorpsiyon molekülünün hacmiyle aynı genişlikte gözenekler içinde moleküllerin geri döndürülemez alımı gibi adsorbe edici maddenin hacmindeki değişiklik ile bağlantılı olarak da kullanılabilir [36]. Her iki malzeme sınıfı ağırlıklı olarak mezo-gözenekli aralıklarda geniş bir gözenek dağılımı sergilemektedir. Bu geniş gözenek boyutu dağılımı şekil seçiciliğini ve adsorbanların, iyon değiştiricilerin ve amorf ve parakristalin katılardan hazırlanan katalizörlerin etkinliğini sınırlar. Dar gözenek boyutu dağılımlarına veya tek biçimli gözenek boyutlarına sahip olan gözenekli malzemelerin tek sınıfı kristal halinde zeolitler ve ilgili moleküler eleklerdir [45].

2.2.2. Mezogözenekli Malzemeler

Yunanca bir ön ek olan “meso”, IUPAC tarafından gözenek boyutları 2,0 ile 50,0 nm arasındaki malzemeleri tanımlamak için kullanılır [46]. Aerojellerde mezo-gözenekli ve geniş gözenek boyutlu dağılımlara sahip düzensiz gözenek sistemleri gösteren tabakalı killeri mevcuttur. İyi tanımlanmış gözenek yapılarına sahip büyük gözenekli materyaller endüstriyel uygulamalar için önemlidir ve bu tür malzemelere sürekli bir talep vardır. Kontrollü gözenek yapısı ile organik-inorganik ve polimerik materyallerin tasarım ve sentezi önemli akademik ve endüstriyel araştırma projeleri arasında yer almaktadır. Birçok potansiyel uygulama özgün gözenek boyutunu gerektirir. Böylece gözenek boyutunun bir angstromun bir kısmı içerisine kontrol edilmesi, başarı ile başarısızlık arasındaki bölünme çizgisi olabilir. Zeolitler ve zeolit benzeri moleküler elekler (zeo tipleri) genellikle dar gözenek boyutu dağılımı ve kolayca ayarlanabilen gözenek boyutu gibi ideal gözenekli malzemelerin gereksinimlerini geniş bir aralıkta karşılarlar. Bununla birlikte, zeolitlerin iyi tanımlanmış bir mikro gözenek oluşumunun arzulan bir çok önemli ticari işlevine rağmen, kristalimsi mezo-gözenekli malzemeler için sürekli bir talep olmuştur. Çünkü mezo gözenekli malzemeler, adsorban, katalizör ve ayırma ortamı olarak potansiyel uygulamaları nedeniyle veya ileri teknolojik malzeme uygulamaları için hacimli moleküller barındırır. 1980'lerin sonlarına kadar, çoğu mezogözenekli materyal amorf yapıdaydı ve çoğunlukla geniş gözenek boyutu dağılımlarına sahipti. 1990'ların başında, Kresge ve arkadaşları, yeni bir mezo-gözenekli moleküler elek ailesinin ortaya çıkardı ve son yıllarda bu alandaki araştırmalar, silisyum dışındaki birçok metal oksit sistemine ve ayrıca yeni organik-inorganik melez mezo-gözenekli materyallere kadar genişletildi [29].

Bu yeni silikat malzemeler çok geniş yüzey alanlarına ve dar gözenek boyut dağılımlarına sahiptir [47]. Gözenekli materyalleri meydana getiren reaktiflerin sıralanmasına katılan bireysel bir moleküler yönlendirici ajan, bu gözenekli sistemlerin oluşumundan sorumludur. Bu supramoleküler yönlendiricinin yapısı, bileşimi ve gözenek boyutu, reaktan stokiometrisinin değişimi, sürfaktan molekülünün doğası, yardımcı kimyasal maddeler, reaksiyon koşulları veya sentez sonrası işlevselleştirme teknikleri ile sentez sırasında özelleştirilebilen bir materyal ailesine yol açmıştır.

M41S ailesinin farklı yapıları Şekil 2.5.'de görülmektedir [46].

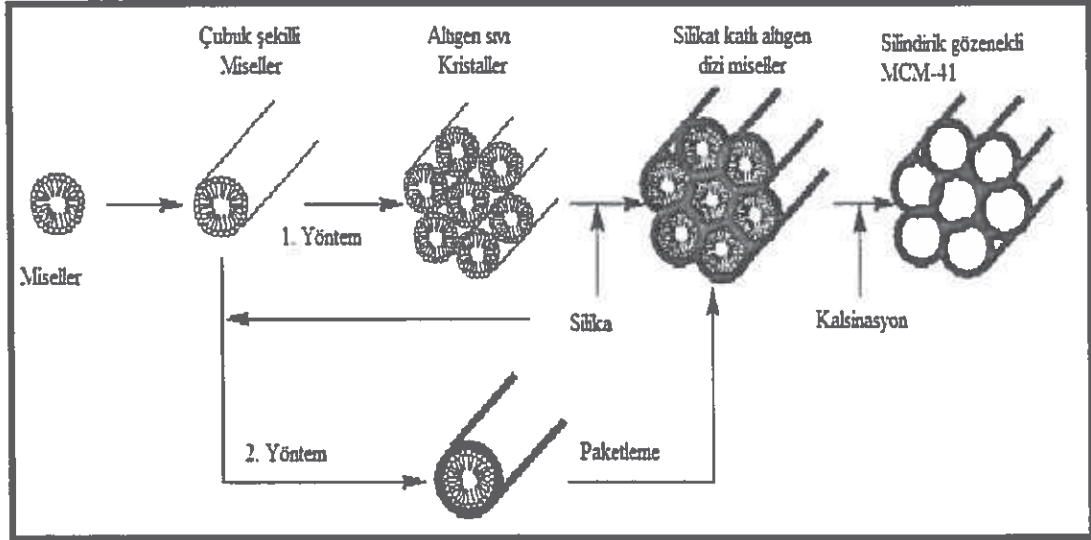


Şekil 2.5. Bazı M41S malzemelerin şematik diyagramı. MCM-50 (katmanlı), MCM-41 (Altıgen) ve MCM-48 (Kübik).

MCM-41'in bilim dünyasına duyurulmasından hemen sonra, bu alandaki araştırma faaliyetlerinde artış oldu [48,49]. Di Renzo ve arkadaşları [50] yakın zamanda, Mobil grubun kullandığı yöntem benzer bir sentez yönteminin, düşük yoğunluklu silika üretildiği şeklinde 1971 yılına ait bir patent buldu. Patent prosedürü tekrar edildi ve ürün, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı ve azot adsorpsiyonu ile gösterildiği gibi, iyi geliştirilmiş bir MCM 41 yapısının tüm özelliklerine sahipti. Ancak orijinal patentte, malzemelerin dikkate değer özelliklerinden sadece birkaçı açıklanmıştı [45]. Bilim adamları, bu moleküler elek materyalinin oluşumunun, bir yapı yönlendirici ajan veya şablon kavramına dayandığını varsaydı. Şablon oluşturma, bir organik türün merkezi bir yapı olarak işlev görmesi ve bunun da oksit parçalarının kristalin bir kafes içine organize edildiği bir süreç olarak tanımlanmıştır [51, 52, 53].

Mobil bilim adamları tarafından M41S malzemelerinde, yüzey aktif madde misellerinin, mezofazın oluşumu için yapı yönlendirici olarak görev yapan bir sıvı kristal şablonlu (LCT) mekanizması önerildi. Bu mekanizmaya göre, anyonik silikat türleri ve katyonik veya nötr yüzey aktif madde molekülleri, altıgen, katmanlı veya kübik yapılar oluşturmak için işbirliği içinde organize olurlar. Başka bir deyişle, mezofazların simetrisi ile son ürün arasında doğrudan bir ilişkisi vardır [30-34].

Kompozit altıgen mezofazın, önceden oluşturulmuş altıgen yüzey aktif madde dizisi etrafında silikat türlerinin yoğunlaştırılması (bir sol-jel oluşumu) veya silikat türlerinin, rasgele sıralı çubuk benzeri misellerin dış yüzeylerine, coulombik çekim veya diğer yollarla adsorbe edilmesiyle oluşturulması önerilmektedir. Sonra rastgele düzenlenmiş bu kompozit türler, kendiliğinden, silikat yoğunlaşması eşliğinde enerjik olarak uygun bir altıgen düzenlemeye sahip yüksek derecede düzenlenmiş bir mezogözenek faza girerler. Bu işlem hem yüzey aktif madde şablon moleküllerinde hem de son üründe altıgen sıralamayı başlatır [30-34].

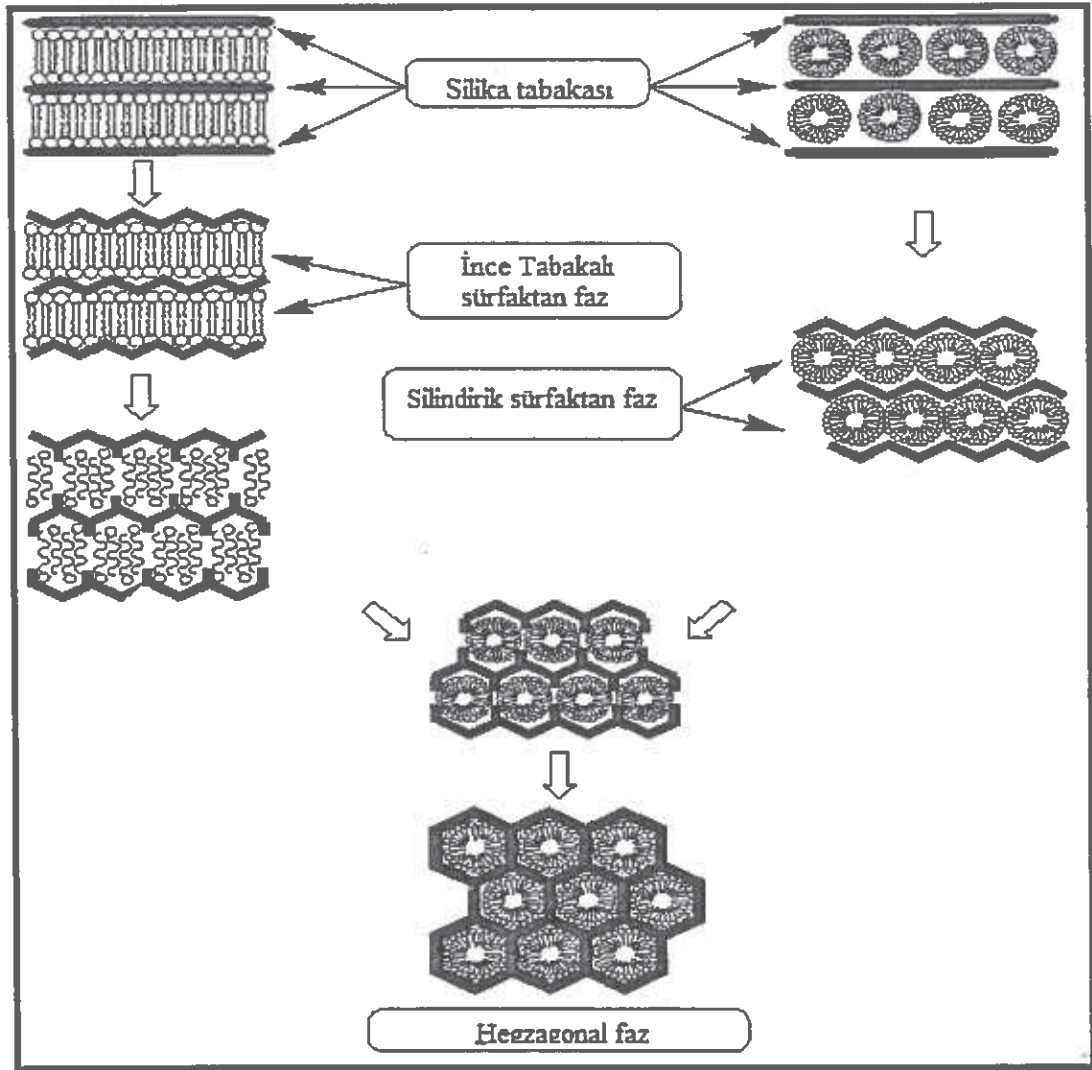


Şekil 2.6. İki olası yol ile sıvı kristal şablon mekanizmasının şematik gösterimi

Chen ve arkadaşları önerilen mekanizmayı, in situ ^{14}N -NMR spektroskopisini kullanarak incelediler ve rasgele sıralı çubuk benzeri organik misellerin, misellerin dış yüzeylerinde silisyumun iki veya üç monolayer (tek faz) oluşturması için silika türleri ile etkileşime girdikleri sonucuna vardılar [54]. Daha sonra bu kompozit türler, son altıgen paketleme mezogözenekli MCM-41'i oluşturmak için aynı anda kendi aralarında uzun odaklı bir düzen oluşturdu. Dahası, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ve yüzey aktif maddenin derişimi, altıgen (hegzagonal) MCM-41 materyalleri elde etmek için kritik misel konsantrasyonuna eşit veya daha yüksek olmalıdır.

Yukarıda önerilen mekanizmaya ek olarak, önerilen iki sıvı kristal şablon mekanizması daha vardır. İlk mekanizma, Monnier ve arkadaşlarına aittir [27].

Yüzey aktif maddenin başlangıçta nihai üründen bağımsız olarak tabakalı fazda mevcut olduğu ileri sürülmüştür. Bu katmanlı mezofaz, silikat ağı yoğunlaştıkça ve büyüdükçe altıgen faza dönüşür (Şekil 2.7). İkinci mekanizma Steel ve arkadaşları tarafından önerildi. Silikat kaynaklarının reaksiyon jeline girdikçe yüzey aktif madde moleküllerinin çevresindeki sulu bölgelere karıştığını ve daha sonra altıgen mesofazın organizasyonunu teşvik ettiğini ileri sürdüler. Silikat ilk önce, misellerin altıgen mesofazlarının sandviç haline getirildiği katmanlar haline getirilir. Silikatın daha fazla düzenlenmesi katmanların kırışmasına, birlikte kapanmasına ve altıgen kanallara dönüşmesine neden olur (Şekil 2.7) [55].

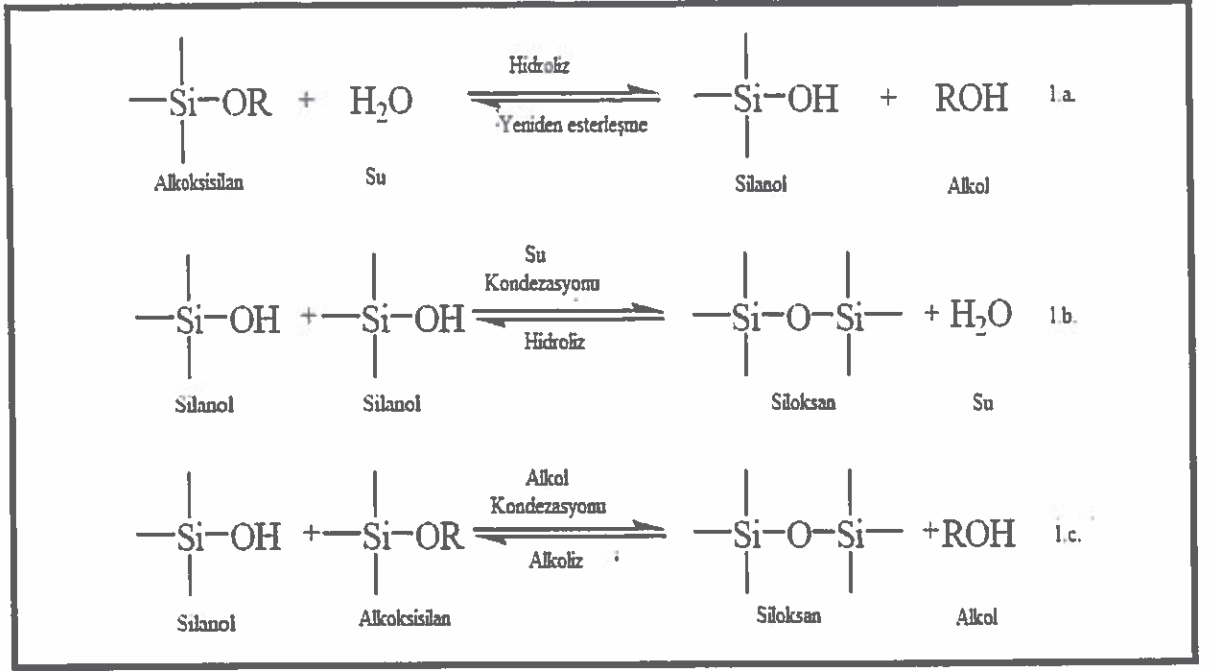


Şekil 2.7. MCM-41'in oluşum mekanizmasının şematik diyagramları; (a) Monnier ve ark. tarafından önerilen oluşum mekanizması [27] ve (b) Steel ve ark. tarafından önerilen oluşum mekanizması [55].

2.3. Sol-Jel kimyası

Basit olarak sol-jel işlemi, bir çözeltinin jele dönüşümünü içerir. Sol, sıvıya dağılmış küçük partiküllerin kolloidi olarak tanımlanır. Jel, akışkan olmayan şeffaf katı bir kütledir ve genellikle sürekli sıvı faz içeren sürekli bir ağdan oluşan bir maddedir [45, 59, 62,64, 66]. Bu nedenle, sol-jel reaksiyonları, koloidal partiküller (sol) geliştirmek ve sonuç olarak onları bir ağa (jel) dönüştürmek için inorganik alkoksit monomerlerinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını içerir. Sol jel yöntemi, iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi, sıvı bir ortamda moleküler başlatıcıların kademeli polikondenzasyon reaksiyonlarıyla bir oksit ağını oluşturmasıdır. İkincisi ise solün eldesi, jelleşmesi ve çözgenin uzaklaştırılması ile katı faz yapısının oluşturulmasıdır. Sol-jel yöntemi, çöktürme ve kristalizasyon yerine jelleşme ile katı fazın elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir [65].

Metal alkoksitler, su ile kolayca hidroliz olmaları nedeniyle bu amaçla en çok kullanılan reaktiflerdir. Silika jellerin eldesi amacıyla en çok tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlar, kullanılmaktadır. Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve koordinasyon sayısına bağlıdır. Metal atomlarının çoğu birkaç kararlı koordinasyon sayısına sahipken silisyumun koordinasyon sayısı genellikle dördür ve geçiş metalleriyle karşılaştırıldığında daha elektronegatifdir. Bu nedenle silisyum alkoksitler, diğer metal alkoksitlerle karşılaştırıldığında daha zayıf Lewis asidi özelliği gösterirler ve daha düşük reaktiviteye sahiptirler. Bu özellik, silisyum alkoksitleri, daha kararlı ve işlenebilmeye uygun hale getirmektedir [65]. Alüminatlar, titanatlar ve zirkonatlar sırasıyla alümina, titanyum ve zirkonya jellerinin sentezi için kullanılırlar. Şekil 2.8. TEOS'un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını göstermektedir.



Şekil 2.8. Sol-jel genel reaksiyon şeması

Şekil 2.8.'deki eşitlik 1.a'da gösterilen hidroliz basamağı, bir silanol grubunun (Si-OH) oluşumuna neden olur. Hidroliz mekanizması katalizöre, pH'ya, sudaki alkoksit oranına ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Alkoksilanlar suda çözünmediğinden, reaksiyon karışımındaki alkoksilan su ile karıştırılarak hidroliz basamağını kolaylaştırmak için organik ortak çözücü gereklidir [64].

İkinci adımda, silanol grubu ya bir alkoksit ya da bir silanol grubuyla kondanse olur (eşitlik 1.b ve 1.c). Siloksan hidrolizi ve alkolizis reaksiyonları (sırasıyla 1.b ve 1.c'deki ters reaksiyonlar) siloksan bağını (-Si-O-Si-) kırar ancak ileri reaksiyonlarla birlikte ortaya çıkan ağız kademeli oluşumuna izin verilir [45, 64, 67]. Si-O-Si köprülerinin sayısı arttıkça, siloksan partikülleri, çözeltide küçük silikat kümelerine dağılan bir sol haline toplanabilir. Son silikat kümelerinin yoğunlaşması, su ve alkol yan ürünlerini yakalayan bir ağız oluşumuna (jel) yol açar. Bu kapana kısılmış moleküllerin, vakum altında ısıyla muamele edilerek oluşan jel ağızdan çıkarılması, camsılaşmış yoğun bir cam ağız oluşturur. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının eşzamanlı olarak devam etmesi kayda değerdir, öyle ki tetraalkoksilan'ın Si(OH)₄'e tam hidrolizi asla kondenzasyon reaksiyonlarının başlamasından önce gerçekleşmez

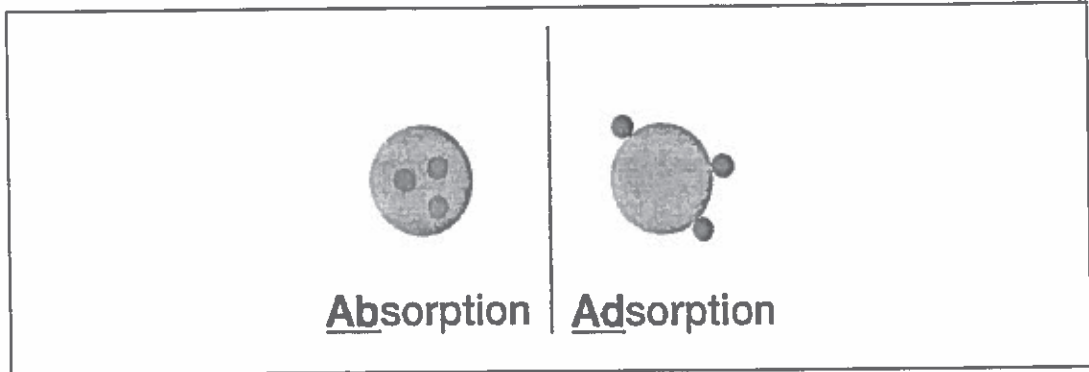
[67, 69]. Oluşan jelin silisyum içeriğinin, su-alkoksit oranı arttıkça arttığı bulunmuştur. Buna göre, tam hidrolizi sağlamak için her bir alkoksit grubu için bir su molekülü gereklidir. Bazı araştırmacılar, her alkoksit grubu için birden fazla su molekülü kullandığında, yeniden esterleşmenin hidroliz reaksiyonundan daha hızlı olacağını iddia etmiştir [64]. Bununla birlikte, Schmidt ve arkadaşları sudan alkoksit oranlarına kadar geniş bir yelpazede çalışmışlar ve su/alkoksit oranı ile tam hidroliz gerçekleşmesi arasında herhangi bir ilişki bulamadıklarını ortaya koymuşlardır[66]. İkinci teori, mantıksal olarak doğrudur, çünkü su, reaksiyon sırasında yerinde üretilir. Su-alkoksit oranı, sonuçtaki jel ağının yapısını da etkiler. Yüksek su/alkoksit oranları kurutulduktan sonra büzülmeyle önleyerek daha katı bir jel ağına yol açtığı tespit edilmiştir [45, 67, 69].

Sol-jel yöntemi, düzenli mezogözenekli silika nanopartiküllerin sentezinde önemli yer tutar. MCM-41 ve SBA-15 sentezinde silika kaynağı olarak sırasıyla kolloidal silika (Ludox AS 40) ve TEOS kullanılmaktadır. Her iki sentez de sol- jel yöntemine göre yapılmaktadır ancak silisyumun hidrolizi için kullanılan katalizörler farklıdır. Tezin deneysel kısmında MCM-41 ve SBA-15 sentezleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.4. Adsorpsiyon

Katı veya sıvı maddeler içinde moleküller her yönden eşit şekilde çekildiklerinden dolayı bu çekim kuvvetleri dengededir. Fazlar arası yüzeylerde ise moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler katı yüzeyler tarafından tutulurlar [72]. “Adsorpsiyon” ve “absorpsiyon” iki farklı süreçtir ve bazen birbirleriyle karıştırılırlar. Absorpsiyonda moleküller adsorblayan maddenin yüzeyinde değil kütlede içinde hapsolür; yani absorpsiyonda çözünen, adsorblayan madde içinde dağılır [75]. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan madde, gaz ya da sıvı olabilir. Adsorbsiyon ise, adsorblanan madde derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan

maddeye “adsorblanan madde veya adsorbat” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” adı verilir. Adsorbsiyon işleminin tersi de mümkündür, adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “desorbsiyon” denir [72].



Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre “fiziksel adsorbsiyon (fizisorbsiyon)” ve “kimyasal adsorbsiyon (kemisorbsiyon)” olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorblayan ve adsorblanan arasında Van Der Waals etkileşimi vardır. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik, fiziksel olarak adsorblandığında ortaya çıkan enerji yoğunlaşma enerjisiyle aynı seviyededir. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan tanecik, enerjisini zamanla kaybedecek ve sonunda tutunma ile yüzeye bağlanacaktır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile adsorbent arasında elektron alış veriş olması ve bir kimyasal reaksiyon oluşması sonucunda meydana gelir. Moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye tutunurlar ve adsorbent yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon enerjisi kimyasal adsorbsiyon enerjisinden oldukça düşüktür. Adsorbent yüzeyiyle en yakın adsorblanmış atom arasındaki uzaklık kimyasal adsorbsiyonda fiziksel adsorbsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorblanmış bir molekül yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorbsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir. Fiziksel

adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir (geri dönüşümlü) olmasıdır. Fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyon hem tek hem de çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olabilir [72, 73].

Adsorpsiyonda, adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri ve sistemin özellikleri oldukça önemlidir. Adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre adsorbantın yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı da artar. Bir adsorbentin en önemli özelliği olan yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, büyük yüzey alanına sahip olması gerekir [74].

Adsorpsiyon sürecinde, serbest ve adsorplanmış gaz molekülleri dinamik dengededir. Yüzeyin kaplanan kesri, yüzeyindeki gazın basıncına bağlıdır. Yüzey kaplamasının ölçüsü genel olarak “kaplanma kesri” (θ) olarak verilir. (θ), işgal edilen adsorpsiyon yeri sayısının toplam adsorpsiyon yeri sayısına oranı olarak ifade edilir. Seçilen bir sıcaklıkta basınçla (θ)’nın değişimi “adsorpsiyon izotermi” olarak verilir. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermi “Langmuir izotermi” ve “BET izotermi”dir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. Bu tezde mezogözenekli silika nano partiküllerin BET izotermi alınarak gözenek boyutu, gözenek çapı ve gözenek hacmi belirlenerek izoterm tipi de verilmiştir.

Bu çalışmada, yabancı ot mücadelesinde yaygın olarak kullanılan ve seçici olmayan bir herbisit olan Glifosat IPA (glifosat izopropilamin) tuzunun sulu ortamdan mezogözenekli silika yapılarla kimyasal adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla önce sol-jel yöntemi ile mezogözenekli silika nanopartiküller (MSN)ler, MCM-41 ve SBA-15 sentezlenmiş, sentezlenen mezogözenekli silika materyallerin gözenek yüzeyleri, organik bir amin olan APTES (aminopropil trietoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli silika

nanomateryallerin yapıları aydınlatıldıktan sonra Glifosat IPA 'nın yalın ve modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 üzerine adsorbsiyonu çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyde kullanılan kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerin adları, kimyasal yapıları, saflık dereceleri ve temin edilen firmalar Tablo 3.1.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Formül ya da kısaltma	Saflığı	Firma
Tetraetoksisilan	TEOS	%80	SIGMA-ALDRICH
Setiltrimetilamonyumklorür	CTMACl	%75	SIGMA-ALDRICH
Tetraetilamonyumhidroksit	TEAOH	%80	SIGMA-ALDRICH
3-aminopropiltrietoksisilan	APTES	%99	SIGMA-ALDRICH
LUDOX® AS-40 kolloidal silika süspansiyonu	SiO ₂	40 %	SIGMA-ALDRICH
Saf su	H ₂ O		NÜVE NS 108 (Kimya Bölümü Lab.)
Derişik hidroklorikait	HCl	%37	MERCK
Pluronik	P123	Kolloidal Silika	SIGMA-ALDRICH
Glifosat izopropilamin tuzu	Gly-IPA	48g/L	İncekara Tarım, Tohum, İlaç, Alet ve Gübre
Azot gazı	N ₂		HABAŞ
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Degaz ve saflaştırma yapıldı	MEB Ders Aletleri Yapım Merkezi

3.1.2. Deneyde kullanılan cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları ile birlikte Tablo 3.1.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.1.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Kullanım Amacı
FT-IR spektrometresi	JASCO ANALYTICAL INSTRUMENTS FT/IR-6600 FT-IR Spektrometresi	Yalın ve APTES modifiye mezogözenekli materyallerin yapı tayininde ve adsorpsiyon sonrası karakterizasyonda kullanıldı.
TG-DTA cihazı	SII EXSTAR6000 TG/DTA6200	Yalın mezogözenekli materyallerin, APTES modifiye materyallerin ve adsorpsiyon sonrası sıcaklığa bağlı olarak kütle değişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
BET cihazı	MicroActive for TriStar II Plus Version 2.02	Yalın ve APTES mezogözenekli materyallerin gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanının belirlenmesinde kullanıldı.
Manyetik karıştırıcı	SCIOLOGEX MS-H-S	Yalın mezogözenekli materyallerin, APTES modifiye mezogözenekli materyallerin sentezi ve adsorpsiyon işlemi sırasın karıştırıcı olarak kullanıldı.
Etüv	WiseVen Fuzzy Control System	Sentezlenen mezogözenekli materyallerin kullanılmadan önce havadan adsorbe ettiği nemin uzaklaştırılmasında kullanıldı.
Fırın	nüve MF 100	Sentezlenen mezogözenekli materyallerin kalsinasyon işleminde kullanıldı.
Sıcaklık ve basınç kontrollü reaktör	BERGHOF-BR100 basınç ve sıcaklık kontrollü reaktör	Yalın mezogözenekli materyallerin sentezinde kullanıldı.
pH metre	MACHEREY-NAGEL pH-FIX 0-14	Mezogözenekli materyal sentezinde yıkama işlemi sırasında pH ölçümünde kullanıldı.
Hassas terazi	OHAUS PA 214C	Sentez, yüzey modifikasyonu ve adsorpsiyon işlemleri sırasında gerekli tartım işlemlerini yapmak için kullanıldı.

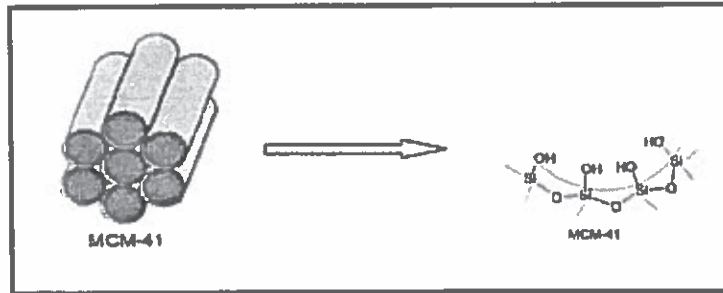
3.2. Yöntem

3.2.1 Yalın MCM-41 sentezi

% 20'lik (w/v) (26,4 mmol) tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) çözeltisi, %25'lik (w/v) (12,6 mmol) setil tri-metil amonyum klorür (CTMACl) çözeltisi ve 20 mL saf su ardı ardına (128,3 mmol) LUDOX AS-40 (Dupont) üzerine kuvvetle karıştırılarak eklendi. Karışım 15 dak, 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra, karıştırma aynı hızda devam ederken üzerine ilave olarak (25,3 mmol) CTMACl ve 20 mL saf su eklendi. Sonuçta oluşan karışım 1 saat süre ile 1000 rpm'de karıştırılmaya devam edildi. Hazırlanan karışımın molar kompozisyonu aşağıdaki gibidir:



Karışım, nanopartikül sentezi için kullanılan, sıcaklık ve basınç kontrollü özel bir reaktöre (BERGHOF BR 100) aktarılarak 110°C de 48 saat karıştırıldı. Elde edilen sonuç karışım süzüldü, deiyonize su ile yıkandı ve oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu. Sentezlenen materyal düz, büyük çaplı bir kroze üzerine homojen olarak yerleştirildi ve gözenekler içerisindeki sürfaktan'ın (CTMACl) uzaklaştırılması için 550°C da 6 saat süre ile kalsine edildi.



Şekil 3.2.1. MCM-41'in şematik gösterimi [74, 75]

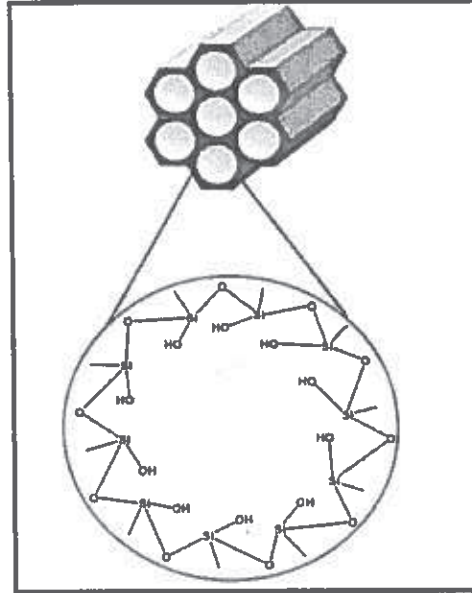
3.2.2 Yalın SBA-15 sentezi

SBA-15 sentezi için öncelikle % 37'lik 1,19 g/mL yoğunluğa sahip derişik HCl çözeltisinden 1,6 M 100 mL HCl çözeltisi hazırlandı. Daha sonra 100 mL'lik Schlenk

balonuna, hazırlanan 1,6M HCl çözeltisinden 75 mL aktarıldı. Üzerine 2,0 g Pluronik (P123) eklendi. Karışım tüm P123 çözününceye kadar 40°C da 3 saat karıştırıldı. Ardından çözeltiye 4,25 g TEOS eklenerek karışım 24 saat karıştırıldı. Karışımın molar kompozisyonu aşağıdaki gibidir:

1.0TEOS: 5.71HCl: 158H₂O

Oluşan jel daha sonra, nanopartikül sentezi için kullanılan, sıcaklık ve basınç kontrollü özel bir reaktöre (BERGHOF BR 100) aktarılarak 100°C de 24 saat karıştırıldı. Oluşan ürün saf su ile yıkandı, süzüldü ve 100°C de kurutuldu, 550 °C'de kalsine edildi.



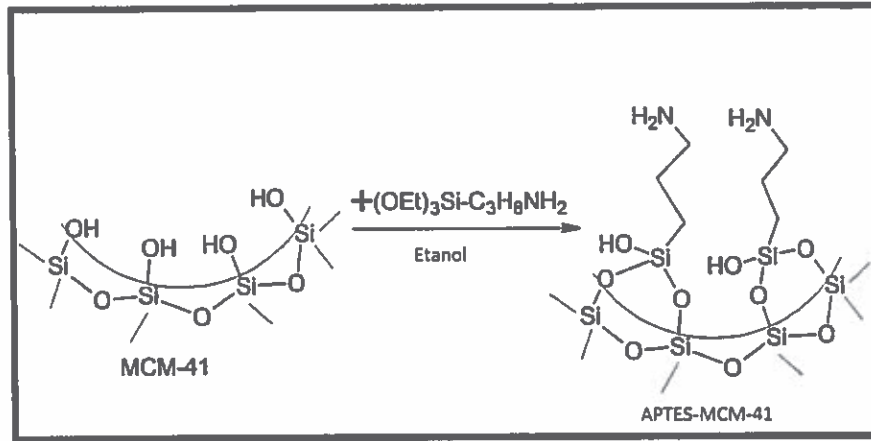
Şekil 3.2.2. SBA-15'in şematik gösterimi [76]

3.2.3. MCM-41 ve SBA-15 destek materyalinin yüzey modifikasyonu

Yalın mezogözenekli MCM-41 ve SBA-15 destek materyallerinin yüzey modifikasyonu APTES (3-aminopropiltrietoksisilan) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.3.a. MCM-41 destek materyalinin APTES ile yüzey modifikasyonu

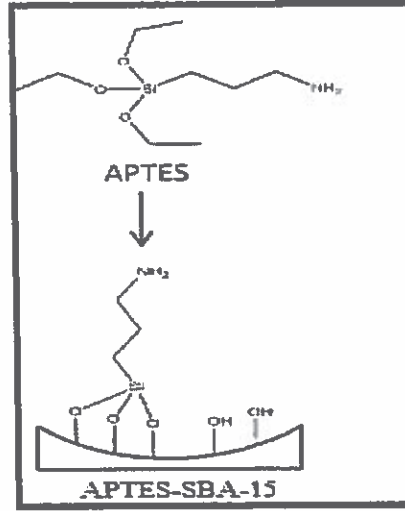
0,5 g MCM-41, 100 mL'lik 3-boynlu bir schlenk balonuna alındı ve 50 mL etanolde tamamen disperse olana kadar 1000 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra schlenk balonuna sürekli azot akışı altında 1.0 mL APTES eklendi. Karışım su banyosunda ve reflux altında 50°C'de 6 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan partiküller dekantasyonla ayrılarak yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.2.3. APTES-MCM-41'in şematik gösterimi [77]

3.2.3.b. SBA-15 destek materyalinin APTES ile yüzey modifikasyonu

0,5 g SBA-15 ve 50 ml etanol bir schlenk balonuna alınarak, SBA-15 etanolde tamamen disperse olana kadar 1000 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra schlenk balonuna sürekli azot akışı altında 1 mL APTES eklendi. Karışım su banyosunda geri soğutucu altında 50°C'de 6 saat karıştırıldı. Oluşan partiküller dekantasyonla ayrıldı, yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 2.2.4. APTES- SBA-15 'in şematik gösterimi [78]

3.2.4. Yalın MCM-41 ve APTES-MCM-41 destek materyallerine Glifosat IPA adsorpsiyonu

3.2.4.a. Yalın MCM-41 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu

480 g/L glifosat IPA çözeltisinden 4,8 g/100 mL çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiden 4,2 mL (0,2 g glifosat IPA) alınarak 0,2 g MCM-41 üzerine bir şırınga yardımıyla dikkatli bir şekilde eklendi. 40°C'de sırasıyla, 1 saat, 3 saat ve 6 saat karıştırma işleminin ardından, bu karışımlar süzüldü. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan beyaz renkli katı madde oda koşullarında kurutuldu. TG-DTA analizi için saklandı. Süzüntüler ayrı ayrı temiz ve koyu renkli cam bir şişeye alınarak daha sonra başka analizler yapılmak üzere +4°C'de saklandı.

3.2.4.b. APTES-MCM-41 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu

4,2 mL glifosat IPA çözeltisi APTES-MCM-41 üzerine eklendi ve 40 °C'de sırasıyla, 1 saat, 3saat ve 6 saat süre ile karıştırıldı. Bu sürelerin sonunda karışımlar süzüldü. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan beyaz renkli katı oda koşullarında kurutuldu. TG-DTA analizi için saklandı. Süzüntüler ayrı ayrı temiz ve koyu renkli cam bir şişeye alınarak daha sonra başka analizler yapılmak üzere +4°C'de saklandı.

3.2.5. Yalın SBA-15 ve APTES-SBA-15 destek materyallerine Glifosat IPA adsorpsiyonu

3.2.5.a. Yalın SBA-15 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu

0,2 g yalın SBA-15 üzerine 4,2 mL glifosat IPA çözeltisi eklendi. 40°C'de sırasıyla, 1 saat, 3 saat ve 6 saat karıştırma işleminin ardından karışımlar süzüldü. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan beyaz renkli katı oda koşullarında kurutuldu. TG-DTA analizi için saklandı. Süzüntüler ayrı ayrı temiz ve koyu renkli cam bir şişeye alınarak daha sonra başka analizler yapılmak üzere +4°C'de saklandı.

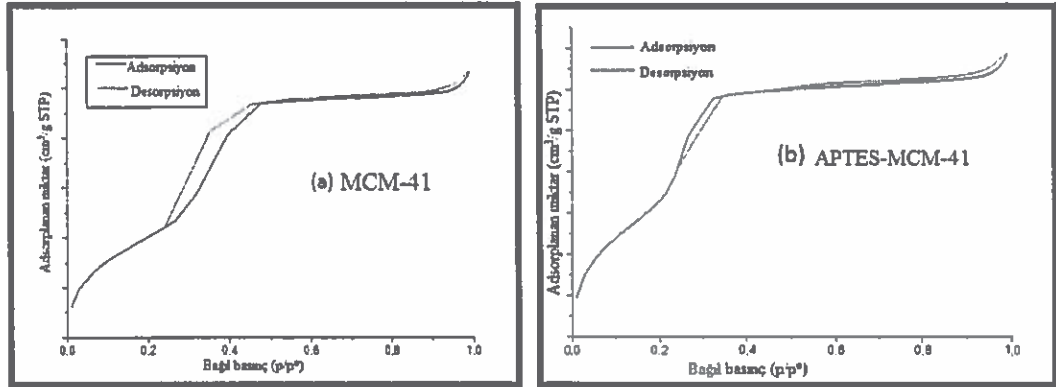
3.2.5.b. APTES-SBA-15 destek materyaline Glifosat IPA adsorpsiyonu

0,2 g APTES-SBA-15 üzerine 4,2 mL glifosat IPA eklendi. 40°C'de sırasıyla, 1 saat, 3 saat ve 6 saat karıştırma işleminden sonra karışımlar süzüldü. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan beyaz renkli katı oda koşullarında kurutuldu. TG-DTA analizi için saklandı. Süzüntüler ayrı ayrı temiz ve koyu renkli cam bir şişeye alınarak daha sonra başka analizler yapılmak üzere +4°C'de saklandı.

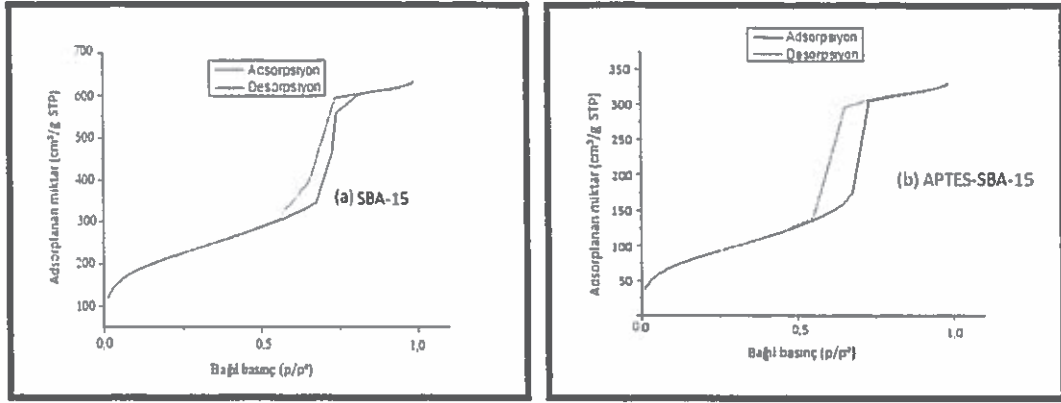
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yalın ve modifiye mezogözenekli materyallerin N₂ adsorbsiyon-desorbsiyon izotermeleri

Gözenekli malzemeler, çoğunlukla, gaz adsorpsiyon verilerinden türetilen gözenek boyutları açısından, gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz adsorbsiyon izotermelerini sınıflandırmak için IUPAC tarafından önerilmiş kurallar ile karakterize edilir. IUPAC sınıflandırmasına göre 6 tür izoterm vardır. Tip I-mikro gözenekli, tip II, III, VI gözenekli olmayan veya makrogözenekli ve tip IV ve V mezogözenekli malzemelerdir [39].



Şekil 4.1.1 Yalın MCM-41 (a) ve APTES-MCM-41(b)'e ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.1.2 Yalın SBA-15 (a) ve APTES-SBA-15 (b)'e ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 4.1.1 ve Şekil 4.1.2 'de yalın ve modifiye mezogözenekli MCM-41 ve SBA-15' e ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 4.1.1 ve Şekil 4.1.2'ye bakıldığında izotermi Tip IV ve V'e uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1.1. Yalın ve modifiye MSN'lerin BET Analizi Sonuçları

Mezo gözenekli Silika Nano Partiküller	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
MCM-41	1.064,8817	2,6432	0,4973
APTES-MCM-41	553,5044	2,5572	0,1707
SBA-15	786,8381	5,0763	0,9614
APTES-SBA-15	755,6133	5,0199	0,5012

Tablo 4.1.1.'de yalın mezogözenekli malzemelerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi verileri görülmektedir. Gözenek çapı 2-50 nm arasında olan malzemeler IUPAC tarafından mezogözenekli malzemeler olarak tanımlanmıştır. Tablo 4.1.1.'e bakıldığında MCM-41 ve SBA-15'e ait gözenek çapı verileri bu tanıma uymaktadır. Yalın MCM-41'in BET yüzey alanı yaklaşık 1000 m²/g bulunmuş, modifikasyondan sonra (APTES-MCM-41) BET yüzey alanı yaklaşık 550 m²/g'a düşmüştür. Bu veriler MCM-41'in APTES molekülüyle başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir. Gözenek çapında büyük bir değişiklik yoktur.

Beklenen şekilde gözenek çapı yalın haldekinden (2,6432 nm) biraz daha küçük (2,5572 nm) tür. Bunun nedeni APTES moleküllerinin gözenekler içine girerek gözeneklerin çapını az da olsa doldurmasıdır. Gözenek hacmi yalın MCM-41'de 0,497325 cm³/g ölçülürken umulan şekilde APTES-MCM-41'de 0,17074 cm³/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacminin modifikasyonla azalmasının nedeni, APTES moleküllerinin gözenek yüzeylerine kimyasal olarak tutunması ve gözenek hacminin bir kısmını işgal etmesidir.

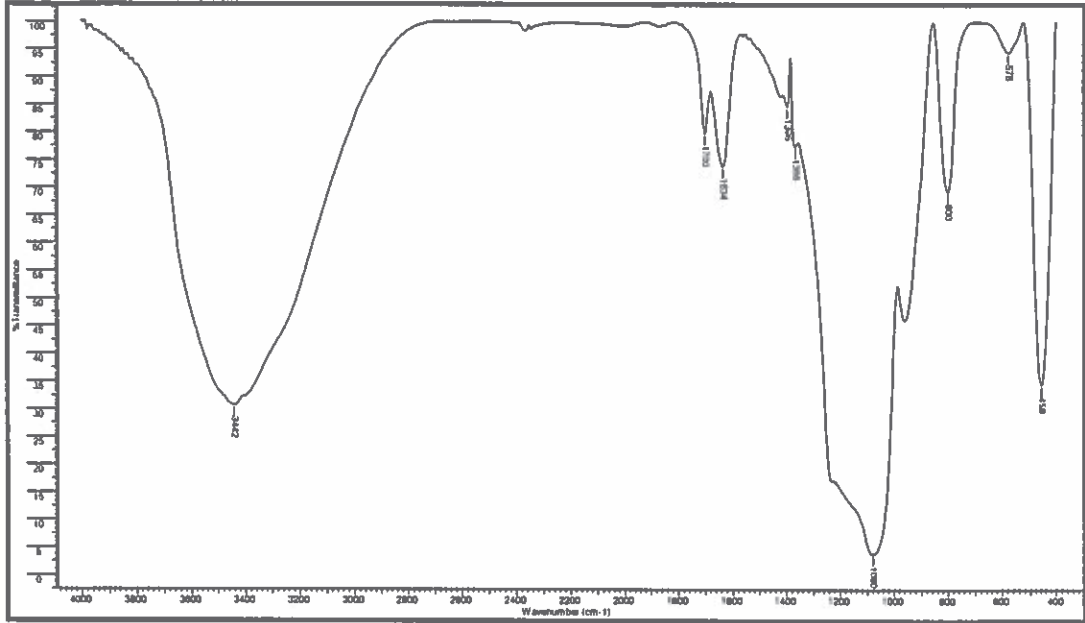
Yalın SBA-15'in BET yüzey alanı 786,8381 m²/g iken APTES modifikasyonundan sonra 755,6133 m²/g ölçülmüştür. Bu verilere göre, SBA-15'in gözenek yüzeyi APTES molekülüyle başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. APTES modifikasyonundan sonra SBA-15'in gözenek çapı ve gözenek hacmi de azalmıştır.

Literatürde MCM-41 ve SBA-15 malzemelerinin gözenek çapı, hacmi ve yüzey alanı verilerine bakıldığında, bu çalışmada sentezlenen MCM-41 ve SBA-15'e ait verilerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [79].

4.2. MCM-41 materyalinin FT-IR ve TG-DTA analizleri

Yalın ve modifiye tüm mezogözenekli silika malzemeler FT-IR tekniği ile karakterize edilmiştir.

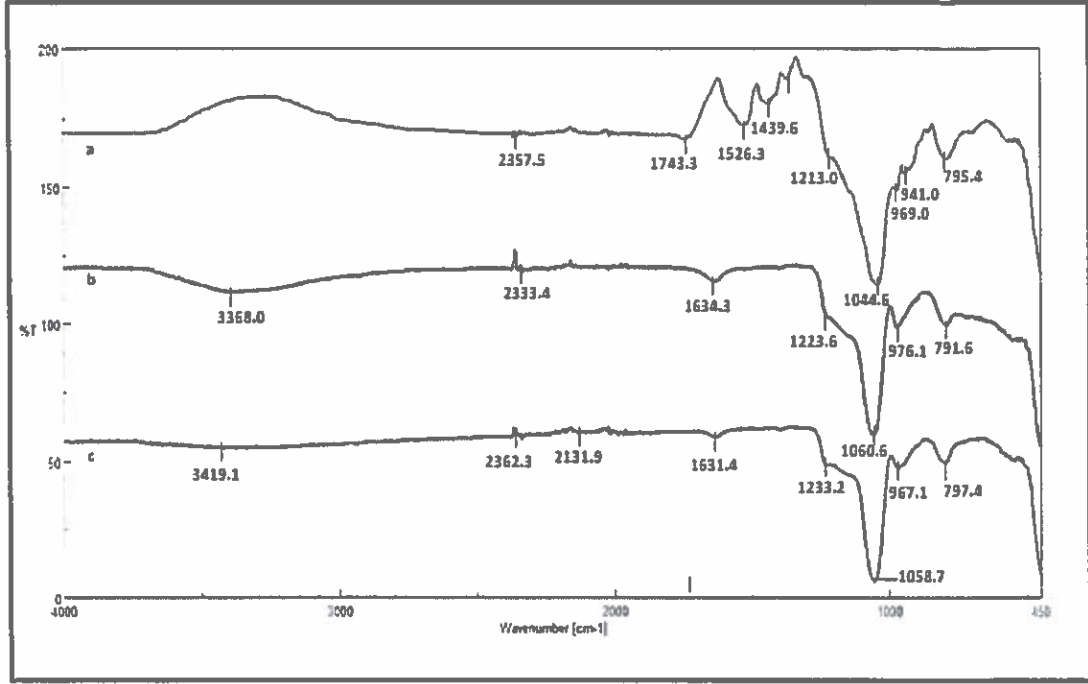
4.2.1. Yalın MCM-41' in FT-IR spektrum analizi



Şekil 4.2.1 Yalın MCM-41'in FT-IR spektrumu

Yalın MCM-41'in IR spektrumunda, gözenekli silika malzemeler için karakteristik olan Si-O ve Si-O-Si gerilme titreşimleri 800 cm^{-1} , 955 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} 'de görülmektedir. 3442 cm^{-1} 'de görülen geniş pik silanol (silika yüzeyindeki Si-OH) gruplarındaki O-H gerilme titreşimine aittir ve 1634 cm^{-1} de görülen pikin fiziksel olarak adsorplanan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.2.1.).

4.2.2 Yalın MCM-41'in Glifosat IPA (Glyp-IPA) absorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizleri



Şekil 4.2.2. Yalın MCM-41'in 1saat (a), 3 saat (b) ve 6 saat (c) Glyp-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizleri

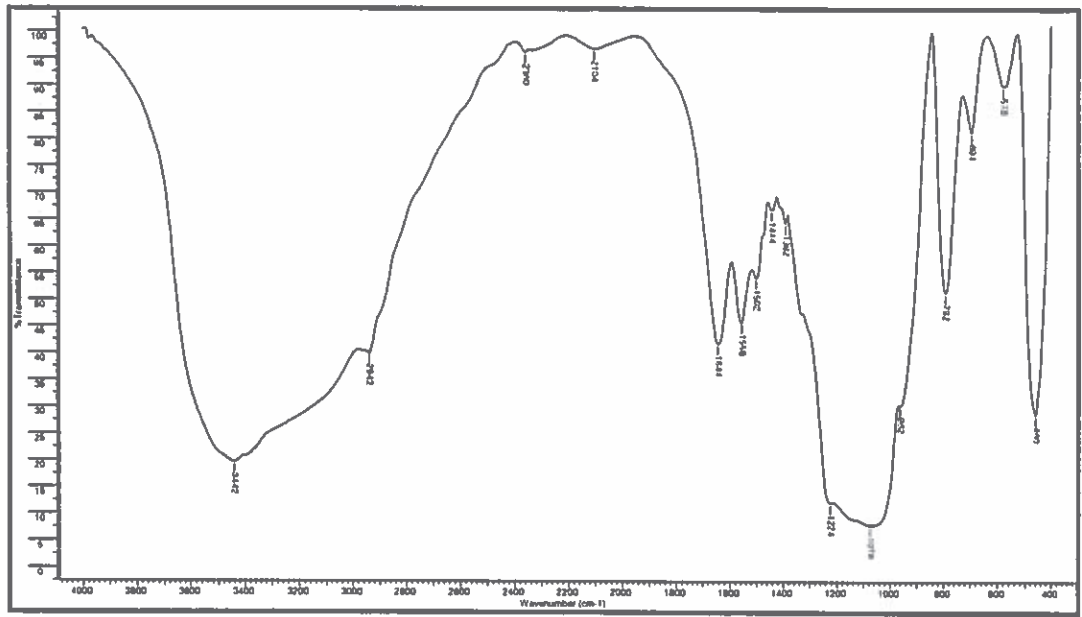
Yalın MCM-1 ve glifosat IPA çözeltisi 1 saat karıştırıldıktan sonra alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2.a'da gösterilmiştir. 3442 cm⁻¹ civarında gözlenen silanol gruplarına ait OH piklerinin kaybolması Glifosat-IPA'nın MCM-41 üzerine gözeneklerdeki -OH grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, APTES modifiye MCM-41'in FT-IR spektrumunda 694 cm⁻¹ ve 1644 cm⁻¹'de gözlenen N-H eğilme titreşimlerinin ve 1558 cm⁻¹ deki NH₂ eğilme titreşimine ait pikin kaybolması, glyp-IPA'nın NH₂ grupları üzerinden de MCM-41'e bağlandığını göstermektedir.

Glifosat IPA'nın yapısında bulunan -P-O-C grubuna ait gerilme piki 1044,26 cm⁻¹'de görülmektedir. 1439,6 cm⁻¹ de P-CH₂-R grubuna ait deformasyon bandı (1440-1400 cm⁻¹), 1743,33 cm⁻¹ de O=P-OH' ait zayıf pik gözlenmektedir.

Yalın MCM-41 üzerine Glifosat IPA'nın 3 saat ve 6 saat sürelerle adsorbsiyonuna ait IR spektrumlarından (sırasıyla Şekil 3.2.2.b ve c) anlaşılacağı üzere, Glifosat IPA'nın MCM-41'den desorbsiyonu başlamıştır. 1060 cm^{-1} ve 1058,78 cm^{-1} de gözlenen keskin pikler yalın MCM-41'in IR spektrumunda 1080 cm^{-1} de gözlenen Si-O- ve Si-O- Si pikine daha yakındır. Yaklaşık 792-797 cm^{-1} ve 970-967 cm^{-1} 'de gözlenen Si-O- ve Si-O- Si pikleri (sırasıyla Şekil 4.2.2.b ve c), yalın MCM-41'de 800-955 cm^{-1} 'de gözlenen piklere oldukça yakındır.

4.2.3. APTES-MCM-41' in FT-IR spektrum analizi

APTES- MCM-41'e ait IR spektrumu Şekil 4.2.3'de görülmektedir.

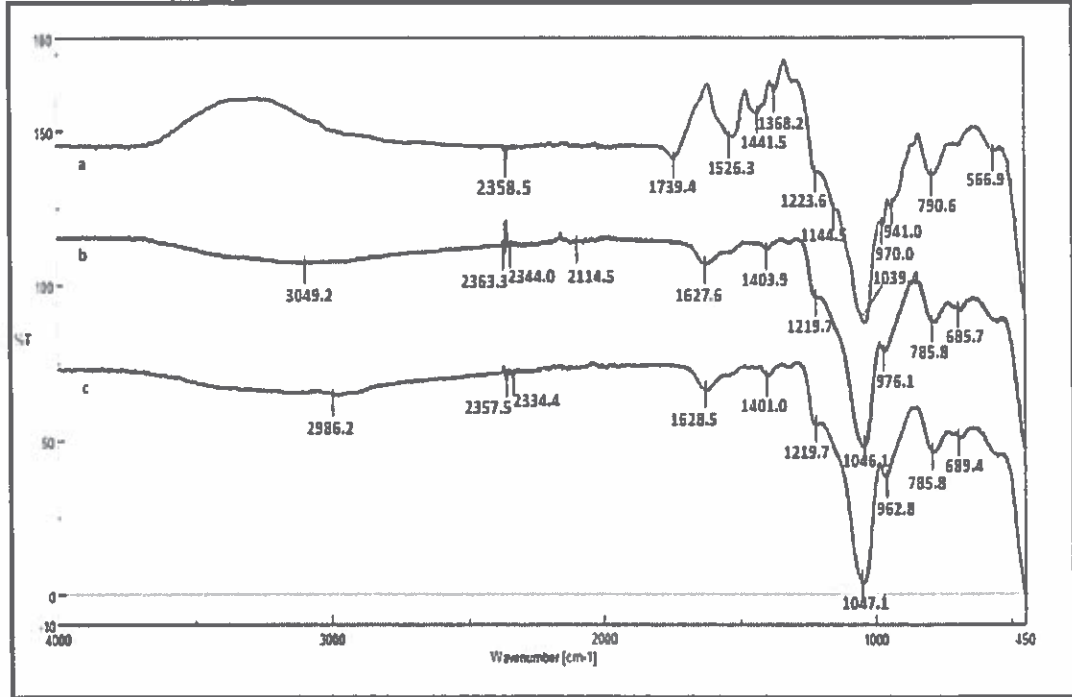


Şekil 4.2.3. APTES-MCM-41'in FT-IR spektrumu

APTES-MCM-41'e ait IR spektrumu (Şekil 4.2.3), yalın MCM-41'e ait spektruma (Şekil 4.2.1) oldukça benzemekle birlikte bazı farklılıklar vardır. APTES modifikasyonu için 2942 cm^{-1} 'de görülen pik C-H esneme titreşimlerini göstermektedir. 694 cm^{-1} ve 1644 cm^{-1} 'de N-H eğilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 1558 cm^{-1} deki zayıf pik NH_2 eğilme titreşimine aittir ve amino gruplarının varlığını doğrulamaktadır. Buna göre; MCM-41'in amino grubu içeren APTES ile modifiye olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, 3442 cm^{-1} deki -OH gruplarına ait geniş pikin tamamen kaybolmaması ve 2942 cm^{-1} 'de omuz şeklinde görülen C-H esneme titreşim pikinin varlığı APTES'in MCM-41 yüzeyine kısmi olarak bağlandığını

göstermektedir. MCM-41 yüzeyinde hem OH gruplarının hem de APTES'ten gelen NH₂-gruplarının varlığı anlaşılmaktadır.

4.2.4 APTES-MCM-41'in Glifosat IPA (Glyp-IPA) adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spectrum analizi



Şekil. 4.2.4. APTES-MCM-41'e 1saat (a) , 3 saat (b) ve 6 saat (c) süreyle Glyp-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları

APTES-MCM-1 (Şekil 4.2.3) ile glifosat IPA çözeltisi 1 saat karıştırıldıktan sonra alınan FTIR spektrumları Şekil 4.2.4.a'de gösterilmiştir. 3442 cm⁻¹ civarında gözlenen silanol gruplarına ait -OH pikinin kaybolması Glifosat-IPA'nın MCM-41 üzerine gözeneklerdeki -OH grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir. Ayrıca APTES-MCM-41'in FTIR spektrumunda gözlenen 694 cm⁻¹ ve 1644 cm⁻¹'de N-H eğilme titreşimlerinin ve 1558 cm⁻¹ deki NH₂ eğilme titreşimine ait piklerin kaybolması, Glifosat IPA'nın -NH₂ grupları üzerinden de MCM-41'e bağlandığını göstermektedir.

Glifosat IPA'nın yapısında bulunan -P-O-C grubuna ait gerilme piki 1039,44 cm⁻¹'de görülmektedir. 1441,53 cm⁻¹ de P-CH₂-R deformasyon bandı (1440-1400 cm⁻¹) ve

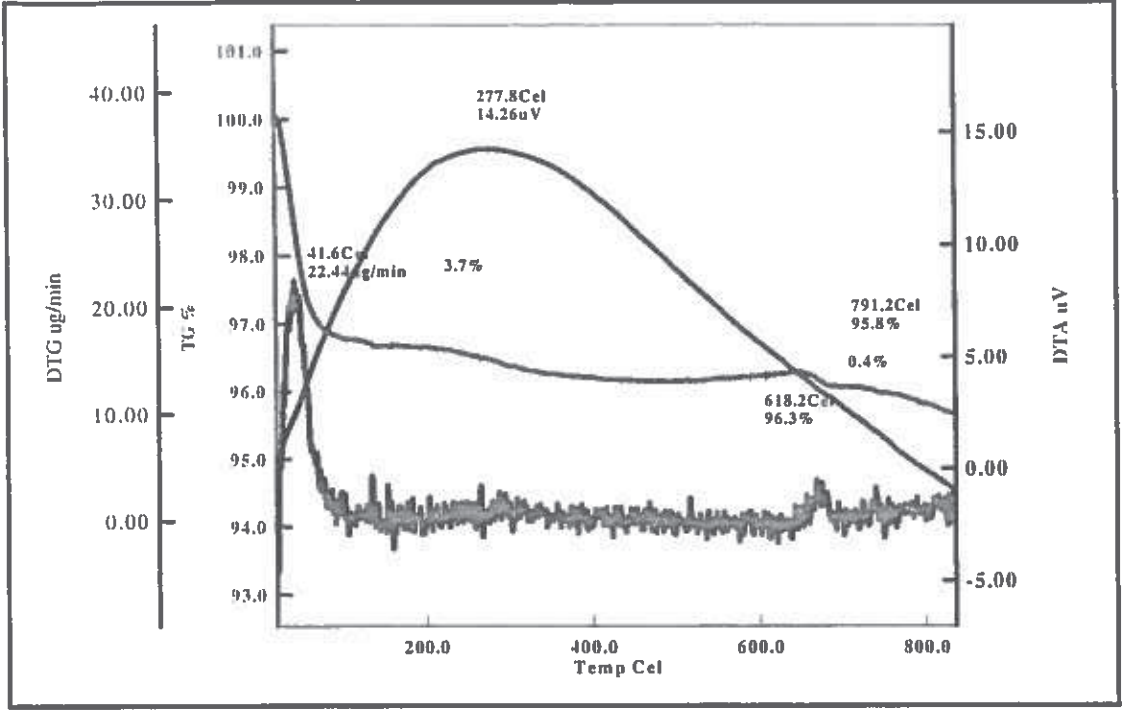
1739,58 cm^{-1} de O=P-OH' ait zayıf pik gözlenmektedir. 1526,38 cm^{-1} ve 1368,25 cm^{-1} de gözlenen pikler glifosat IPA'nın yapısındaki alifatik N-O gerilme titreşimine aittir. IR spektrumundan anlaşılacağı üzere APTES- MCM-41 materyali glifosat IPA'yı 1 saat'lik bir süre içinde adsorbe etmiştir.

APTES-MCM-1 ile glifosat IPA çözeltisi 3 ve 6 saat karıştırıldıktan sonra alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2.4.b ve c'de gösterilmiştir. 3442 cm^{-1} civarında gözlenen silanol gruplarına ait -OH pikinin yerine 3094 ve 2986 cm^{-1} 'de zayıf -OH pikleri almıştır.

APTES-MCM-41 ile 1 saat karıştırılan glifosat IPA'nın IR spektrumu (Şekil 4.2.4.a) ile 3 ve 6 saat karıştırılan glifosat IPA'nın IR spektrumları (Şekil 4.2.4.b ve c) karşılaştırıldığında önemli farklar gözükmemektedir. 1 saat karıştırılan Glifosat IPA'nın spektrumunda -P-O-C grubuna ait gerilme piki 1039,44 cm^{-1} 'de gözlenirken 3 ve 6 saat karıştırılan Glifosat IPA'nın spektrumlarında bu pik sırasıyla 1046 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} 'e kaymıştır. 1441,53 cm^{-1} de, 1 saat karıştırılan Glifosat IPA'nın spektrumunda gözlenen P-CH₂-R deformasyon bandı, 3 ve 6 saat karıştırılan Glifosat IPA'nın spektrumlarında kaybolurken, 1404 cm^{-1} ve 1401 cm^{-1} de zayıf pik şeklinde görülmektedir. Bu piklerin de P-CH₂-R deformasyonuna (1440-1400 cm^{-1}) ait olduğu düşünülmektedir. Sırasıyla, 1627 cm^{-1} ve 1628,59 cm^{-1} gözlenen zayıf pikler glifosat IPA'nın yapısındaki alifatik N-H eğilme titreşimine aittir. 3 ve 6 saat karıştırılan Glifosat IPA'nın IR spektrumlarından anlaşılacağı üzere APTES-MCM-41 materyali glifosat IPA'yı desorbe etmeye başlamıştır.

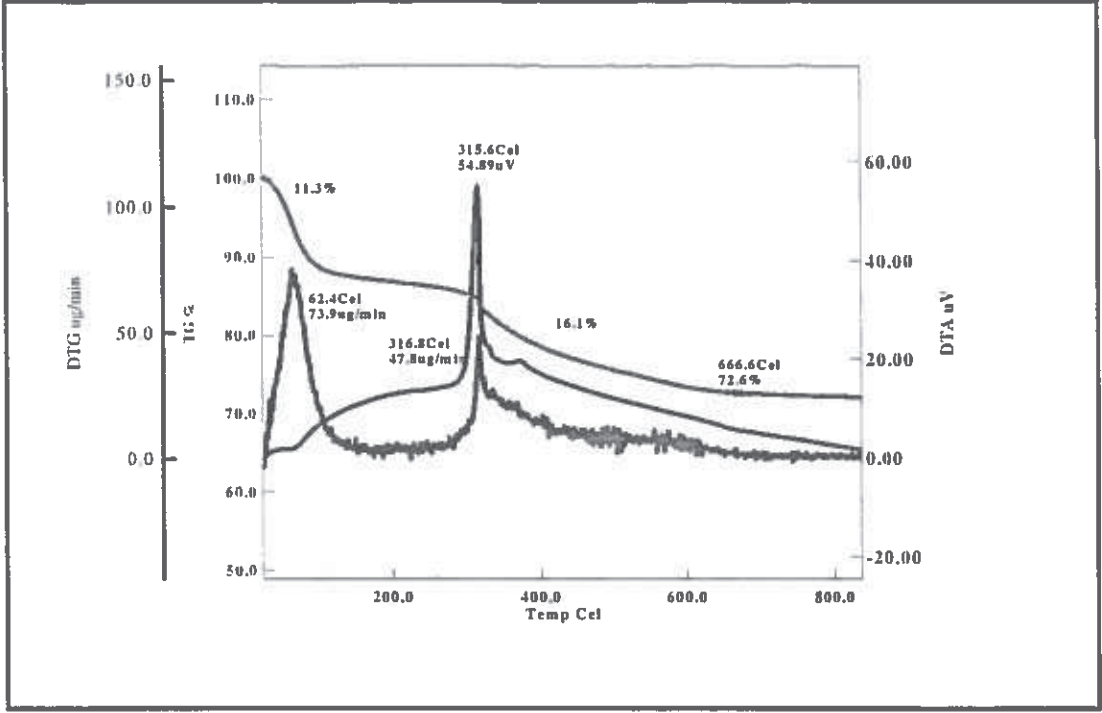
4.2.5. Yalın MCM-41, APTES-MCM-41 ve Glyp-IPA absorplanmış MCM-41'lerin TG-DTA analizleri

Bu çalışmada sentezlenmiş tüm mezogözenekli silika nanopartiküllerin TG analizleri 10°C/dak sıcaklık artışıyla, normal atmosferde 30°C-900°C aralığında yapılmıştır.



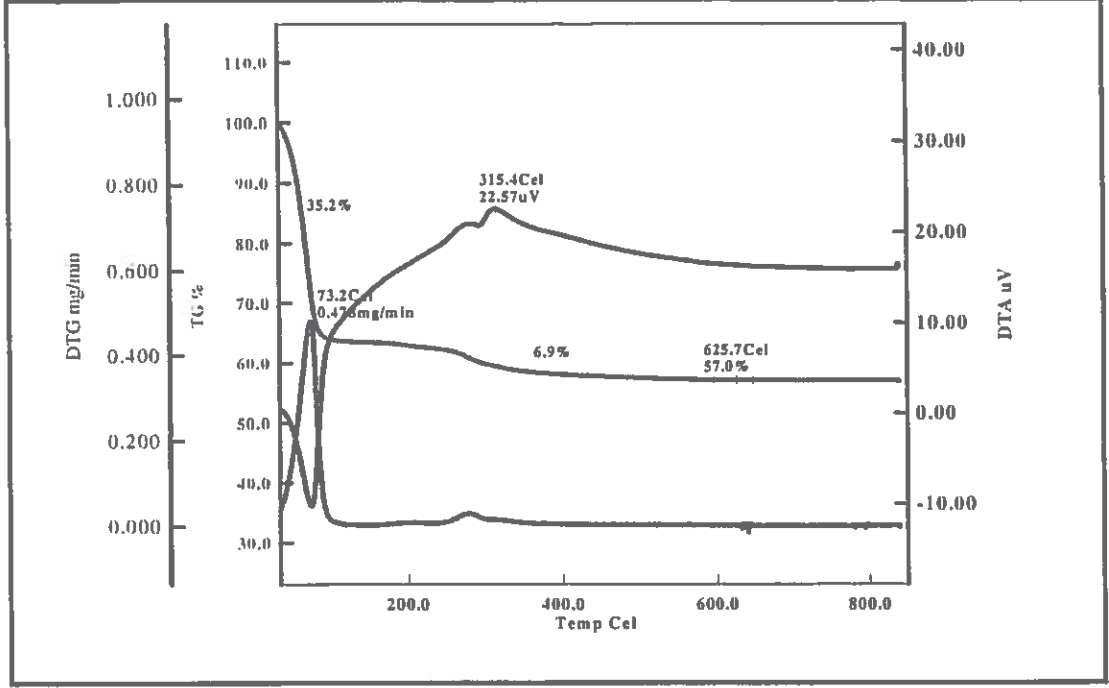
Şekil 4.2.5.a Yalın MCM-41'in TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.a'da sentezlenen yalın MCM-41'in termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Yalın MCM-41'in TGA grafiğinde (yeşil renkli eğri) 30°C'dan 100°C'a kadar gerçekleşen %3,7'lik ağırlık kaybı MCM-41'deki nemden kaynaklanmaktadır. 620°C'den 800°C'a kadar gözlenen % 0,4'lik ağırlık azalışı tipik mezogözenekli silika yapılaraya özgü bir azalıştır. 900°C'a kadar toplam ağırlık kaybı % 4,1'dir. Bu sonuçlara göre yalın MCM-41 başarılı bir şekilde sentelenmiştir.



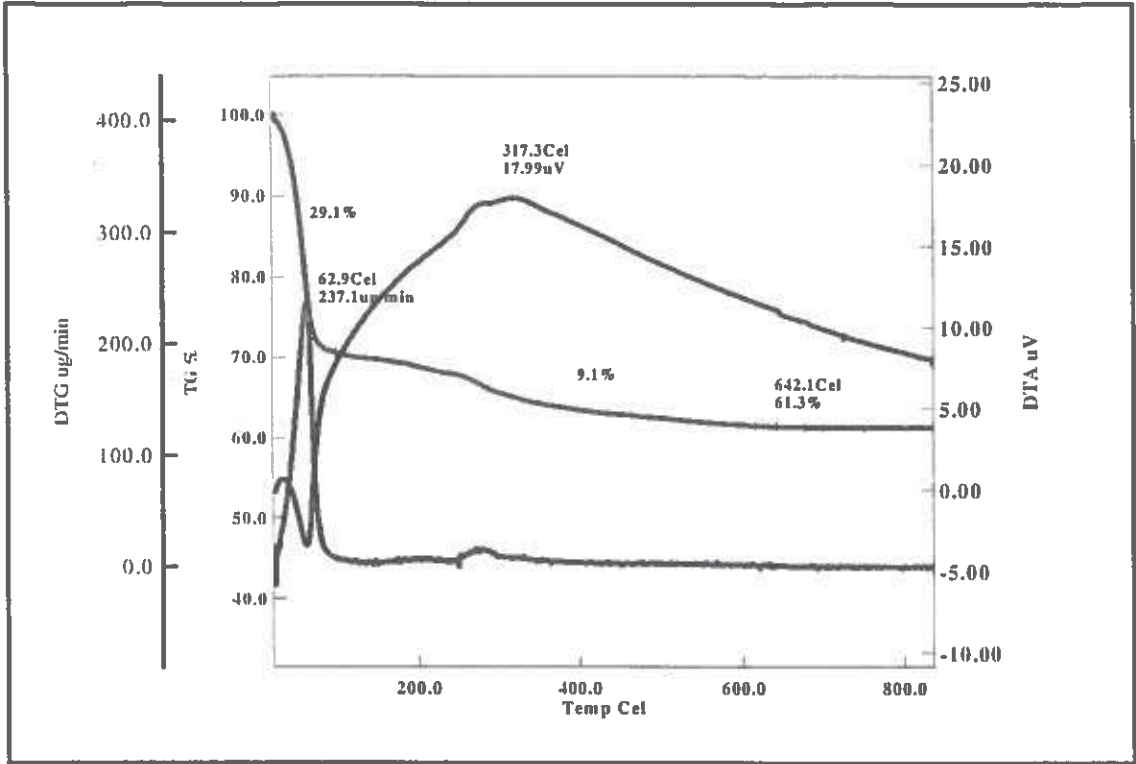
Şekil 4.2.5.b APTES-MCM-41'in TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.b'de sentezlenen APTES-MCM-41'in termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. APTES-MCM-41'in TGA grafiğinde başlangıç sıcaklığından 100°C'a kadar gerçekleşen % 11,3'lük kütle kaybı MCM-41'deki gözeneklerde kalan çözgen (etanol) ve fiziksel olarak adsorblanan H₂O'dan kaynaklanmaktadır. 100°C'dan 670°C'a kadar gözlenen % 16,1'lik ağırlık azalışı APTES'in MCM-41'den ayrılmasına özgü bir azalıştır. 900°C'a kadar toplam ağırlık kaybı % 27,'dir. Bu sonuçlara göre yalnız MCM-41 APTES ile başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir.



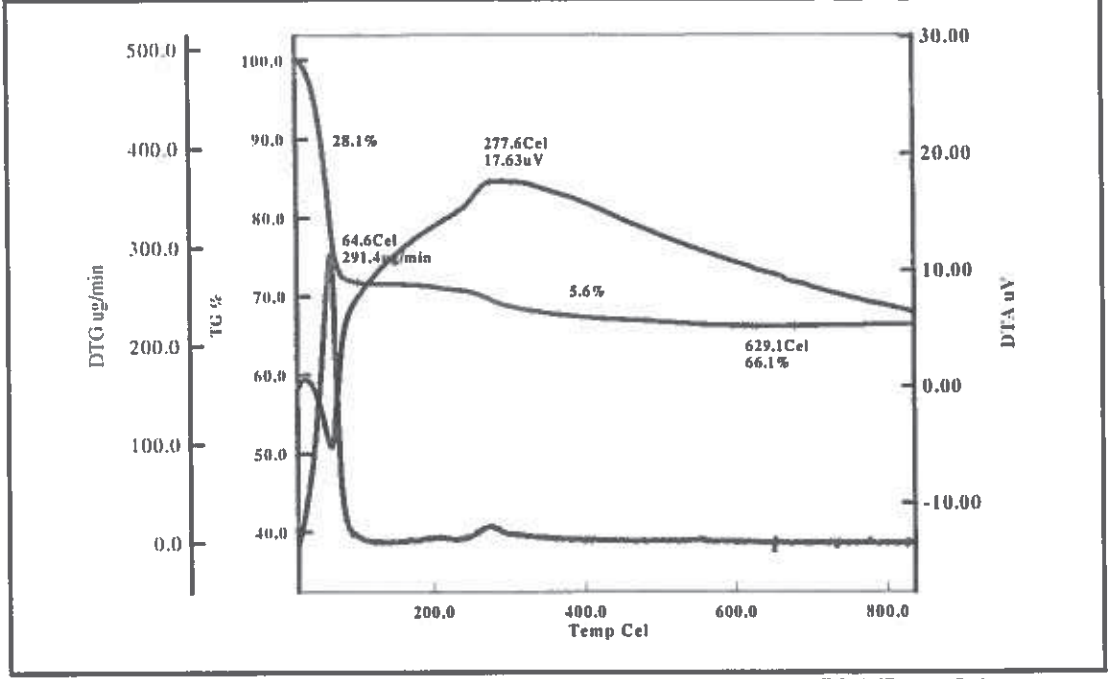
Şekil 4.2.5.c Yalın MCM-41 1 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.c'de yalın MCM-41'e sulu ortamda 1 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Yalın MCM-41'in TGA grafiğinde 30°C'den 100 °C'e kadar gerçekleşen % 3,7'lik ağırlık kaybı MCM-41'deki nemden kaynaklandığını söylemiştik. Glyph-IPA adsorlandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 35,2'lik bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. 100°C'dan 630°C'a kadar ağırlık azalışı % 6,9'dur. Burada, adsorplanan Glyph-IPA'nın MCM-41'den ayrıldığı düşünülmektedir. Toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 43'tür ve 630°C'dan sonra ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Yalın MCM-41'in TGA grafiğinde de 620°C'den sonra ağırlık azalışı (% 0,5) hemen hemen hiç yoktur. Bu durumda, 1 saatlik sürenin sonunda Glyph-IPA'nın % 38,8 oranında yalın MCM-41'in gözeneklerinde adsorplanmıştır.



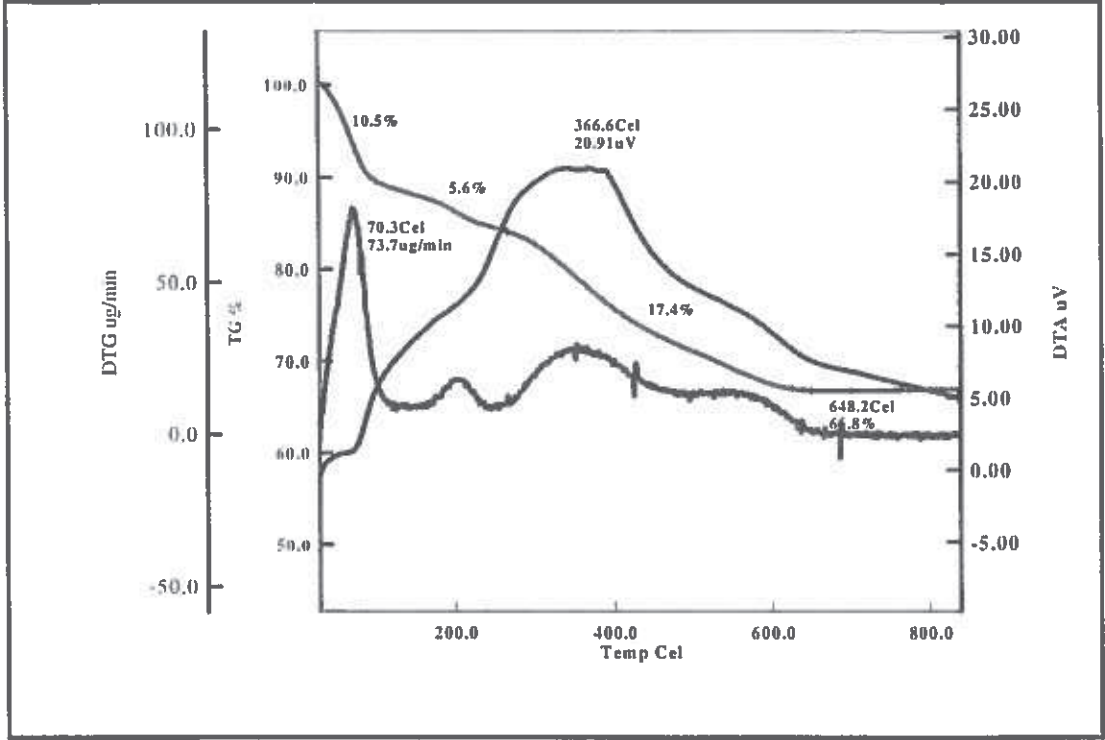
Şekil 4.2.5.d Yalın MCM-41 3 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.d'de yalın MCM-41'e sulu ortamda 3 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. MCM-41 üzerine Glyp-IPA 3 saat süreyle adsorplandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 29,1'lük bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu büyük ağırlık kaybı MCM-41'den ayrılmış ve sadece yüzeye zayıf olarak tutunmuş Glyp-IPA'dan kaynaklanmaktadır. Nitekim 1 saat süre sonunda adsorplanan Glyp-IPA miktarı % 35 bulunmuştur. 3 saat süreyle Glyp-IPA yüklenmiş yalın MCM-41'de toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 38,2'dir ve yaklaşık 200°C'dan sonra ağırlık kaybı % 9,1'dir. Bu durumda hala gözeneklerde adsorplanmış Glyp-IPA'nın kaldığı düşünülmektedir. 650°C'dan sonra ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Yalın MCM-41'in TGA grafiğinde de 620°C'den sonra ağırlık azalışı (% 0,5) hemen hemen hiç yoktur. 3 saatlik adsorpsiyon süresinin sonunda Glyp-IPA, yalın MCM-41'in gözeneklerinde % 34,5 oranında adsorplanmıştır. Bu durumda, 3 saatlik sürenin sonunda Glyp-IPA'nın yalın MCM-41'in gözeneklerinden desorpsiyonunun başladığı anlaşılmaktadır.



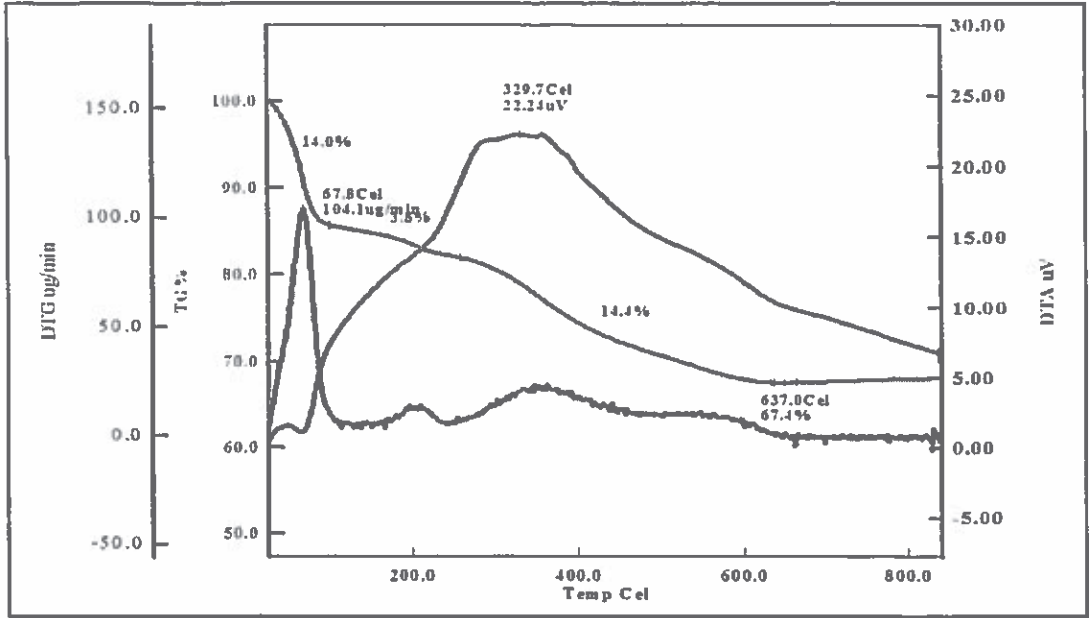
Şekil 4.2.5.e Yalın MCM-41'in 6 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.e'de yalın MCM-41'e sulu ortamda 6 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. MCM-41 üzerine Glyp-IPA 6 saat süreyle adsorplandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 28,1'lik bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu büyük ağırlık kaybı MCM-41'den ayrılmış ve sadece yüzeye zayıf olarak tutunmuş Glyp-IPA'dan kaynaklanmaktadır. 6 saat süreyle Glyp-IPA yüklenmiş yalın MCM-41'de toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 33,9'dir ve yaklaşık 200°C'dan sonra ağırlık kaybı % 5,6'dır. Bu durumda hala gözeneklerde adsorplanmış Glyp-IPA'nın kaldığı düşünülmektedir. 650°C'dan sonra ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Yalın MCM-41'in TGA grafiğinde de 620°C'den sonra ağırlık azalışı (% 0,5) hemen hemen hiç yoktur. 6 saatlik adsorpsiyon süresinin sonunda Glyp-IPA, yalın MCM-41'in gözeneklerinde % 29,7 oranında adsorplanmıştır. Bu durumda, 6 saatlik adsorpsiyon süresinin sonunda Glyp-IPA'nın yalın MCM-41'in gözeneklerinden büyük oranda desorpsiyonuna uğradığı anlaşılmaktadır.



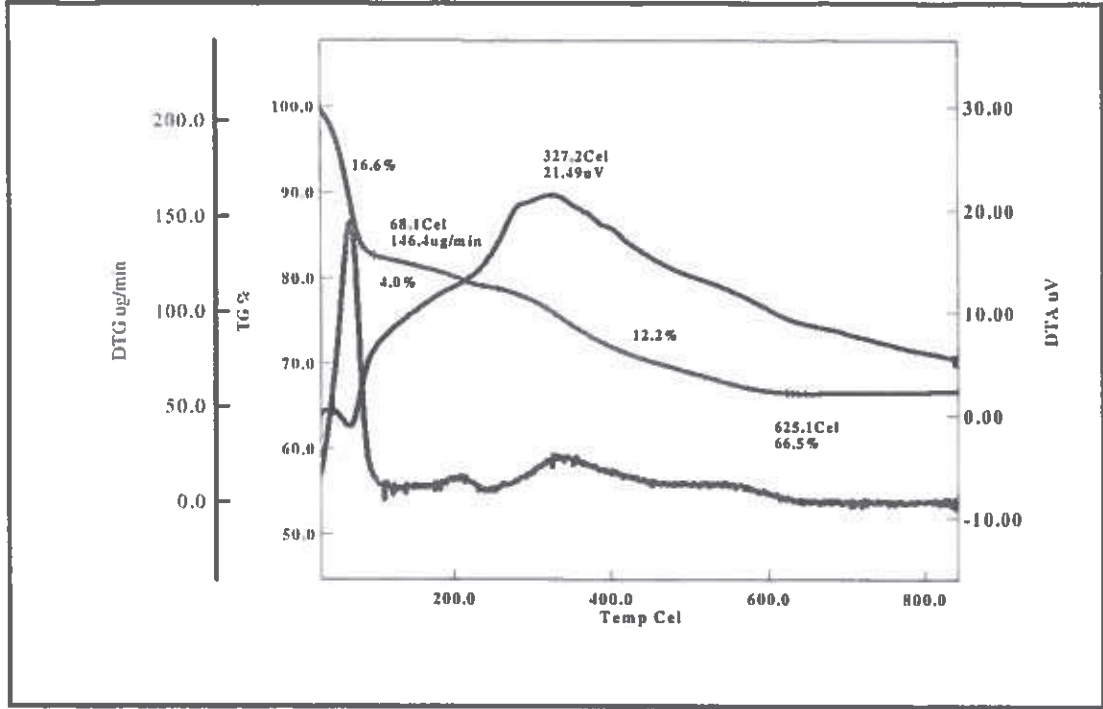
Şekil 4.2.5.f APTES-MCM-41'in 1 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.f'de APTES-MCM-41'e sulu ortamda 1 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıçtan 100°C'a kadar gerçekleşen % 10,5'lik kütle kaybı APTES-MCM-41'deki gözeneklerde kalan çözgen (etanol) ve fiziksel olarak adsorblanan H₂O'dan kaynaklanmaktadır. Basamaklı bir şekilde 100°C'dan yaklaşık 300°C'a kadar % 5,6'luk ve 300°C'dan yaklaşık 650°C'a kadar olan % 17,4'lük ağırlık kayıpları sırasıyla gözeneklerde adsorplanan Glifosat IPA ve APTES'in ayrıldığını göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 33,2'dir. Glyp-IPA'nın, 1saatlik süre sonunda APTES-MCM-41'e % 5,8 oranında adsorplandığı düşünülmektedir. Halbuki yalın MCM-41'de Glyp-IPA'nın adsorplanma oranı % 38,8'di. Bu kadar az adsorpsiyon olmasının nedeni APTES moleküllerinin MCM-41'in gözeneklerini doldurarak yüzey alanını küçültmesi ve Glyp-IPA'nın gözeneklere yeterince girememesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2.5.g. APTES-MCM-41 3 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.2.5.g'de APTES-MCM-41'e sulu ortamda 3 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıç sıcaklığından 100°C'a kadar kütle kaybı % 14,0'dır. Bu aşamadaki sıcaklık değeri ve kütle kaybı Glyp-IPA adsorplanmamış APTES-IPA'nın TGA grafiğindeki (Şekil 3.2.5.b) sonuçlarla uyum içindedir. Kademeli olarak 100°C'dan 350°C'a kadar gözlenen % 3,8'lik ağırlık azalışı ve 350°C'dan yaklaşık 640°C'a kadar gözlenen % 14,4 lük kütle kayıpları sırasıyla gözeneklerde adsorplanan Glifosat IPA'nın ve APTES'in ayrıldığını göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 32,6'dır. Glyp-IPA'nın, 3 saatlik süre sonunda APTES-MCM-41'e % 5,2 oranında adsorplandığı düşünülmektedir. Glyp-IPA'nın, 1saatlik süre sonunda APTES-MCM-41'e % 5,8 oranında adsorplandığı bulunmuştur. Bu durumda, 3 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda desorpsiyonun başlamış olduğu söylenebilir.

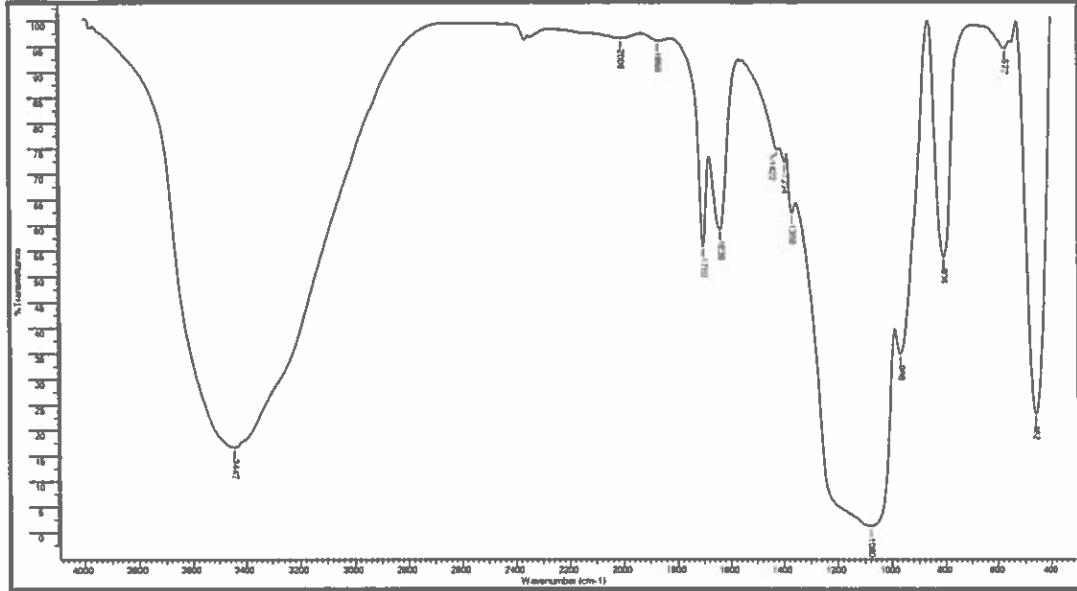


Şekil 4.2.5.h APTES-MCM-41 6 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 3.2.5.h'de APTES-MCM-41'e sulu ortamda 6 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıç sıcaklığından 100°C'a kadar kütle kaybı % 16,6'dır. Bu aşamadaki sıcaklık değeri ve kütle kaybı Glyph-IPA adsorplanmamış APTES-MCM-41'in TGA grafiğindeki (Şekil 3.2.5.b) sonuçlarla uyum içindedir. Ancak kütle kaybı % 5 artmıştır. Bunun nedeninin, desorbe olmuş ve yüzeyde zayıf tutunmuş Glyph-IPA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. 100°C'dan yaklaşık 340°C'a kadar gözlenen % 4,0'lık kütle kaybı gözeneklere adsorplanan Glyph-IPA'nın ayrıldığını göstermektedir. 350°C'dan yaklaşık 630°C'a kadar gözlenen % 12,2 lik kütle kaybının gözeneklerdeki APTES'in gözeneklerden ayrılması sonucu gerçekleştiğini göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 33,5'tir. Bu durumda Glyph-IPA'nın 6 saatlik süre sonunda APTES-MCM-41'e % 6,1 oranında adsorblandığı anlaşılmaktadır. Glyph-IPA'nın, 6 saatlik süre sonunda APTES-MCM-41'den desorbe olan Glyph IPA'nın tekrar adsorblanmaya başladığı düşünülmektedir.

4.3. SBA-15 materyalinin FT-IR ve TG-DTA analizleri

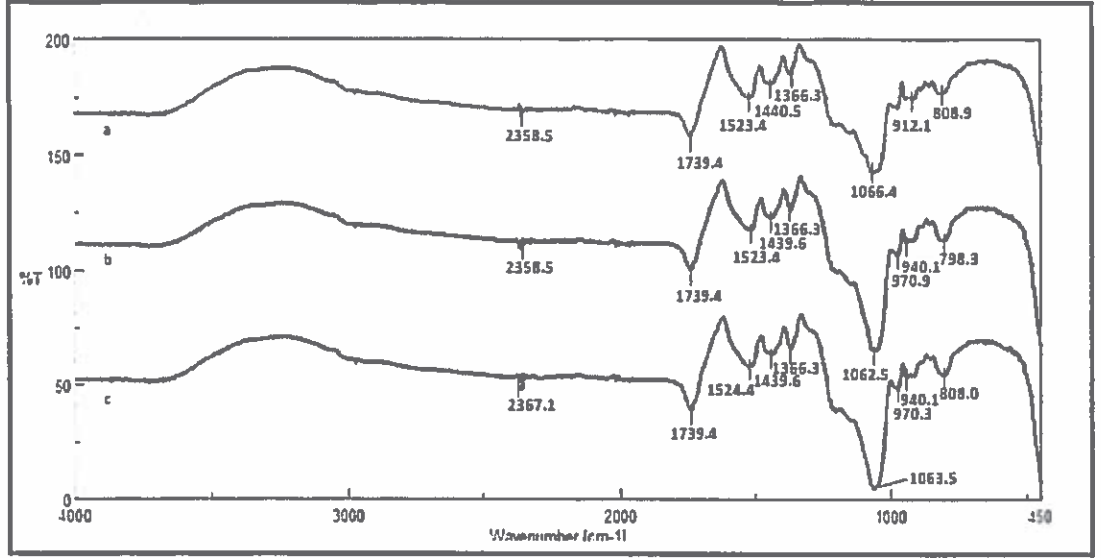
4.3.1 Yalın SBA-15'in FT-IR spektrum analizi



Şekil 4.3.1. Yalın SBA-15'in FT-IR spektrumu

Yalın SBA-15'in IR spektrumunda, mezogözenekli silika materyaller için karakteristik olan Si-O ve Si-O-Si gerilme titreşimleri 806 cm^{-1} , 966 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} 'de görülmektedir. 3442 cm^{-1} 'de görülen geniş pik silanol (silika yüzeyindeki Si-OH) gruplarındaki O-H gerilme titreşimine aittir ve 1636 cm^{-1} de görülen pikin fiziksel olarak adsorplanan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.3.1.).

4.3.2 Yalın SBA-15'in glifosat IPA (Glyp-ipa) adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizleri



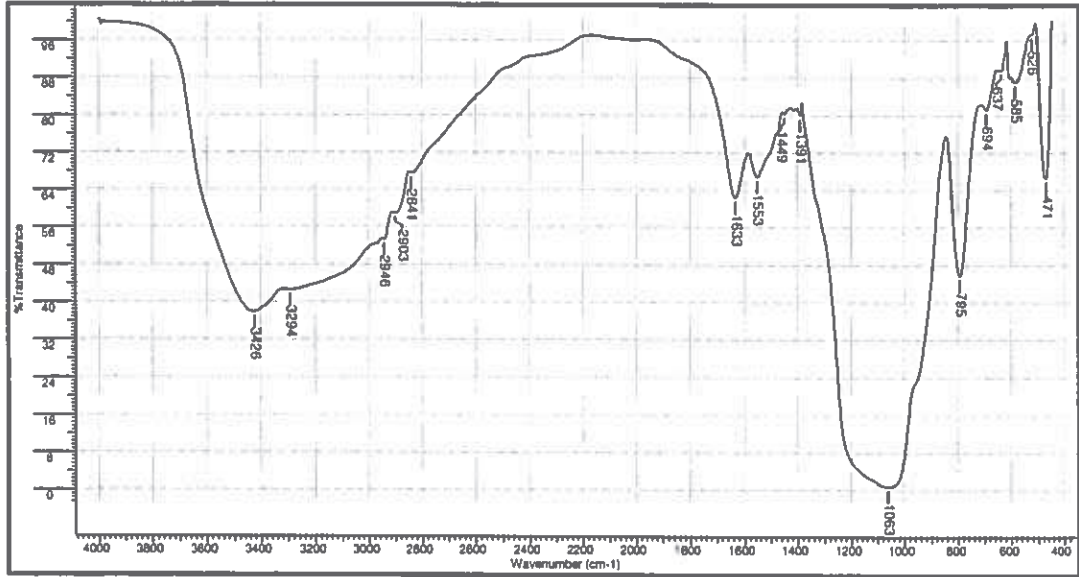
Şekil. 4.3.2. Yalın SBA-15'in (a) 1saat, (b) 3 saat ve (c) 6 saat süreyle Glifosat-IPA adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları

Yalın SBA-15 ve glifosat IPA çözeltisi 1, 3 ve 6 saat karıştırıldıktan sonra alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3.1 ve Şekil 4.3.2.(a),(b) ve (c)'de gösterilmiştir. 3442 cm^{-1} civarında gözlenen silanol gruplarına ait OH piklerinin kaybolması Glifosat-IPA'nın SBA-15 üzerine gözeneklerdeki -OH grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir.

Şekil 4.3.2'de verilen FT-IR spektrumunda SBA-15 ile adsorlandıktan sonra Glifosat IPA'nın yapısında bulunan -P-O-C grubuna ait gerilme piki sırasıyla (a)'da 1066.4 cm^{-1} 'de, (b)'de 1062.5 cm^{-1} 'de ve (c)'de 1063.5 cm^{-1} 'de görülmektedir. Şekil 4.3.2. (a), (b) ve (c) spektrumunda sırasıyla $1440,5\text{ cm}^{-1}$, $1439,6\text{ cm}^{-1}$ ve $1439,6\text{ cm}^{-1}$ 'de P-CH₂-R deformasyon bandı ($1440-1400\text{ cm}^{-1}$) gözlenmektedir. 1, 3 ve 6 saat Glyp-IP absorblanan SBA-15'in her üç spektrumunda $1739,4\text{ cm}^{-1}$ de O=P-OH' ait zayıf pik gözlenmektedir. Yalın SBA-15 üzerine Glifosat IPA'nın 3 saat ve 6 saat sürelerle adsorpsiyonuna ait IR spektrumlarından (sırasıyla Şekil 4.3.2.b ve c) anlaşılacağı üzere, Glifosat IPA'nın SBA-15'den desorpsiyonu çok yavaş da olsa başlamıştır. 3 ve 6 saat süreyle Glyp-IPA adsorplanmış SBA-15'in FT-IR spektrumunda $970,9\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen Si-O- Si piki, yalın SBA-15'de 966 cm^{-1} 'de

gözlenen pike oldukça yakındır. Bu sonuçlara göre, Glyp-IPA, yalnız SBA-15 tarafından silanol (Si-OH) grupların -OH grupları ile bağ yaparak adsorplandığını, 3. saatten sonra yavaş bir desorpsiyonun başladığını söyleyebiliriz.

4.3.3. APTES-SBA-15'in FT-IR spektrum analizi

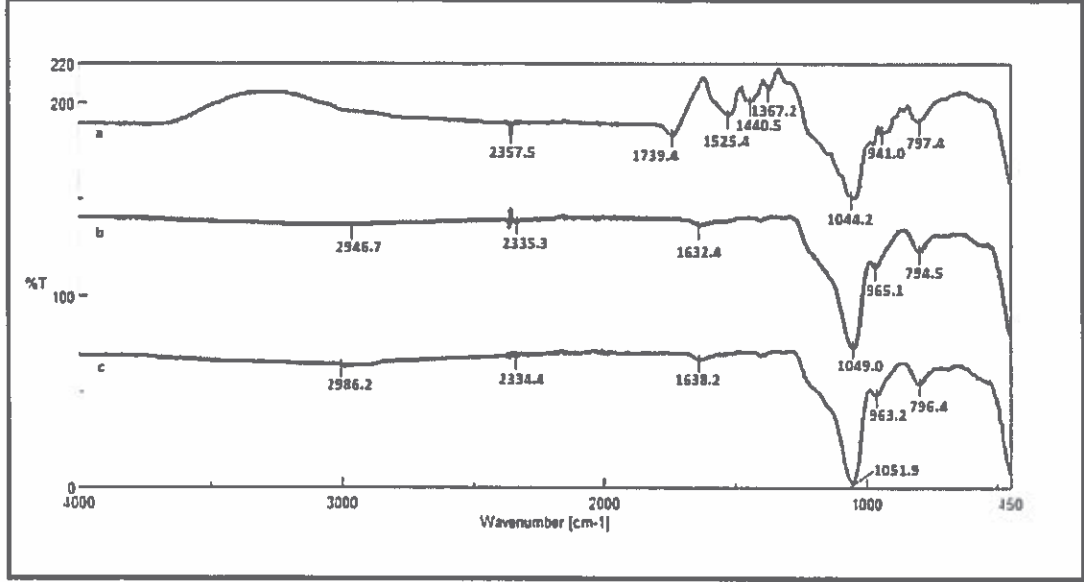


Şekil 4.3.3. APTES-SBA-15'in FT-IR spektrumu

APTES-SBA-15'e ait IR spektrumu (Şekil 4.3.3.) yalnız SBA-15'e ait spektruma (Şekil 4.3.1) benzer ancak APTES'ten kaynaklanan bazı farklılıklar görülmektedir. Yalnız SBA-15'in IR spektrumunda görülmeyen fakat SBA-15'in APTES modifikasyonu sonrası 2841 cm^{-1} , 2903 cm^{-1} ve 2942 cm^{-1} 'de görülen omuz şeklindeki pikler C-H esneme titreşimlerini göstermektedir. N-H eğilme titreşimlerine ait pikler 694 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca 1553 cm^{-1} deki zayıf pik NH_2 eğilme titreşimini göstermektedir ve yapıda amino gruplarının varlığını işaret etmektedir. Buna göre; SBA-15'in amino grubu içeren APTES ile modifiye olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, APTES-SBA-15'e ait IR spektrumunda 3426 cm^{-1} deki -OH gruplarına ait geniş pikin tamamen kaybolmaması ve 2946 cm^{-1} 'de omuz şeklinde görülen C-H esneme titreşim pikinin varlığı APTES'in SBA-15 yüzeyine kısmi olarak bağlandığını göstermektedir. APTES-SBA-15 yüzeyinde hem -OH gruplarının hem de APTES'ten gelen - NH_2 gruplarının varlığı anlaşılmaktadır. Si-O-Si gruplarının titreşimi 1063 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

4.3.4 APTES-SBA-15'in Glifosat IPA (Glyp-IPA) adsorbsiyonundan sonraki FT-IR spektrum analizi

1



Şekil. 4.3.4. APTES-SBA-15'in (a) 1saat, (b) 3 saat ve (c) 6 saat süreyle Glifosat-IPA adsorbsiyonundan sonraki FT-IR spektrumları

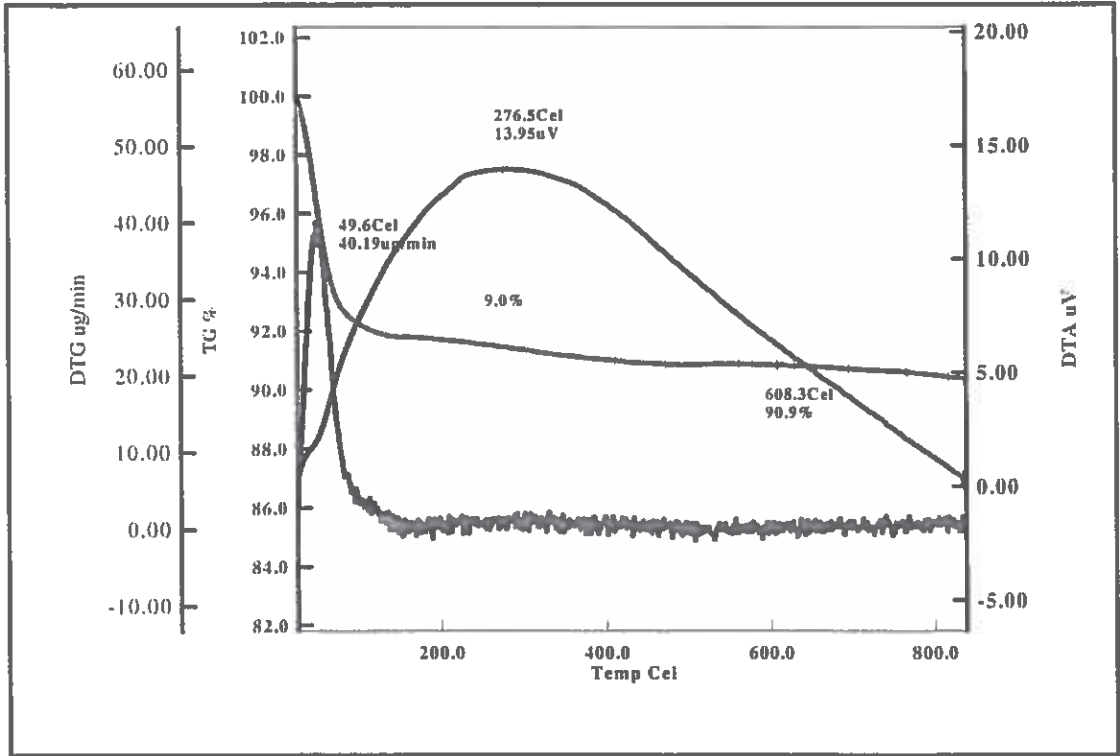
APTES-SBA-15 ve glifosat IPA çözeltisi 1, 3 ve 6 saat karıştırıldıktan sonra alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3.3 ve Şekil 4.3.4.(a),(b) ve (c)'de gösterilmiştir. 3426 cm⁻¹ civarında gözlenen silanol gruplarına ait OH piklerinin kaybolması Glifosat-IPA'nın SBA-15 üzerine gözeneklerdeki -OH grupları üzerinden bağlandığını göstermektedir.

SBA-15'in APTES modifikasyonu sonrası (Şekil 4.3.3.) 2841 cm⁻¹, 2903 cm⁻¹ ve 2942 cm⁻¹'de görülen omuz şeklindeki -C-H esneme titreşim pikleri Şekil 4.3.4.(a)'da yani Glyp-IPA'nın 1 saat süreyle APTES-SBA-15 üzerine adsorplandığı materyalde tamamiyle kaybolmuştur. Aynı spektrumda, 1739.4 cm⁻¹'deki pik Glifosat-IPA'nın yapısındaki O=P-OH grubundan, 1440,5 cm⁻¹'deki pik P-CH₂-R grubundan kaynaklanmaktadır. Yine, aynı spektrumda 1440,5 cm⁻¹'de P-CH₂-R deformasyon bandı (1440-1400 cm⁻¹) gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre; Glyp

IPA'nın, 1 saat süreyle karıştırıldığında APTES-SBA-15 üzerine adsorplandığı anlaşılmaktadır.

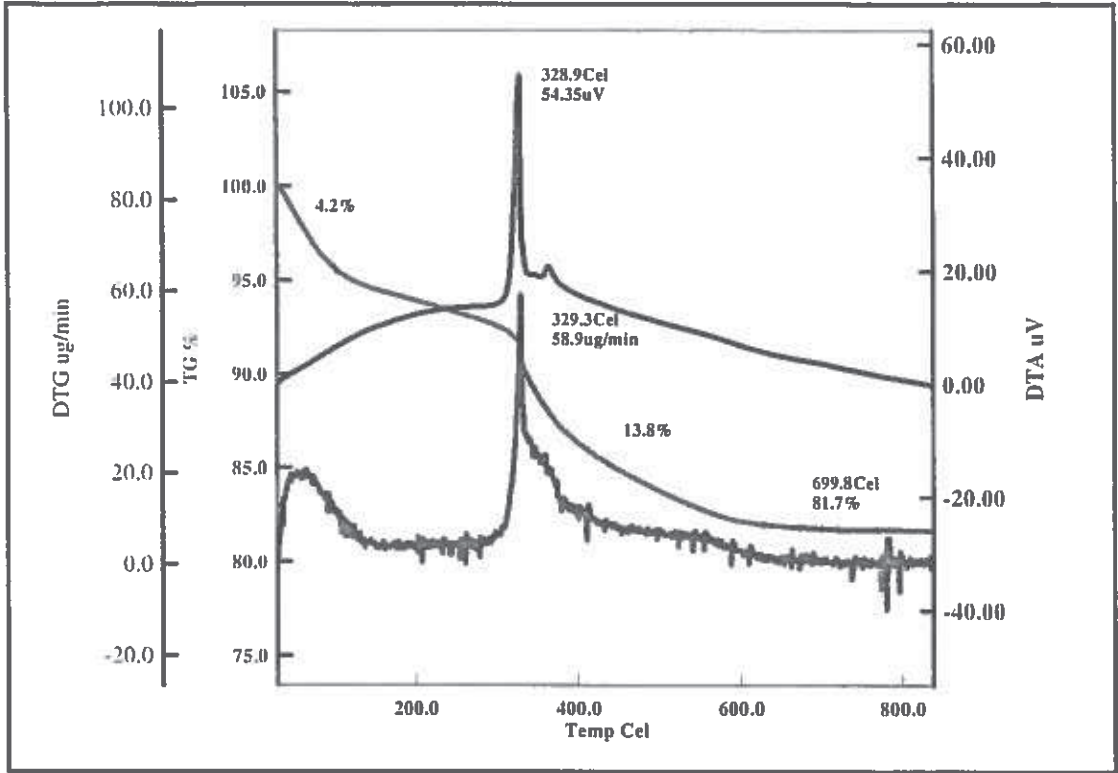
Şekil 4.3.4.(b) ve (c)'de Glyph-IPA'nın APTES-SBA-15 ile sırasıyla 3 saat ve 6 saat süreyle karıştırılmasından sonra alınan FT-IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde Glyph-IPA'nın yapısındaki gruplara ait piklerin tamamen kaybolduğu anlaşılmaktadır. Sırasıyla $1049,0\text{ cm}^{-1}$ ve 1051 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikler Glifosat IPA'nın yapısında bulunan -P-O-C grubuna ait gerilme pikleri ya da SBA-15'in yapısındaki Si-O-Si gruplarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 694 cm^{-1} , $1632,4\text{ cm}^{-1}$ ve $1638,2\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler -N-H eğilme titreşimlerine aittir. Bu sonuçlara göre; Glyph-IPA'nın APTES-SBA-15 ile sırasıyla 3 saat ve 6 saat süreyle karıştırılmasından sonra desorpsiyona uğradığı düşünülmektedir.

4.3.5. Yalın, modifiye edilmiş ve Glifosat IPA adsorplanmış SBA-15' in TG-DTA analizleri



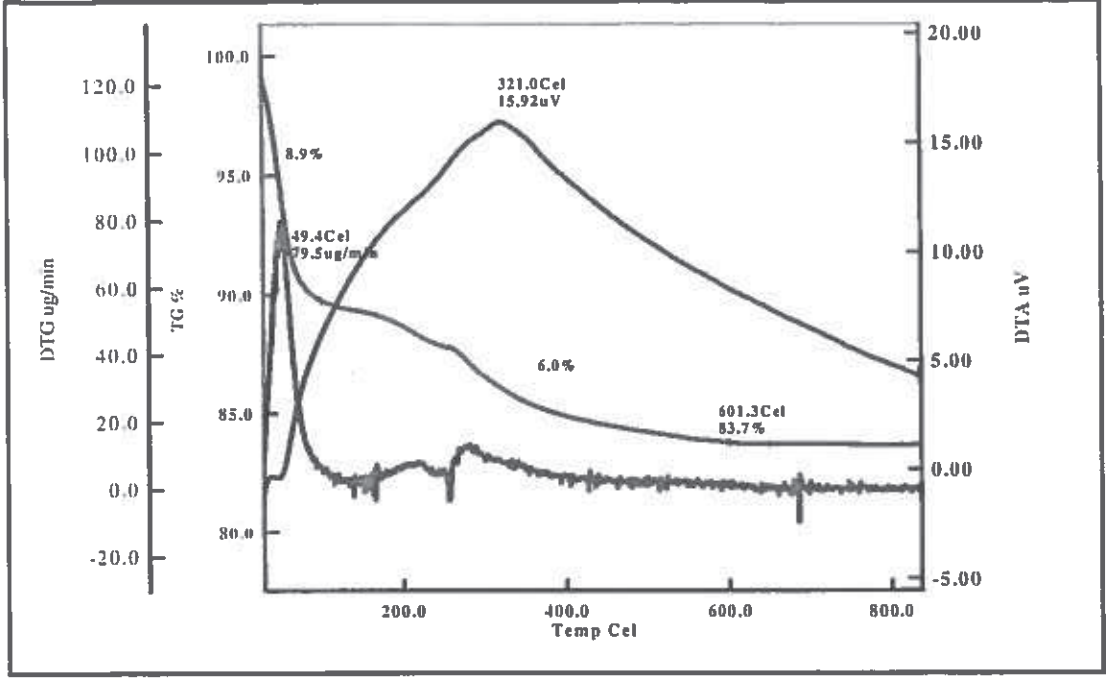
Şekil 4.3.5.a Yalın SBA-15 materyalinin TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.a'da sentezlenen yalın SBA-15'in termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Yalın SBA-15'in TGA grafiğinde 30-100°C'da gerçekleşen % 9'luk ağırlık kaybı SBA-15'deki nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. 100°C'den 800°C'a kadar gözlenen % 0,1'lik ağırlık azalışı tipik mezogözenekli silika yapılarına özgü bir azalıştır. 900°C'a kadar toplam ağırlık kaybı % 9,1'dir. Bu sonuçlara bakıldığında yalın SBA-15'in başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



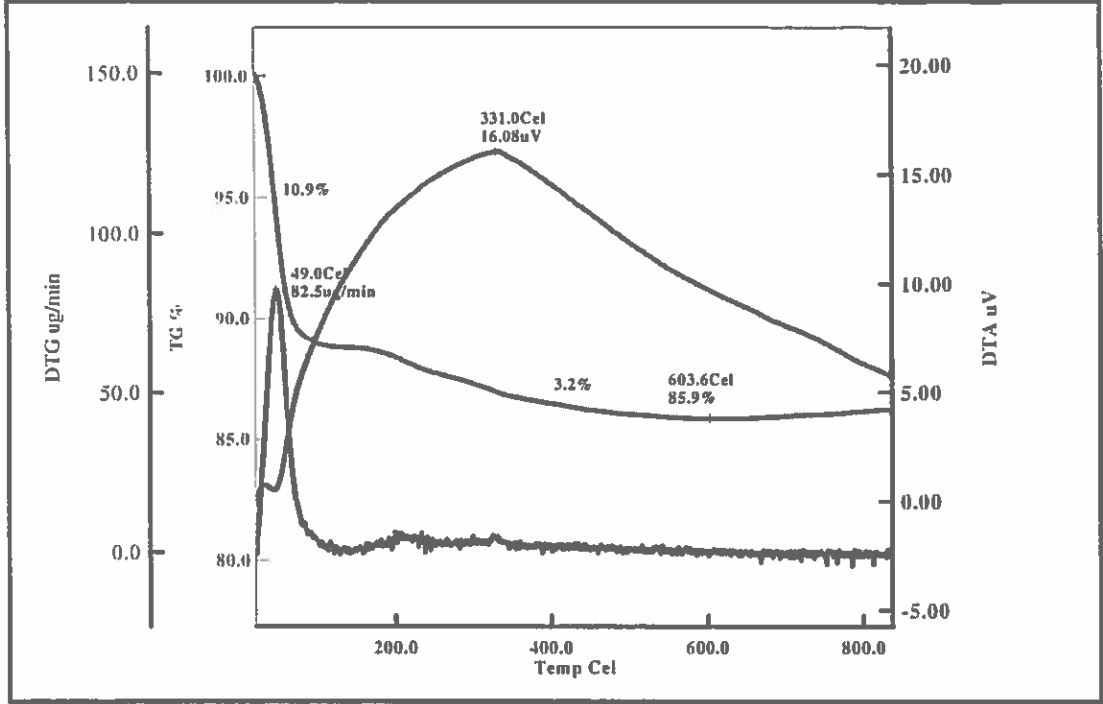
Şekil 4.3.5.b APTES-SBA-15 materyalinin TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.b'de sentezlenen APTES-SBA-15'in termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. APTES-SBA-15'in TGA grafiğinde başlangıç sıcaklığından 100°C'a kadar gerçekleşen % 4,2'lik kütle kaybı SBA-15'deki gözeneklerde kalan çözgen (etanol) ve fiziksel olarak adsorplanan H₂O'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. 100°C'dan 700°C'a kadar gözlenen % 13,8'lik ağırlık azalışı APTES'in SBA-15'den ayrılmasına özgü bir azalıştır. 900°C'a kadar toplam ağırlık kaybı % 18,3'dir. Bu sonuçlara göre yalın SBA-15, APTES ile başarılı bir şekilde modifiye edildiği düşünülmektedir..



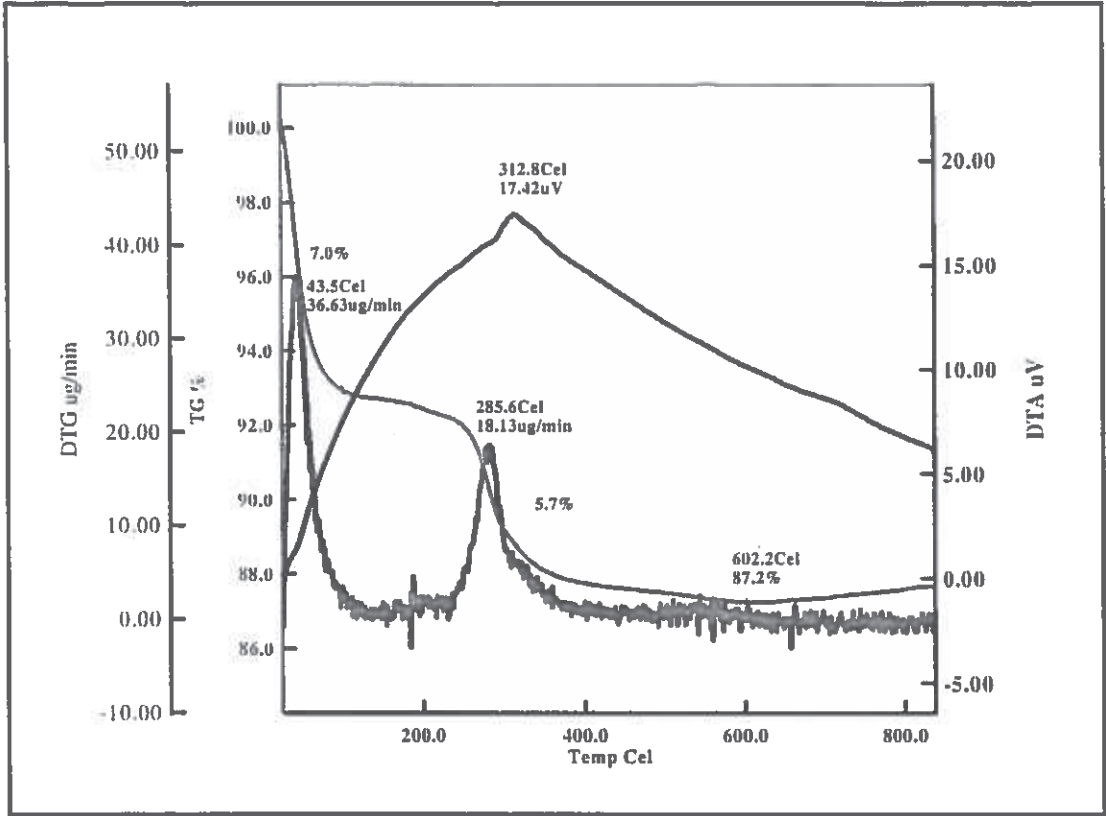
Şekil 4.3.5.c Yalın SBA-15 1 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.c'de yalın SBA-15'e sulu ortamda 1 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Yalın SBA-15'in TGA grafiğinde 30°C'dan 100°C'a kadar gerçekleşen % 9'luk ağırlık kaybı SBA-15'deki nem ve gözeneklerde kalan çözgünden kaynaklandığı söylenmişti. Glyp-IPA adsorlandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 8,9'luk bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. 100°C'dan 700°C'a kadar ağırlık azalışı % 6'dır. Burada, adsorplanan Glyp-IPA'nın SBA-15'den ayrıldığı düşünülmektedir. Toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 16,3'tür ve 700°C'dan sonra ağırlık kaybı gözlenmemektedir. Bu durumda, 1 saatlik sürenin sonunda Glyp-IPA'nın % 7,2 oranında yalın SBA-15'in gözeneklerinde adsorplanmıştır.



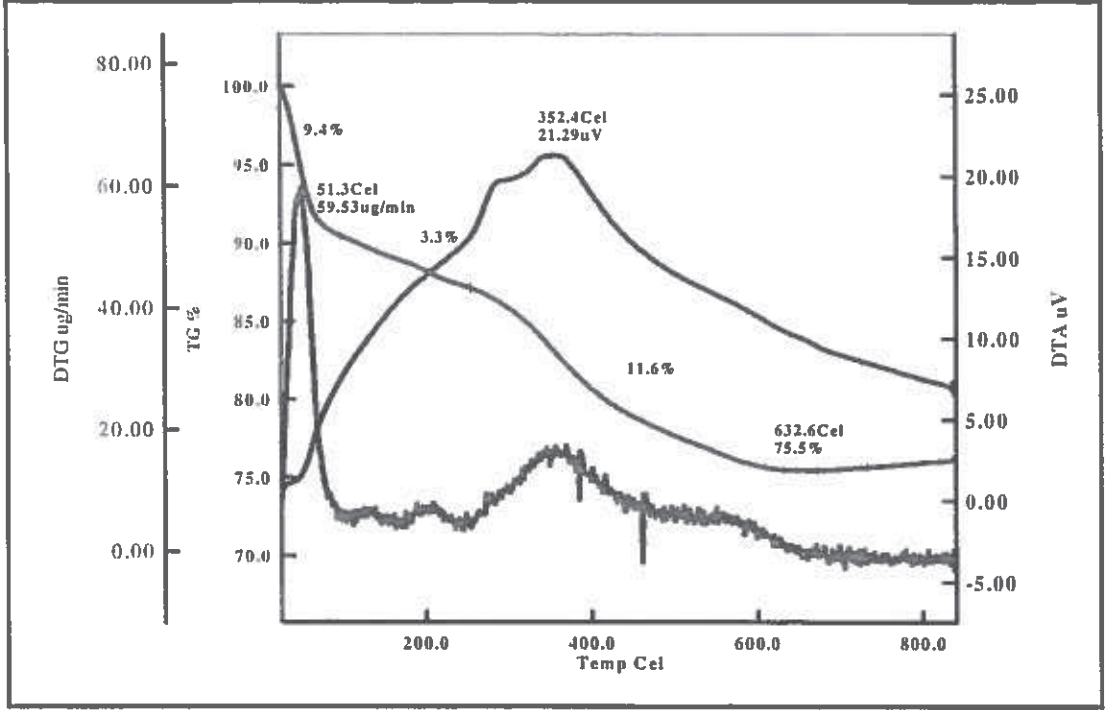
Şekil 4.3.5.d Yalın SBA-15 3 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.d'de yalın SBA-15'e sulu ortamda 3 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. SBA-15 üzerine Glyp-IPA 3 saat süreyle adsorlandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 10,9'luk bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu büyük ağırlık kaybı SBA-15'den ayrılmış ve sadece yüzeye zayıf olarak tutunmuş Glyp-IPA'dan ve fiziksel olarak adsorplanmış H₂O'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim 1 saat süre sonunda adsorplanan Glyp-IPA miktarı % 6 bulunmuştu. 3 saat süreyle Glyp-IPA yüklenmiş yalın SBA-15'de toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 14,1'dir ve yaklaşık 100°C'dan 600 °C'a kadar ağırlık kaybı % 3,2'dir. 3 saatlik sürenin sonunda Glyp-IPA'nın yalın SBA-15'e % 5,0 oranında adsorlandığı anlaşılmaktadır. Bu durumda, 3 saatlik sürenin sonunda Glyp-IPA'nın yalın SBA-15'in gözeneklerinden desorpsiyonuna uğradığı anlaşılmaktadır.



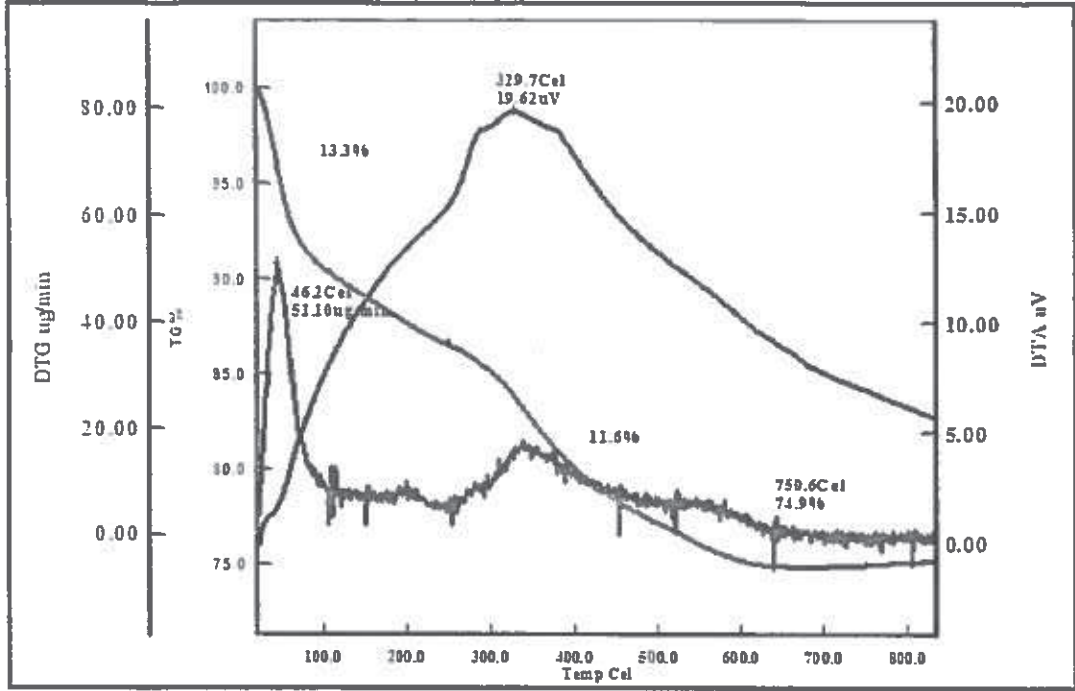
Şekil 4.3.5.e Yalın SBA-15 6 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.e'de yalın SBA-15'e sulu ortamda 6 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. SBA-15 üzerine Glyph-IPA 6 saat süreyle adsorplandıktan sonra TGA'da 30°C'dan 100°C'a kadar % 7,0'lik bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu büyük ağırlık kaybı SBA-15'den ayrılmış ve sadece yüzeye zayıf olarak tutunmuş Glyph-IPA'dan ve yapıdaki nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. 6 saat süreyle Glyph-IPA yüklenmiş yalın SBA-15'de toplam ağırlık kaybı yaklaşık % 22,8'dir ve yaklaşık 300°C'dan sonra ağırlık kaybı % 5,7'dir. Glyph-IPA'nın 6 saat süreyle yalın SBA-15'e adsorblanan miktarı % 3,7 olarak bulunmuştur. Bu durumda, 6 saatlik sürenin sonunda Glyph-IPA'nın yalın SBA-15'in gözeneklerinden büyük oranda desorpsiyona uğradığı anlaşılmaktadır.



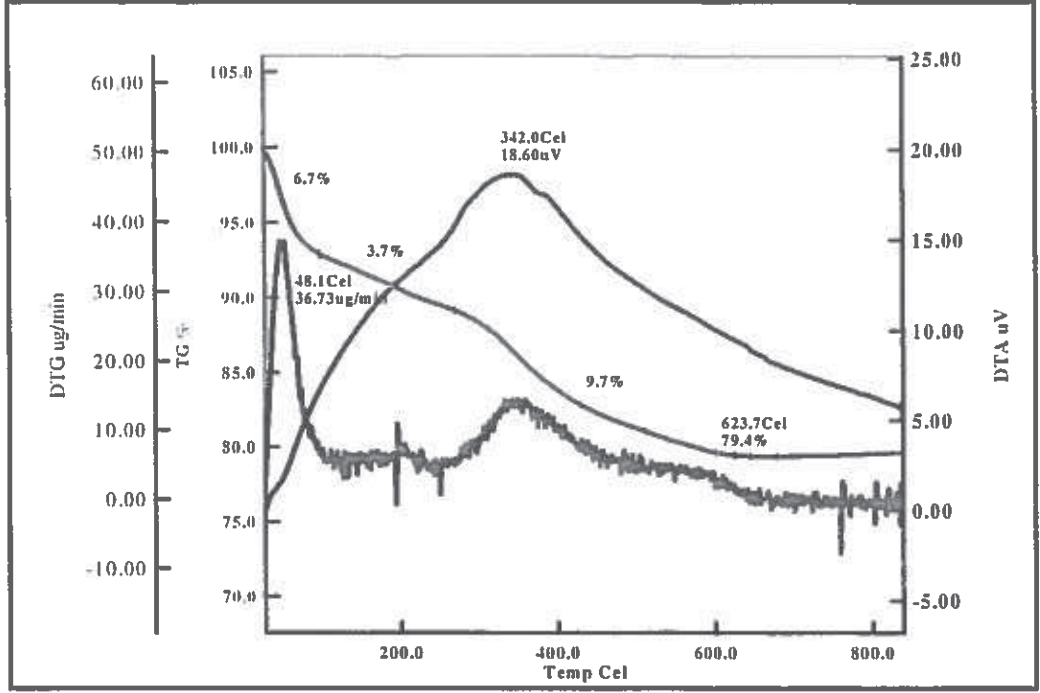
Şekil 4.3.5.f APTES-SBA-15 1 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.f'de APTES-SBA-15'e sulu ortamda 1 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıçtan 100°C'a kadar gerçekleşen % 9,4'lük kütle kaybı APTES-SBA-15'deki gözeneklerde kalan çözgen (etanol) ve fiziksel olarak adsorplanan H₂O'dan kaynaklanmaktadır. Basamaklı bir şekilde 100°C'dan yaklaşık 300°C'a kadar % 3,3'lük ve 300°C'dan yaklaşık 650°C'a kadar olan %11,6'lık ağırlık kayıpları sırasıyla gözeneklerde adsorplanan Glifosat IPA ve APTES'in ayrıldığı göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 24,5'dir. Glyp-IPA'nın, 1 saatlik süre sonunda APTES-SBA-15'e % 6,2 oranında adsorplandığı düşünülmektedir. Yalnız SBA-15'de adsorplanma miktarı % 7,2 bulunmuştu. 1 saatlik sürede Glyp-IPA adsorpsiyonunun APTES-SBA-15'e daha az olmasının nedeni APTES moleküllerinin SBA-15'in gözeneklerini doldurarak yüzey alanını küçültmesi ve Glyp-IPA'nın gözeneklere yeterince girememesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3.5.g APTES-SBA-15 3 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.g'de APTES-SBA-15'e sulu ortamda 3 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıçtan 100°C'a kadar gerçekleşen % 9,1'lik kütle kaybı APTES-SBA-15'deki gözeneklerde kalan çözen (etanol) ve fiziksel olarak adsorplanan H₂O'dan kaynaklanmaktadır. Basamaklı bir şekilde 100°C'dan yaklaşık 300°C'a kadar % 3,8'lik ve 300°C'dan yaklaşık 650°C'a kadar olan % 11,9'lük ağırlık kayıpları sırasıyla gözeneklerde adsorplanan Glifosat IPA ve APTES'in ayrıldığını göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 25,1'dir. Glyp-IPA'nın, 1saatlik süre sonunda APTES-SBA-15'e % 6,2 oranında adsorplandığı bulunmuştu. 3 saatlik sürenin sonunda Glyp IPA'nın APTES-SBA-15'e adsorpsiyonu % 6,8'dir



Şekil 4.3.5.h APTES-SBA-15 6 saat Glifosat IPA adsorpsiyon TG-DTA grafiği

Şekil 4.3.5.h'de APTES-SBA-15'e sulu ortamda 6 saat süreyle Glifosat IPA'nın adsorpsiyonu sonucu elde edilen katının termal gravimetrik analiz grafiği görülmektedir. Başlangıçtan 100°C'a kadar gerçekleşen % 6,7'lik kütle kaybı APTES-SBA-15'deki gözeneklerde kalan çözgen (etanol) ve fiziksel olarak adsorplanan H₂O'dan kaynaklanmaktadır. Basamaklı bir şekilde 100°C'dan yaklaşık 300°C'a kadar % 3,7'lik ve 300°C'dan yaklaşık 650°C'a kadar olan % 9,7'lik ağırlık kayıpları sırasıyla gözeneklerde adsorplanan Glifosat IPA ve APTES'in ayrıldığını göstermektedir. Toplam ağırlık kaybı % 20,6'dır. Glyp-IPA'nın, 6 saatlik süre sonunda APTES-SBA-15'e % 2,3 oranında adsorplandığı görülmektedir

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, dünya genelinde tarım alanlarında, tren ray sistemlerinin bulunduğu güzergahlarda, açık alan depolama ve otopark sahalarında istenmeyen otlarla mücadele etmek amacıyla yaygın olarak kullanılan ve seçici olmayan bir herbisit olan Glifosat IPA (glifosat izopropilamin) tuzunun sulu ortamdan mezogözenekli silika nano partiküllerle (MSNP) kimyasal adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla önce sol-jel yöntemi ile mezogözenekli silika nanopartiküllerden MCM-41 ve SBA-15 sentezlenmiş, sentezlenen mezogözenekli silika materyallerin gözenek yüzeyleri, organik bir amin olan APTES (3-aminopropil trietoksisilan) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli silika nanomateryallerin yapıları aydınlatıldıktan sonra Glifosat IPA'nın yalın ve modifiye edilmiş MCM-41 ve SBA-15 üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Glyp-IPA'nın MCM-41 ve SBA-15'in gözenek yüzeylerinde adsorpsiyonu 40°C'da çalışılmıştır. Bu optimum sıcaklık ön denemelerle belirlenmiştir. Glyp-IPA'nın 480 g/L'lik orijinal sulu çözeltisi 0,2 g/4,2 mL Glyp-IPA içerecek şekilde saf su ile seyreltilmiştir. Bu seyreltik çözelti sırasıyla yalın MCM-41, APTES-MCM-41, yalın SBA-15 ve APTES-SBA-15'le 40°C'da sabit hızla karıştırılmış ve adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. En iyi Glyp-IPA adsorpsiyonu yalın MCM-41'e 1 saat süreyle karıştırma sonucunda elde edilmiştir. 3 ve 6 saatlik adsorpsiyon çalışmalarında, adsorplanan Glyp-IPA'nın MCM-41'in gözeneklerinden desorpsiyona uğradığı gözlemlenmiştir. Yalın SBA-15'in gözenek boyutunun (5,07626 nm) MCM-41'den (2,500 nm) büyük olmasına rağmen daha iyi bir adsorpsiyon gerçekleştirmediği belirlenmiştir. Bunun nedeni Glyp-IPA'nın nispeten küçük bir molekül olması ve gözenek hacmi büyük olan SBA-15'in gözenek yüzeylerinde güçlü bir tutunma yapmamasıdır. İyi bir adsorpsiyon için, adsorblayan maddenin gözenek boyutu ile adsorlanan molekülün büyüklüğü bir birine yakın olmalıdır. Büyük gözenek hacmi küçük moleküller için başarılı bir adsorpsiyon göstermez. Yalın SBA-15 üzerine Glyp- IPA'nın 1saat, 3 saat ve 6 saat süreyle adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda en iyi adsorpsiyonun 1 saatlik sürenin sonunda olduğu, 3 ve 6 saat sonunda Glyp-IPA'nın desorpsiyona uğradığı anlaşılmıştır.

Herbisit (ot öldürücü) olarak kullanılan glifosat ve türevlerinin genotoksik özellikleri, toprakta ve su kaynaklarında çözünerek birikmesi, buradan içme sularına ve gıdalara karışması ile ilgili bilimsel çalışmalar mevcuttur. Şimdiye kadar kullanılan ve çevreyi kirleten glifosat ve türevlerinin toprak ve su kaynaklarından uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bununla ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Bu tez çalışmasında, sulu ortamlardan (yüzey suları, yer altı suları, içme suyu kaynakları ve atık sulardan) glifosat türü herbisitlerin mezogözenekli silika nanomateryallerle (MSN'lerle) adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir.

Sonuç olarak, glifosat IPA'nın mezogözenekli nano partiküllerden MCM-41 ile sulu ortamlardan adsorpsiyon yoluyla kısa bir sürede (1 saat) uzaklaştırılabileceği bulunmuştur. MCM-41 ve SBA-15'in sulu ortamlardan ağır metallerin ve çözünmüş diğer organik maddelerin uzaklaştırılması üzerine bilimsel çalışmalar da vardır. Sulu matrix ortamlardaki kirleticilerin MCM-41'in seçici adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmaları çalışılabilir ve uygulama alanı bulacak konular arasındadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Akgün C. İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Araştırma Servisi, Tarım İlaçları Sektör Araştırması, <http://www.ito.org.tr/itoyayin/0003161.pdf> (2001).
- [2] Eryüce K.B., İzmir Ticaret Odası Yayınları, Ar&Ge Bülten 2006 Kasım-Sektörelhttp://www.izto.org.tr/portals/0/iztogenel/dokumanlar/tarim_ilaci_nedir_b_eryuce_26.04.2012%2022-03-49.pdf
- [3] Can A., Sülfonil ve Fenil Üre Grubu Herbisidlerin Toksisitesinin Kantitatif Yapı-Toksisite İlişkileri Hesaplamaları İle Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s. 1-10, Ankara (2010).
- [4] Miller G.T. Sustaining the Earth, 6th edition. California: Thompson Learning, Inc. Pacific Grove, 9: 211-216 (2004).
- [5] Journal of Pesticide Reform/Fall, Vol.18, No.3, Updated 10/00 <http://www.wolf.sk/dok/pesticidy/glyphosate.pdf> (1998).
- [6] G. L. Poletta , A. Larriera, P. Siroski1, E. Kleinsorge, M. D. Mudry, Integral Approach Of Glyphosate-Induced Alterations In A South American Carman Species, *Nova Science Publishers, Inc.*, ISBN: 978-1-61209-301-7, s.s. 189-210 (2011)
- [7] Seiler J.P., The genetic toxicology of phenoxy acids other than 2,4,5-T, *Mutat. Res*, 55: 197- 226 (1978).
- [8] Özdaş E., Ateş U., Uyanık Y., Baka M., Yavaşoğlu A., Biçer S., Ergen G., Bir Herbisit Olan 2,4-D (Di KlorofenoksiAsetik Asit)' in Sıçanlarda Testis Dokusu Üzerine Etkisi, *Ege Tıp Dergisi* 45(3) : 169 - 174 (2006)
- [9] Vural, N.. Toksikoloji. Ankara: Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:73 (2005).
- [10] MacBean C, ed; e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK: British Crop Protection Council. Glifosat (1071-83-6) (2008-2010)

- [11] Tomlin CDS, ed. Glyphosate (1071-83-6). In: The e-Pesticide Manual, 13th Edition Version 3.2 (2005-06). Surrey UK, British Crop Protection Council.
- [12] Lewis, R.J. Sr. (ed) Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 11th Edition. Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ., 2947 (2004)
- [13] MacBean C, ed; e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK: British Crop Protection Council. Glyphosate isopropylammonium (38641-94-0) (2008-2010)
- [14] <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20441>
- [15] Fiorilli S., Rivoira L., Calì G., Appendini M., Bruzzoniti M. C., Coisson M., Onida B., Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glifosat from water, *Applied Surface Science*, vol. 411, 457-65 (2017)
- [16] Sen, K. , Mondal, NK. , Chattoraj, S., Datta, JK., Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of Glyphosate on forest soil using the response surface methodology, *Environmental Earth Science*, 76(1), 22, 1-15 (2017)
- [17] I. Herath, P. Kumarathilaka, M. I. Al-Wabel, A. Abduljabbar, M.Ahmad, A.R.A.Usman, M. Vithanage, Mechanistic modeling of Glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar, *Microporous and Mesoporous Materials*, May 2016, Vol 225, 280-288
- [18] P. Kamarathilaka, I. Herath, M. Ahmad, M. Al-Wabel, Y.S. Ok, A. Usman, A. Abduljabbar, M. Vithanage, Equilibrium and kinetic mechanism of woody biochar on aqueous Glyphosate remove, *Chemosphere*, 2016, Vol 144, 2516-2521
- [19] R.T.A. Carneiro, T. B. Tageta, R. J. G. Neto, J. R. Oliveira, E. V. R. Campos, M. A. de Moraes, C. M. G. da Silva, M. M. Beppu, L. F. Fraceto (2015), Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes, *Journal of Environmental Management*, Vol 151, 353-360.
- [20] M. Miloyevic-Rakic, A. Jonasevic, J. Krstic, B. N. Vasilijevic, V. Dondur, G. Ciric-Marjanovic, Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for

efficient removal of glifosat from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, November 2013, Vol 180, 141-555

- [21] M. A. Trinelli, M. M. Areco, M. dos S. Afonso Co-biosorption of copper and glifosat by *Ulva lactuca*, *colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 1 May 2013, Vol 105 251-258
- [22] G. M. Lefrancq, E. Maillard, S. Payraudeau, Transport and attenuation of dissolved Glyphosate and AMPA in a stormwater wetland, *Chemosphere*, January 2013, Vol 90(4), pp 1333-1339
- [23] Y.S. Hu, Y.Q. Zhao, B. Sorooshan, Removal of Glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual, *Desalination*, Vol 271(3-3) 159 (2015)
- [24] Beck, J.S.; Calabro, D.C.; McCullen, S.B.; Pelrine, B.P.; Schmitt, K.D.; Vartuli, J.C. Method for Functionalizing Synthetic Mesoporous Crystalline Material. U.S. Patent 2,069,722(1992).
- [25] Chen, J.; Xia, N.; Zhou, T.; Tan, S.; Jiang, F. Mesoporous carbon spheres: Synthesis, characterization and supercapacitance. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 1063–1073 (2009).
- [26] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Letters to Nature*, 359, 710–712 (1992).
- [27] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firoouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. Cooperative formation of inorganic–organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures, *Science*, 261, 1299–1303 (1993).
- [28] Karakassides, M.A.; Bourlinos, A.; Petridis, D.; Coche-Guerente, L.; Labbe, P. Synthesis and characterization of copper containing mesoporous silicas. *Journal of Materials Chemistry*, 10, 403–408 (2000).
- [29] Parida, K.M.; Dash, S.S. Manganese containing MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306, 54–61 (2009).

- [30] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenkert, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834–10843 (1992).
- [31] Yang, X.Y.; Zhang, S.B.; Qiu, Z.M.; Tian, G.; Feng, Y.F.; Xiao, F.S. Stable ordered mesoporous silica materials templated by high-temperature stable surfactant micelle in alkaline media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 4696–4700 (2004).
- [32] Jiang, T.; Shen, W.; Tang, Y.; Zhao, Q.; Li, M.; Yin, H. Stability and characterization of mesoporous molecular sieve using natural clay as a raw material obtained by microwave irradiation. *Applied Surface Science*, 254, 4797–4805 (2008).
- [33] Allothman, Z.A.; Apblett, A.W. Metal ion adsorption using polyamine-functionalized mesoporous materials prepared from bromopropyl-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 581–590 (2010).
- [34] Song, K.; Guan, J.; Wang, Z.; Xu, C.; Kan, Q. Post-treatment of mesoporous material with high temperature for synthesis super-microporous materials with enhanced hydrothermal stability. *Applied Surface Science*, 255, 5843–5846 (2009).
- [35] Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Degnan, T.F. Mesoporous materials (M41S): From discovery to application. In *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, New York, NY, USA,; 1797–1811 (2008).
- [36] Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W. Effects of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials*, 6, 2317–2326 (1994).
- [37] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly

- ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of American Chemistry Society*, 120, 6024–6036 (1998).
- [38] Zhao, D.J.; Sun, Q.L.; Stucky, G.D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12, 275–279 (2000).
- [39] Colilla, M.; Balas, F.; Manzano, M.; Vallet-Regí, M. Novel method to enlarge the surface area of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 19, 3099–3101 (2007).
- [40] Puputti, J.; Jin, H.; Rosenholm, J.; Jiang, H.; Lindén, M. The use of an impure inorganic precursor for the synthesis of highly siliceous mesoporous materials under acidic conditions. *Microporous Mesoporous Materials*, 126, 272–275 (2009).
- [41] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603–619 (1985).
- [42] Broekhoff, J.C.P. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3, 663–684 (1979).
- [43] Shields, J.E.; Lowell, S.; Thomas, M.A.; Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density; *Kluwer Academic Publisher*: Boston, MA, USA, 43–45 (2004).
- [44] Zhao, X.S.; Lu, G.Q.; Millar, G.J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 2075–2090 (1996).
- [45] AlOthman Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5, 2874-2902 (2012)
- [46] Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Baltork, I.M.; Ghani, K. Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N–S chelating Schiff base ligand. *Catalysis Communications*, 10, 853–858 (2009).

- [47] AlOthman, Z.A.; Apblett, A.W. Synthesis and characterization of a hexagonal mesoporous silica with enhanced thermal and hydrothermal stabilities. *Applied Surface Science*, 256, 3573–3580 (2010).
- [48] Ciesla, U.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131–149 (1999).
- [49] Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 56–77 (1999).
- [50] di Renzo, F.; Cambon, H.; Dutarte, R. A 28-year-old Synthesis of Micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials*, 10, 283–286 (1997).
- [51] Davis, M.E.; Lobo, R.F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4, 756–768 (1992).
- [52] Flaigen, E.M.; Patton, R.L.; Wison, S.T. Structural, synthetic and physicochemical concepts in aluminophosphate-based molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37, 13–27 (1988).
- [53] Lok, B.M.; Cannon, T.R.; Messina, C.A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, 3, 282–291 (1983).
- [54] Chen, C.Y.; Burkett, S.L.; Li, H.X.; Davis, M.E. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*, 2, 27–34 (1993).
- [55] Steel, A.; Carr, S.W.; Anderson, M.W. ¹⁴N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 13, 1571–1572 (1994).
- [56] Lawrence, M.J. Surfactant systems: Their use in drug delivery. *Chemical Society Reviews*, 23, 417–424 (1994).
- [57] Fromherz, P. Micelle structure: A surfactant-block model. *Chemical Physics Letters*, 77, 460–466 (1981).
- [58] Alsyouri, H.M.; Lin, Y.S. Effects of synthesis conditions on macroscopic and microscopic properties of ordered mesoporous silica fibers. *Chemistry of Materials*, 15, 2033–2039 (2003).

- [59] Yoldas, B.E. Modification of polymer-gel structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63, 145–154 (1984).
- [60] Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267, 865–867 (1995).
- [61] Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269, 1242–1244 (1995).
- [62] McCusker, L.B.; Baerlocher, E.J.; Bulow, M. The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI 5. *Zeolites*, 11, 308–313 (1991).
- [63] Ng, L.V.; Thompson, P.; Sanchez, J.; Macosko, C.W.; McCormick, A.V. Formation of cage-like intermediates from nonrandom cyclization during acid-catalyzed sol-gel polymerization of tetraethyl orthosilicate. *Macromolecules*, 28, 6471–6476 (1995).
- [64] Wen, J.; Wilkes, G.L. Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, 8, 1667–1681 (1996).
- [65] SCHUBERT, U. and HÜSING, N.. Synthesis of Inorganic Material. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA (2005).
- [66] Lee, C.H.; Lin, T.S.; Mou, C.Y. Mesoporous materials for encapsulating enzymes. *Nanotoday*, 4, 165–179 (2009).
- [67] Brinker, C., Scherer, G. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press, Inc.: New York, NY, USA, 1990. *Sol-Gel Science*, 5 2900 (2012)
- [68] Soler-Illia, G.J.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102, 4093–4138 (2002).
- [69] Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90, 33–72 (1990).

- [70] Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63, 1–11 (1984).
- [71] Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II Adsorpsiyon <http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/Adsorpsiyon.pdf>
- [72] Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I [http://muhendislik.sdu.edu.tr/assets/uploads/sites/148/files/cozeltide-adsorpsiyon 12022015.pdf](http://muhendislik.sdu.edu.tr/assets/uploads/sites/148/files/cozeltide-adsorpsiyon%2022015.pdf)
- [73] ATKINS P., 2001, *Fizikokimya ATKINS*, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [74] https://www.researchgate.net/figure/258512796_fig1_Fig-1-Synthesis-scheme-for-MCM-41-materials-32
- [75] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra11224e/unauth#!divAbstract>
- [76] <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/42565>
- [77] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c4ra11224e/unauth#!divAbstract>
- [78] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876213004632>
- [79] Uysal B., Oksal B. S., New heterogeneous B(OEt)₃-MCM-41 catalyst for preparation of α,β -unsaturated alcohols, *Research on Chemical Intermediates*, 41, 6, 3893-3911 (2015).

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Yunus ŞENTÜRK 1990 yılında Şebinkarahisar'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Şebinkarahisar'da tamamladı. 2008 yılında Şebinkarahisar (YDA) Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında Giresun Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.