



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

**KLOROFENOLİK BİLEŞİKLERİN
 β -SİKLODEKSTRİN BAZLI ADSORBENTLERE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Mustafa DEMİRALP
(20179224002)**

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

**SİVAS
AĞUSTOS 2023**

Mustafa DEMİRALP'in hazırladığı ve “**KLOROFENOLİK BİLEŞİKLERİN β -SİKLODEKSTRİN BAZLI ADSORBENTLERE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Uğur SALGIN Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Sema SALGIN Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Nagihan SOYER Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Onur DÖKER Mersin Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Memduha ERGÜT Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

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

Prof. Dr. Nevcihan GÜRSOY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Mustafa DEMİRALP, 2023

ETİK

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

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

31.08.2023

Mustafa DEMİRALP

ÖZET

KLOROFENOLİK BİLEŞİKLERİN β-SİKLODEKSTRİN BAZLI ADSORBENTLERE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Mustafa DEMİRALP

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2023, 135 + xix sayfa

Endüstriyel prosesler ve tarımsal etkinlikler sonucu oluşan atık sularda bulunabilen ve su kaynaklarına sızabilen klorofenoller (CP'ler), olumsuz çevresel etkilerinin yanı sıra insan sağlığı üzerinde potansiyel tehlike barındıran kimyasal bileşiklerdir. Sahip oldukları biyobirikim ve toksisiteleri nedeniyle su kalitesini de düşürebilen CP'lerin olumsuz etkilerini önlemek veya azaltmak için su ortamlarından giderimleri oldukça önemlidir. Bu amaca yönelik olarak kullanılan en yaygın ve etkili yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi yer almaktadır. CP'ler gibi birçok organik kirleticinin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde, kimyasal özellikleri ve yüzey yapıları birbirinden farklı olan birçok adsorbent malzeme kullanılmaktadır. Bunlar arasında siklodekstrinler (CD'ler), adsorpsiyona uygun yapılarıyla ideal adsorbent yapılar olarak göze çarpmaktadır. CD'ler, glikopiranoz monomerlerinden oluşan ve hidrofobik kavite ile hidrofilik dış yüzeye sahip olan halka şeklindeki oligosakkaritlerdir. Bu özel yapıları nedeniyle çevresel ve endüstriyel birçok uygulamada kullanılabilen CD'ler ile manyetik nanopartiküllerin entegrasyonu sonucunda oluşturulan manyetik CD kompleksleri, özellikle adsorpsiyon temelli uygulamalar için etkin adsorbent malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır. Manyetik CD'lerin manyetik özellikleri sayesinde geri kazanımlarının kolay olması, uygun rejenerasyon teknikleri uygulandığında yeniden kullanımlarına olanak tanımaktadır. Rejenerasyon teknikleri arasında çevre dostu özellikleriyle ön plana çıkan süperkritik CO₂ (scCO₂) tekniği, CD bazlı adsorbentlerin rejenerasyonuna uygun bir tekniktir.

Tüm bu özellikleri nedeniyle son yıllarda farmasötik, gıda, biyoteknoloji gibi birçok alanda araştırmacıların dikkatini çeken manyetik CD'ler, adsorpsiyon kapasiteleri, fonksiyonelleştirilebilir yapıları ve rejenere edilebilir özellikleriyle adsorpsiyon yönteminde verimli ve etkin kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Bu doktora tez çalışması, adsorpsiyon ve rejenerasyon süreçleri olmak üzere iki aşamada yürütülmüştür. Çalışmada organik kirletici olarak; 4-klorofenol (4-CP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) kullanılmıştır. Sentetik suda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, laboratuvar ortamında sentezlenen manyetik olmayan β -siklodekstrin (β -CD) ve manyetik β -siklodekstrin (M- β CD) adsorbentleri ile laboratuvar ölçekli kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında; adsorbent miktarı, başlangıç kirletici derişimi, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve karıştırma hızı adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon verimi ve kapasitesi üzerine etkilerini incelemek amacıyla 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin β -CD adsorbentine adsorpsiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda; $m=0.4$ g, $C_0=100$ ppm, $pH=\text{doğal}$ (4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için sırasıyla 7.1, 7.1 ve 5.8), $T=25^\circ\text{C}$ ve $N=200$ rpm CP bileşikleri için optimum adsorpsiyon koşulları olarak belirlenmiştir. CP'lerin adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek ve adsorbatın aktif bölgelerdeki karakterizasyonunu sağlamak amacıyla adsorpsiyon prosesinin kinetik çalışması yapılmıştır. Pseudo birinci dereceden (PFO) ve Pseudo ikinci dereceden (PSO) kinetik modelleri ile gerçekleştirilen çalışma sonuçları, adsorpsiyon prosesine en uyumlu kinetik modelin PSO kinetik modeli olduğunu göstermiştir. Adsorbe edilen adsorbat ile sulu fazdaki adsorbat arasındaki denge ilişkisini incelemek amacıyla, denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uyumluluğu değerlendirilmiş ve bunun sonucunda; 4-CP ve 2,4-DCP'nin Langmuir izoterm modeline 2,4,6-TCP'nin ise Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin sistem özellikleri, Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) termodinamik parametreleriyle değerlendirilmiştir. ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 için negatif değerler elde edilmiş olup, bu değerler sırasıyla adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini, ekzotermik olarak yürüdüğünü ve sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermektedir.

Manyetik özelliğın adsorpsiyon performansına etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları altında β -CD ve M- β CD adsorbentleri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. β -CD adsorbenti ile karşılaştırıldığında M- β CD adsorbenti ile adsorpsiyon dengesine daha uzun sürede ulaşılırken, denge verileri dikkate alındığında adsorpsiyon verimi ve kapasite değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşaması; adsorpsiyon prosesleri sonucu organik kirletici CP'ler ile yüklenen β -CD ve M- β CD adsorbentlerin scCO₂ ve scCO₂ + %10 (v/v) etanol ile yürütölen rejenerasyon proseslerini kapsamaktadır. CP'lerin adsorbentlerden desorpsiyonunu içeren rejenerasyon proseslerinde, her iki durum için % desorpsiyon verimleri hesaplanmış ve yardımcı çözücü etanolün desorpsiyon verimine etkisi değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; CP'lerin % desorpsiyon verimleri, scCO₂'deki çözünlörlüklerine uyumlu bir şekilde, 2,4-DCP>4-CP>2,4,6-TCP olarak bulunmuş ve yardımcı çözücü etanolün her bir CP türünün desorpsiyon verimlerini artırdığı belirlenmiştir.

Organik kirletici CP'lerin sulu ortamdaki derişim değerleri, UV-vis spektrofotometre ile absorbans ölçümleri sonucu hesaplanmıştır. Gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon işlemleri sürecinde kullanılan β -CD ve M- β CD adsorbentlerin ve M- β CD adsorbent yapısında bulunan MIONP'ların yapısal özellikleri ile fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerindeki değişimler; FTIR, SEM ve EDX, VSM, XRD ve BET analizleriyle karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Klorofenolik bileşikler, β -siklodekstrin, Manyetik nanopartiköl, Adsorpsiyon, Süperkritik CO₂ rejenerasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF CHLOROPHENOLIC COMPOUNDS BY β -CYCLODEXTRIN BASED ADSORBENTS

Mustafa DEMIRALP

PhD Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ugur SALGIN

2023, 135 + xix pages

Chlorophenols (CPs), which can be found in wastewater from industrial processes and agricultural activities, and can leak into water resources, are chemical compounds that pose a potential danger to human health as well as have negative environmental effects. It is very important to remove CPs from aquatic environments in order to prevent or reduce the negative impact of CPs, which leads to a decrease in water quality due to their bioaccumulation and toxicity. The adsorption method is among the most common and effective methods used for this purpose. Many adsorbent materials with different chemical properties and surface structures are used for removing many organic pollutants such as CPs by the adsorption method. Among these, cyclodextrins (CDs) stand out as ideal adsorbent structures with their structures suitable for adsorption. CDs are ring-shaped oligosaccharides consisting of glucopyranose monomers, which have a hydrophobic cavity and a hydrophilic outer surface. Magnetic CD complexes, formed as a result of the integration of CDs with magnetic nanoparticles, which can be used in many environmental and industrial applications due to their special structure, stand out as effective adsorbent materials, especially for adsorption-based applications. Magnetic CDs are easy to recover thanks to their magnetic properties, allowing them to be reusable when appropriate regeneration techniques are applied. Supercritical CO₂ (scCO₂) technique, which stands out among regeneration techniques with its environmentally friendly properties, is a technique suitable for the regeneration of CD-based adsorbents. Magnetic CDs, which have attracted the attention of researchers in many fields such as pharmaceuticals, food and biotechnology, have the potential to be used efficiently and effectively in the adsorption method with their adsorption capacities, functionalizable structures and regenerable properties.

This PhD research was carried out in two stages: adsorption and regeneration processes. 4-chlorophenol (4-CP), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6 TCP) were used as organic pollutants in this research. Adsorption experiments in synthetic water were carried out in a laboratory-scale batch system with non-magnetic β -cyclodextrin (β -CD) and magnetic β -cyclodextrin (M- β CD) adsorbents synthesized in the laboratory environment.

In order to examine the effects of adsorbent amount, initial pollutant concentration, initial pH, temperature and stirring speed adsorption parameters on adsorption efficiency and capacity experiments, the adsorption of 4-CP, 2,4-DCP and 2,4,6-TCP onto β -CD adsorbent were carried out in the first stage of the study. As a result of the experiments; $m=0.4$ g, $C_0=100$ ppm, $pH=\text{natural}$ (7.1, 7.1 and 5.8 for 4-CP, 2,4-DCP and 2,4,6-TCP respectively), $T=25^\circ\text{C}$ and $N=200$ rpm were determined as the optimum adsorption conditions for CP compounds. In order to evaluate the adsorption mechanism of CPs and to provide the characterization of the adsorbate in the active sites, a kinetic study of the adsorption process was carried out. The results of the study performed with Pseudo first order (PFO) and Pseudo second order (PSO) kinetic models showed that the most compatible kinetic model for the adsorption process is the PSO kinetic model. In order to examine the equilibrium relationship between the adsorbed adsorbate and the adsorbate in the aqueous phase, the compatibility of the equilibrium data with Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms was evaluated and as a result, it was found that 4-CP and 2,4-DCP were compatible with the Langmuir isotherm model, and 2,4,6-TCP was compatible with the Freundlich isotherm model. The system properties of the adsorption process were evaluated with the thermodynamic parameters Gibbs free energy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0), and entropy change (ΔS^0). Negative values were obtained for ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 , indicating that the adsorption process occurs spontaneously, proceeds exothermically and the disorder of the system decreases, respectively.

In order to examine the effect of magnetic properties on adsorption performance, adsorption experiments were carried out using β -CD and M- β CD adsorbents under determined optimum adsorption conditions. Compared to the β -CD adsorbent, adsorption equilibrium with the M- β CD adsorbent was reached in a longer time and it was determined that the adsorption efficiency and capacity values were quite close to each other in the case if the equilibrium data will be taken into account.

The second phase of the study covers the regeneration processes of β -CD and M- β CD adsorbents loaded with organic pollutant CPs as a result of adsorption processes, carried out with scCO_2 and scCO_2 +10% (v/v) ethanol. In regeneration processes, which involve the desorption of CPs from adsorbents, % desorption efficiencies were calculated for both cases and the effect of co-solvent ethanol on the desorption efficiency was evaluated. In conclusion, the % desorption efficiencies of CPs were found to be 2,4-DCP>4-CP>2,4,6-TCP, which is consistent with their solubility in scCO_2 , and it was determined that the co-solvent ethanol increased the desorption efficiencies of each CP type.

The concentration values of organic pollutant CPs in aqueous media were calculated as a result of absorbance measurements with a UV-vis spectrophotometer. Changes in the structural features and physical, chemical and magnetic properties of the β -CD and M- β CD adsorbents used in the adsorption process, as well as the MIONPs in the M- β CD adsorbent structure were characterized by FTIR, SEM and EDX, VSM, XRD and BET analyses.

Key Words: Chlorophenolic compounds, β -Cyclodextrin, Magnetic nanoparticle, Adsorption, Supercritical CO_2 regeneration.

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bilgi ve birikiminden daima yararlandığım, çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, akademik gelişmemde yol gösterici olan ve tez çalışmamı gerçekleştirmeme olanak tanıyan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Uğur SALGIN'a çok teşekkür ederim. Lisansüstü eğitimim boyunca bilgileriyle ışık tutan, bilimsel çalışma disiplini ve titizliğini örnek aldığım, eleştirel bakış açısı ve yönlendirmeleriyle doğru sonuçlara ulaşmamda pay sahibi olan Yüksek Lisans danışmanım ve sevgili hocam Prof. Dr. Sema SALGIN'a çok teşekkür ederim.

Yoğun deneysel çalışmalarım süresince değerli vaktini ayırarak yardıma koşan, pratik fikirlerinden yararlandığım, araştırma grubu üyelerimizden Kimya Yüksek Mühendisi Abdullah ALGHERBAWI'ye ve doktora eğitimim süresince pozitif bakış açısıyla yanımda olan aynı laboratuvar ve çalışma ortamını paylaştığım değerli arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Halil İbrahim ÇETİNTAŞ'a teşekkür ederim.

Sabır ve hoşgörüyle bana katlanan, ihtiyacım olduğu her an yanımda hissettiğim, eksiklerimi tamamlayan sevgili kardeşim Adem DEMİRALP'e teşekkürü borç bilirim. Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, attığım her adım ve aldığım her kararda arkamda duran, beni yetiştiren ve bu günlere ulaşmamı sağlayan çok sevgili ve değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ABSTRACT	ix
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER DİZİNİ	xviii
KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
2.1 Su Kirliliği ve Atık Sular.....	6
2.2 Klorofenoller.....	7
2.2.1 Klorofenollerin özellikleri.....	7
2.2.2 Klorofenollerin kaynakları.....	12
2.2.3 Klorofenollerin kullanım alanları.....	14
2.2.4 Klorofenollerin insan sağlığına ve çevreye etkileri.....	15
2.2.5 Klorofenollerin giderim yöntemleri.....	18
2.3 Siklodekstrinler.....	21
2.3.1 Siklodekstrinlerin yapısı ve özellikleri.....	22
2.3.2 İnklüzyon kompleksi mekanizmaları.....	26
2.3.3 Siklodekstrin kullanım alanları.....	30
2.3.3.1 Çevresel uygulamalar.....	30
2.3.3.2 Farmasötik uygulamalar.....	31
2.3.3.3 Gıda uygulamaları.....	33
2.3.3.4 Kozmetik uygulamaları.....	34
2.3.3.5 Tekstil uygulamaları.....	34
2.4 Siklodekstrin Bazlı Manyetik Adsorbentler.....	35
2.4.1 Manyetik nanopartiküller ve uygulamaları.....	35
2.4.2 Manyetik nanopartikül sentezi.....	38
2.4.3 Manyetik adsorbentlerin sentezi.....	39
2.5 Adsorpsiyon.....	44
2.5.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	47
2.5.1.1 Sıcaklık.....	48
2.5.1.2 Karıştırma hızı.....	48
2.5.1.3 Adsorbent ve adsorbatın fizikokimyasal özellikleri.....	49
2.5.1.4 Çözelti pH'ı.....	50
2.5.1.5 Kalma süresi ve başlangıç kirletici derişimi.....	50
2.5.2 Adsorpsiyon kinetiği.....	51
2.5.3 Adsorpsiyon izotermi.....	53
2.5.3.1 Langmuir izotermi.....	53
2.5.3.2 Freundlich izotermi.....	55
2.5.3.3 Temkin izotermi.....	56
2.5.3.4 Sips izotermi.....	56
2.5.3.5 Dubinin-Radushkevich izotermi.....	58
2.5.3.6 BET izotermi.....	59
2.5.4 Adsorpsiyon termodinamiği.....	60
2.6 Rejenerasyon.....	61

2.6.1	Rejenerasyon yöntemleri	62
2.6.1.1	Desorpsiyon metotları ile rejenerasyon	62
2.6.1.2	Dekompozisyon metotları ile rejenerasyon	64
2.6.1.3	Süperkritik CO ₂ rejenerasyon tekniği.....	65
2.7	Literatür Çalışmaları.....	67
3.	MATERYAL VE METOT	74
3.1	Materyal.....	74
3.2	Manyetik Demir Oksit Nanopartikül Sentezi	74
3.3	Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu.....	75
3.4	β -CD Bazlı Adsorbent Sentezi	75
3.5	β -CD Bazlı Manyetik Adsorbent Sentezi	76
3.6	Adsorpsiyon Deneyleri	77
3.7	Adsorbentlerin Süperkritik CO ₂ Rejenerasyonu.....	78
3.8	Analitik Yöntemler	79
3.8.1	UV-vis spektrofotometre analizleri	79
3.8.2	FTIR analizleri	80
3.8.3	SEM ve EDX analizleri	80
3.8.4	VSM analizleri	80
3.8.5	XRD analizleri	81
3.8.6	BET analizleri	81
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	82
4.1	Karakterizasyon Değerlendirmeleri.....	82
4.1.1	FTIR analizleri	82
4.1.2	SEM ve EDX analizleri	85
4.1.3	VSM analizleri	88
4.1.4	XRD analizleri	90
4.1.5	BET analizleri	91
4.2	Adsorpsiyon Deneyleri	92
4.2.1	Adsorbent miktarı etkisi	92
4.2.2	Başlangıç kirletici derişimi etkisi	94
4.2.3	Başlangıç pH'ı etkisi.....	97
4.2.4	Sıcaklık etkisi.....	103
4.2.5	Karıştırma hızı etkisi.....	105
4.3	Adsorpsiyon: Kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeleri	107
4.3.1	Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi.....	107
4.3.2	Adsorpsiyon izoterm modellerinin değerlendirilmesi	110
4.3.3	Adsorpsiyon termodinamiğinin değerlendirilmesi	113
4.4	Adsorbentlerin adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması.....	114
4.5	Rejenerasyon Deneyleri.....	117
4.5.1	Klorofenollerin SCF ile desorpsiyonu	118
5.	SONUÇLAR	122
	KAYNAKLAR	127
	EKLER	135
	EK-1 4-CP için kalibrasyon doğrusu grafiği.....	135
	EK-2 2,4-DCP için kalibrasyon doğrusu grafiği.....	135
	EK-3 2,4,6-TCP için kalibrasyon doğrusu grafiği	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	α , β , γ -CD moleküllerinin kimyasal ve üç boyutlu yapıları.....	22
Şekil 2.2	a) Glikopiranoz monomerinin kimyasal yapısı b) CD molekülünün özel yapısının şematik gösterimi	24
Şekil 2.3	İnklüzyon kompleksi oluşum mekanizması	26
Şekil 2.4	İnklüzyon komplekslerinin temel stokiyometrilere	28
Şekil 2.5	Adsorpsiyon prosesindeki temel terminolojiler	44
Şekil 2.6	Fiziksel adsorpsiyon mekanizması	46
Şekil 2.7	Kimyasal adsorpsiyon mekanizması	46
Şekil 2.8	İyonik adsorpsiyon mekanizması	47
Şekil 2.9	Kütle aktarım aşamaları	52
Şekil 2.10	Langmuir izoterm modelinin ortaya koyduğu adsorpsiyon mekanizmaları	54
Şekil 2.11	Sips izoterm modelinin ortaya koyduğu adsorpsiyon mekanizması.....	58
Şekil 2.12	BET modeli tarafından ortaya çıkarılan adsorpsiyon mekanizması.....	59
Şekil 3.1	MIONP sentez tepkimesi	74
Şekil 3.2	a) MIONP'ların APTES ile yüzey modifikasyonu b) Bir yüzeydeki APTES'in yapısal gösterimi	75
Şekil 3.3	β -CD'nin EPI ile çapraz bağlanma tepkimesi	76
Şekil 3.4	M- β CD adsorbent sentezi	77
Şekil 4.1	FTIR spektrumları: a) Orijinal MIONP b) Modifiye MIONP	82
Şekil 4.2	FTIR spektrumları: a) β -CD adsorbent b) M- β CD adsorbent	83
Şekil 4.3	Adsorpsiyon öncesi ve sonrası karşılaştırmalı FTIR spektrumu	84
Şekil 4.4	SEM görüntüleri a) Orijinal MIONP b) Fonksiyonel MIONP	85
Şekil 4.5	Orijinal MIONP'ların partikül büyüklükleri	85
Şekil 4.6	Orijinal MIONP'ların EDX analizi	86
Şekil 4.7	Fonksiyonel MIONP'ların EDX analizi	87
Şekil 4.8	Adsorbentlerin SEM görüntüleri a) β CD b) M- β CD	87
Şekil 4.9	Manyetik β -CD adsorbentin EDX analizi	88
Şekil 4.10	Karşılaştırmalı manyetik histerezis eğrileri	89
Şekil 4.11	M- β CD adsorbentine ait manyetik histerezis eğrisi	89
Şekil 4.12	Manyetik materyallerin mıknatıslanması	90
Şekil 4.13	Karşılaştırmalı XRD spektrumu	90
Şekil 4.14	β -CD adsorbentinin gözenek boyut dağılımı	91
Şekil 4.15	M- β CD adsorbentinin gözenek boyut dağılımı	92
Şekil 4.16	Adsorpsiyon veriminin adsorbent kütlesi ile değişimi	93
Şekil 4.17	Adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent kütlesi ile değişimi	94
Şekil 4.18	Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (4-CP)	95
Şekil 4.19	Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (2,4-DCP)	95
Şekil 4.20	Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (2,4,6-TCP) ...	96
Şekil 4.21	Başlangıç kirletici derişimlerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	96
Şekil 4.22	Adsorpsiyon veriminin ortam pH'ı ile değişimi	101
Şekil 4.23	Adsorpsiyon kapasitesinin ortam pH'ı ile değişimi	101
Şekil 4.24	Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla değişimi	104
Şekil 4.25	Karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisi	106
Şekil 4.26	Optimum koşullarda lineerleştirilmiş PFO adsorpsiyon kinetik modeli.....	110

Şekil 4.27	Optimum koşullarda lineerleştirilmiş PSO adsorpsiyon kinetik modeli.....	110
Şekil 4.28	Adsorpsiyon izoterm modellerinin uyumluluğu.....	112
Şekil 4.29	Farklı CP derişimleri için ($1/T-\ln(K_d)$) değışimleri.....	114
Şekil 4.30	β -CD için kalma süresi ile adsorpsiyon veriminin değışimi.....	115
Şekil 4.31	β -CD için kalma süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değışimi.....	115
Şekil 4.32	M- β CD için kalma süresi ile adsorpsiyon veriminin değışimi.....	116
Şekil 4.33	M- β CD için kalma süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değışimi.....	116
Şekil 4.34	CO ₂ faz diyagramı.....	118
Şekil 4.35	β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 4-CP'nin SCF ile rejenerasyon sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri.....	119
Şekil 4.36	β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 2,4-DCP'nin SCF ile rejenerasyon sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri.....	120
Şekil 4.37	β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 2,4,6-TCP'nin SCF ile rejenerasyonu sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri.....	121



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	CP'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.2	Doğal CD'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
Çizelge 2.3	Doğal CD'lerin sudaki çözünürlükleri	24
Çizelge 2.4	Doğal CD'lerin logP _{o/w} değerleri ve hidrojen bağı kapasiteleri	25
Çizelge 2.5	Kinetik modeller ve matematiksel denklemleri	53
Çizelge 3.1	Rejenerasyon proses parametreleri	79
Çizelge 4.1	Adsorbentlerin BET analiz sonuçları	91
Çizelge 4.2	4-CP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi	99
Çizelge 4.3	2,4-DCP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi	99
Çizelge 4.4	2,4,6-TCP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi	100
Çizelge 4.5	Adsorpsiyon veriminin farklı karıştırma hızlarında kalma süresine göre değişimi	106
Çizelge 4.6	PFO kinetik model sabitleri	108
Çizelge 4.7	PSO kinetik model sabitleri	109
Çizelge 4.8	İzoterm parametreleri	112
Çizelge 4.9	β-CD adsorbentlerin CP adsorpsiyonu termodinamik verileri	113

SİMGELER DİZİNİ

$\text{\AA}$	Ångström
b_t	Temkin izoterm sabiti
C_{BET}	BET izoterm sabiti
C_e	Denge adsorbat derişimi, kg/m ³
C_s	Adsorbat çözünürlüğü, kg/m ³
$C(t)$	Herhangi bir t anında çözeltideki adsorbat derişimi, kg/m ³
C_0	Başlangıç adsorbat derişimi, kg/m ³
E	Ortalama serbest enerji, kJ/mol
K_a	Ayrışma sabiti
$K_{D\&R}$	Dubinin-Radushkevich sabiti, mol ² /kJ ²
K_d	Denge sabiti
K_f	Freundlich sabiti, m ^{3/n} kg ^{1-1/n} kg ⁻¹
K_L	Adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına oranı
K_{ow}	Dağılım katsayısı
K_S	Sips sabiti, m ^{3n_s} kg ^{-n_s}
k_t	Temkin izoterm sabiti ve denge bağlanma sabiti, m ³ /kg
k_1	Pseude-birinci mertebe kinetik hız sabiti, s ⁻¹
k_2	Pseude ikinci mertebe kinetik hız sabiti, kg kg ⁻¹ s ⁻¹
m	Adsorbent kütlesi, kg
N	Karıştırma hızı, rpm
n	Model mertebesi
n_F	Freundlich izotermi heterojenlik faktörü
n_s	Sips izotermi heterojenlik faktörü
P_k	Kritik basınç, Pa
R	İdeal gaz sabiti, J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_L	Boyutsuz denge parametresi
R^2	Regresyon katsayısı
T	Ortam sıcaklığı, K
T_k	Kritik sıcaklık, K
V	Çözelti hacmi, m ³
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, kg/kg
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, kg/kg
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, kg/kg
$q(t)$	Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, kg/kg
ϵ	Polanyi'nin teorisine dayanan adsorpsiyon potansiyeli, kJ/mol
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi, kJ/mol
ΔH^0	Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔS^0	Entropi değişimi, kJ/mol K

KISALTMALAR DİZİNİ

AOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
APTES	: Aminopropiltrietoksilan
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
ATSDR	: Zehirli Maddeler Ve Hastalık Sicili Ajansı
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BM	: Birleşmiş Milletler Örgütü
CD	: Siklodekstrin
CP	: Klorofenol
DCP	: Diklorofenol
D-R	: Dubinin-Radushkevich
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
EPI	: Epiklorohidrin
FDA	: Gıda Ve İlaç İdaresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
M-βCD	: Manyetik βCD
MCP	: Monoklorofenol
MIONP	: Manyetik Demir Oksit Nanopartikül
MNP	: Manyetik Nanopartikül
MO	: Karışık Mertebeli Model
MP	: Manyetik Partikül
NP	: Nanopartikül
OP	: Organik Kirletici
PCP	: Pentaklorofenol
p-CP	: Para-Klorofenol
PFO	: Pseudo Birinci Dereceden Model
PNO	: Pseudo n. Mertebeden Model
PSO	: Pseudo İkinci Dereceden Model
ScCO₂	: Süperkritik Karbon Dioksit
SCF	: Süper Kritik Akışkan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TCP	: Triklorofenol
TeCP	: Tetraklorofenol
UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-ray Difraktometre
α-CD	: Alfa-siklodekstrin
β-CD	: Beta-siklodekstrin
γ-CD	: Gama-siklodekstrin

1. GİRİŞ

Son yıllarda su kaynaklarının endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin bir sonucu olarak fenollerle kirletilmesi ciddi bir problem haline gelmiştir. Bu nedenle su kalitesinin kontrolü, çevre bilimi ve teknolojisi alanlarında en kritik konular arasındadır. Fenolik bileşikler endüstriyel atıklardan, belediye atık sularından veya pestisit, antiseptik, farmasötik kalıntılarını içeren doğal veya sentetik kimyasallardan çevreye doğrudan veya dolaylı olarak salınabilmektedir. Yakın zamanda hem Asya hem de Avrupa'da yüzey sularında ve yer altı sularında tespit edilen fenolik bileşikler, özellikle klorofenol (CP)'ler, sulu ortamdaki tehlikeli maddeler listesine alınmıştır (Li vd., 2009; Pan vd., 2010). Birçok ülkede birincil kalıcı organik kirletici maddeler olarak listelenen CP'ler plastik, boya, kağıt, pestisit, ilaç ve farmasötik ürünlerin üretildiği çeşitli endüstriyel prosesler sonucu oluşan atık sularda çokça bulunmaktadır. CP ile kirlenmiş atık suyun, uygun arıtım sağlanmadan su ortamına aktarılması, su kalitesi üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır. CP'ler biyobozunmaya karşı dirençleri, yüksek toksisite ve stabiliteleri ve kanserojenik özellikleri nedeniyle öncelikli ve tehlikeli kirleticiler olarak göze çarpmaktadır. Bu nedenle, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından su ortamındaki toksik kirleticiler sınıfına eklenmiştir (Pan vd., 2010; Zhou vd., 2014; Zhou vd., 2019). Bu kapsamda kompleks matriksli çevre sularından hedef CP'lerin seçici olarak tanınması ve uzaklaştırılması gerekmektedir (Li vd., 2009; Pan vd., 2010).

CP'lerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için fiziksel, biyolojik ve kimyasal muameleleri içeren çeşitli yöntemler önerilmiştir (Zhou vd., 2014). Ozonlama, fotoliz ve fotokatalitik ayrışma, biyobozunma bu yöntemlerden bazılarıdır. Uyarılmış mikroorganizmalar varlığında biyolojik bozunma, oldukça hızlı ve etkin bir fenol giderim yöntemi olup proses maliyeti yüksektir. Enzim katalizli polimerizasyon yoluyla fenol giderimi yakın zamanda alternatif bir detoksifikasyon yöntemi olarak ortaya çıkmış ve incelenmiştir. Son dönemde elektrokimyasal giderim ile atık sulardan fenolün uzaklaştırılması için yoğun olarak çalışılmaktadır. Ancak tüm bu yöntemler atık veya içme sularından fenolik maddelerin yüksek verimle giderimini sağlamada yetersiz kalmaktadır (Abay vd., 2005; Li vd., 2009). Özellikle 4-klorofenol (4-CP), 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) ve 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TCP) türlerinin atık sulardan

giderimi için kimyasal oksidasyon, biyobozunma, fotokatalitik bozunma ve adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında oksidasyon ve bozunma teknikleri sürecin yavaşlığı, çok sayıda kimyasal madde kullanımı, işletme sırasında yüksek enerji tüketimi dolayısıyla yüksek maliyet gerektiren dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık adsorpsiyon prosesi düşük maliyetli çevre dostu bir prosestir (Zhou vd., 2019).

Adsorpsiyon, organik ve inorganik kirleticilerin etkin bir şekilde gideriminde tercih edilen alternatif ve ekonomik bir tekniktir. Sulu çözeltiden fenolik bileşiklerin giderimi için adsorbent olarak granül aktif karbon, lifli aktif karbon, çinko oksit, alümina bazlı killer, mezo gözenekli alümina-alüminyum fosfatlar, pirinç kabuğu, iyon değiştirici reçineler, işlenmiş algler, inorganik ve inorganik-organik kompozit malzemeler kullanılmaktadır (Abay vd., 2005; Pan vd., 2011a; Zhou vd., 2014). Ayrıca adsorbent olarak kil ve kil kompozitleri, toprak ve nehir posaları, uçucu küller kullanılan çalışmalar da bulunmaktadır (Pan vd., 2011b). Literatürde özellikle CP'lerin atık sulardan giderimi için silika, manyetik partikül, metal organik kafes yapılar (MOF), bentonit gibi jeomateryaller, karbon ve biyokütle bazlı materyaller adsorbent olarak kullanılmış ve yüksek verimlilik elde edilmiştir. Tasarlanan ideal bir adsorbent ile hedef bileşenin kompleks ortamdan yüksek seçiciliği ve adsorpsiyonu sağlanabilir. Atık oluşumunu önleyen basit alkoller gibi "iyi huylu" çözücüler veya diğer çevre dostu teknikler ile rejenere edilebilen adsorbentler de tasarlanabilir (Zhou vd., 2019).

Fenollerin katı destekler üzerine adsorpsiyonları, kimyasal katkısı olmadan sudan uzaklaştırılmalarına olanak tanımaktadır. Geniş yüzey alanları ve mikro gözenekli yapıları nedeniyle birçok organik kirletici için iyi bir adsorbent özelliği taşıyan ve yaygın kullanıma sahip, aktif karbon gibi, birçok katı destek materyali bulunmaktadır. Ancak bu materyallerin rejenerasyon süreçlerinin zor, geri kazanım maliyetlerinin yüksek ve fenol adsorpsiyon verimlerinin düşük olması ileri prosesler için sınırlamalar getirmektedir (Li vd., 2009; Pan vd., 2011a; Li vd., 2012; Zhou vd., 2014). Son yıllarda, karbon nanotüpler, silika, montmorillonit, organofilik killer, sürfaktan-modifiye zeolitler, çapraz bağlı polimerler gibi organik molekülleri adsorbe etmek için kullanılabilecek düşük maliyetli ve verimli adsorbentlerin kullanılmasına olan ilgi artmıştır (Kamble vd., 2008; Lazo-Cannata vd., 2011). Bunlar arasında sentetik polimerik adsorbentler, iyi mekanik mukavemetleri, yüksek yüzey alanları,

tekrarlanan kullanım için uygun rejenerasyonları ve değerli bazı organik bileşiklerin yüksek geri kazanımlarını sağlayabilmeleri nedeniyle atık su arıtımında etkin adsorbentler olarak kabul edilmiştir. Ayrıca temel fizikokimyasal özellikleri, polimerizasyon koşullarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmekte ve böylece polimerin kimyasal yapısına bazı özel fonksiyonel gruplar dahil edilerek, adsorpsiyon kapasitesinin atık su içinde bulunan spesifik organik bileşiğe karşı geliştirilmesi mümkün olmaktadır (Zhu vd., 2011; Alomari, 2019).

Birçok araştırmacı sudan fenollerin giderimi için çeşitli adsorbentler kullanmaktadır. Ancak bu adsorbentler arasında düşük işletme maliyeti, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek rejenerasyon değerine sahip CD bazlı polimerler, ilgi odağı haline gelmiştir (Pan vd., 2011b; Li vd., 2012; Rao vd., 2013a). Bu polimer yapıların temelini oluşturan CD molekülü, α , β ve γ olarak adlandırılan sırasıyla; 6, 7, 8 glikopiranoz ünitesinden oluşan hidrofilik dış yüzey ve hidrofobik iç boşluğa (kavite) sahip bir oligosakkarittir. CD'ler, organik bileşiklerle özellikle aromatiklerle kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Kompleksin stabilitesi, konuk molekülün CD boşluğuna nasıl uyduğuna bağlıdır. CD'ler, kapsüllenmiş substratların fonksiyonel gruplarıyla etkileşime girebilen, inklüzyon komplekslerine ek stabilite veren yüksek yoğunluklu hidroksil gruplarına da sahiptir (Abay vd., 2005; Pan vd., 2011b; Li vd., 2012). CD türleri arasında en dikkat çekici özelliklere sahip olan β -siklodekstrin (β -CD)'ler, katı, sıvı ve gaz bileşenler ile Van der Waals kuvveti, hidrofobik etkileşim, elektrostatik afinite, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağı gibi çeşitli etkileşimler aracılığıyla moleküler katı inklüzyon kompleksi (konak-konuk kompleksi) oluşturabilmektedir. Yüksek kimyasal kararlılıkları ve geri kazanılabilir olmaları nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde β -CD bazlı adsorbentlerin kullanımı önemli avantajlar sunmaktadır (Pan vd., 2011b; Li vd., 2012; Rao vd., 2013a).

β -CD bazlı adsorbentler dahil olmak üzere adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbentlerin dispersiyon ortamından geri kazanımları önemli bir sorun olabilmektedir. Bu zorluğu ortadan kaldırmak için demir oksit nanopartiküller ile geleneksel adsorbentlerin kombinasyonu güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin geleneksel adsorbentlerle birleştirilmesiyle ortaya çıkan manyetik kompozitler, hem adsorpsiyon hem de adsorpsiyon sonrası ayırma ve rejenerasyon işlemleri için umut verici fonksiyonel materyallerdir (Pan vd., 2011b).

Rejenerasyon, adsorbe edilen kirleticilerin geri kazanımını ve adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini sağlayarak işletme maliyetini azaltan önemli bir prosestir. Rejenerasyon proseslerinde çoğunlukla organik çözücüler kullanılmaktadır. Çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bilinen bu organik çözücülerin çoğu, kullanımları sırasında insan sağlığı ve çevre açısından önlem alınmasını gerektirdiğinden çevre yasaları gereğince tehlikeli maddeler grubuna dahil edilmiştir. Bu nedenle, geleneksel organik çözücülerin yerine kullanılabilme potansiyeli bulunan ve daha çevre dostu uygulamalara imkan tanıyan Süperkritik CO₂ (scCO₂) rejenerasyon tekniği, bir alternatif teknik olarak göze çarpmaktadır. Birçok organik çözücüye kıyasla scCO₂ yanıcı değildir, inerttir, toksik etki göstermez, işletme maliyeti düşüktür, prostesten ayrılması daha kolaydır ve üründe daha az atık bırakır. Sahip olduğu tüm bu özellikleriyle scCO₂ tekniği, rejenerasyon teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir (Manjare ve Dhingra 2019).

Bu doktora tez çalışmasında; CP bileşiklerinden 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin laboratuvar ortamında sentezlenen β -CD adsorbentine adsorpsiyonu proseslerinin kinetik, izoterm ve termodinamik incelemelerinin yapılarak, manyetik yapıda sentezlenen M- β CD adsorbentinin manyetik özelliğinin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca β -CD ve M- β CD'ye adsorbe edilen CP bileşiklerinin scCO₂ akışkan ortamında desorpsiyonlarını sağlayarak scCO₂ ile rejenerasyon tekniğinin β -CD bazlı adsorbentlere uygunluğunun değerlendirilmesi çalışmanın bir diğer amacıdır ve tez çalışmasının özgünlüğünü oluşturmaktadır.

Doktora tezi kapsamında yürütülen bu çalışmanın ilk basamağında, adsorpsiyon parametrelerinin etkisini inceleyerek optimum deneysel koşulları belirlemek amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak; atık sularda bulunabilen fenol türlerinden 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin sentezlenen β -CD adsorbentine adsorpsiyonu deneyleri laboratuvar ölçekli kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Ardından adsorpsiyon prosesinin kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeleri yapılarak literatürle uyumluluğu değerlendirilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda, β -CD ve M- β CD adsorbentlerine CP bileşiklerinin adsorpsiyonu deneyleri yürütülerek elde edilen sonuçlar ışığında manyetik özellikteki M- β CD adsorbentinin performansı tartışılmıştır. Çalışmanın ikinci basamağında; klorofenolik bileşikler ile yüklü β -CD ve M- β CD adsorbentlerinin scCO₂ akışkanıyla rejenerasyon süreci gerçekleştirilmiş

ve desorpsiyon verimi üzerine scCO₂ ve yardımcı çözücü etanolün etkisi araştırılarak değerlendirilmiştir. CPlerin sulu ortamdaki zamanla değişen derişim değerleri UV-vis spektrofotometre ile belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm materyallerin karakterizasyonları FTIR, SEM ve EDX, VSM, XRD ve BET analizleriyle yapılmış olup sonuçlar detaylı olarak tartışılmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Su Kirliliği ve Atık Sular

Su, tüm yaşam formlarının hayatta kalması, gıda üretimi, ekonomik kalkınma ve insan refahı için vazgeçilmez doğal bir kaynaktır. Hızla tükenmekte olan dünya genelindeki su kaynaklarının sadece %3'ü tatlı su kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu tatlı su kaynaklarının ise sadece %0.5'i kullanılabilir durumdadır. İnsan nüfusunun hızla artması ve şehirlere göçün yoğunlaşması nedeniyle endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetler artmış ve bu faaliyetler sonucu tatlı su kaynakları kirlenerek kullanım potansiyelleri azalmıştır. Birleşmiş Milletler Örgütü (BM) tarafından yapılan bir araştırma, dünya nüfusunun hızla artarken tatlı su kaynaklarının hızla azaldığını ve dünya genelinde birçok ülkenin önümüzdeki yıllarda ciddi su kıtlığı ile karşı karşıya kalabileceğine dikkat çekmektedir. Su kıtlığının, suyun yanlış yönetimi, iklim değişikliği, artan tarımsal kullanım, nüfus artışı, uzman ve kaynak eksikliği nedeniyle, özellikle gelişmekte olan ülkelerde daha da kötüleşeceği ön görülmektedir (Noor vd., 2023).

Dünya yüzeyinde bulunan okyanus suyu ve nehirler, akarsular, göller, rezervuarlar ve dereler gibi kara yüzeylerinde biriken sular, yüzey suyu olarak tanımlanmakta ve dünya hidrosferinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Tatlı su rezervlerinin %99'u yer altı suyu iken sadece %1'i çevreyi şekillendirmek ve gezegendeki çeşitli yaşam formlarının devamı için en vazgeçilmez doğal unsurlardan biri olan tatlı yüzey suyudur. Tatlı su, tüm canlı organizmaların yaşamını sürdürmesi, insan sağlığının korunması, gıda üretimi ve endüstriyel proseslerin gerçekleştirilebilmesi için gereklidir. Hızlı kentleşme ve sanayileşme ile birlikte artan su ihtiyacına karşılık su kalitesi de hem doğal hem de insan kaynaklı faaliyetlerden dolayı düşmektedir. Su kalitesini etkileyen doğal faktörler hidrolojik, atmosferik, iklimsel, topografik ve litolojik etkenlerdir. İnsan kaynaklı faaliyetler ise madencilik, hayvancılık, atık su üretimi ve deşarjı ve ağır metal kirliliği nedeniyle artan tortu akışı veya toprak erozyonudur. Tarım alanlarını çevreleyen su kaynaklarının, gübrelerle ve çeşitli pestisit kalıntılarına maruz kalması da su kalitesini düşüren sebepler arasındadır (Syed vd., 2023).

Su kalitesi ve sanitasyonunun düşük olması, halk sağlığını tehdit eden kritik bir unsurdur. Su temini, ötrafikasyon ve güvenli suya erişim problemi; tatlı yüzey suyu kalitesinin sürekli izlenmesi ve değeriendirilerek kontrolünün sağlanması, kirlilik kaynaklarının saptanarak sürdürülebilir kullanımlarının planlanmasının önemini ortaya koymaktadır. Bu amaca yönelik olarak su kalitesi indeksi modelleri, kirlilik indeksi modelleri ve periyodik değeriendirmeler gibi su kalitesi profillerinin belirlenmesini kapsayan birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmektedir (Syeed vd., 2023).

Tahıl verimini artırmada kilit rol oynayan ve tarım için çok gerekli olan su; yaşam, evre ve canlı biyokimyası için de oldukça önemlidir. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından hazırlanan bir makale, dünya nüfusunun yalnızca dörtte birinin hijyenik içme suyuna erişebildiğini ve bu sorunun gelişmekte olan ölkelerde daha belirgin olduğunu ortaya koymaktadır. Doğal ve yapay faaliyetlerle kirlenen su kaynakları küresel bir sorun haline gelmiştir. Ekolojik sistem üzerinde doğrudan etkisi olan tehlikeli maddeler; akarsuları, nehirleri, koyları, gölleri ve okyanusları kirleterek su kirliliğine neden olmaktadır. Temiz suya duyulan ihtiyacın ve küresel olarak artan su talebinin karşılanması için organik ve inorganik bileşiklerle kirlenen atık suların arıtımı ve yeniden kullanımı zorunlu ve gerekli bir durum haline gelmiştir (Garba vd., 2019).

2.2 Klorofenoller

2.2.1 Klorofenollerin özellikleri

Klorofenoller, -OH grubu ve benzen halkasına bağlı en az bir tane klor atomu içeren, kendilerine özgü tat ve kokuya sahip fenol yapısındaki organik bileşiklerdir. Pozisyonel izomerizm bakımından monoklorofenol (MCP), diklorofenol (DCP), triklorofenol (TCP), tetraklorofenol (TeCP) ve pentaklorofenol (PCP) olmak üzere beş ana grupta toplanan CP'ler farklı sayıda klor atomu içeren 19 izomere sahiptir. Bu izomerlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri izelge 2.1'de verilmiştir. Bilinen bu izomerlere ek olarak metil-fenol ve etil-fenollerin kloro türevleri de CP olarak kabul edilmektedir. CP gruplarını oluşturan bileşikler, farklı moleküler yapıları nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birbirinden ayrılmaktadır. Bu bileşiklerden 2-CP hariç diğer tüm CP'ler oda sıcaklığında katı formdadır. CP'lerin yapısında bulunan klor atomlarının sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Sudaki

çözünürlükleri yüksek olan TCP ve TeCP bileşikleri dışındaki çoğu CP bileşiği suda zayıf çözünürken organik çözücülerde iyi çözünmektedir. CP'lerin asitlikleri fenollerden daha düşüktür ve zayıf asidik özellik gösterirler. Sulu çözeltilerde sodyum ve potasyum gibi alkali metallere reaksiyona girerek yüksek oranda çözünen metal tuzları verirler (Czaplicka, 2004; Garba vd., 2019).

CP'lerin organoleptik eşikleri oldukça düşüktür. 2-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin tat eşikleri sırasıyla 0.1, 0.3 ve 2 µg/L iken koku eşikleri sırasıyla 10, 40 ve 300 µg/L'dir. Sudaki çözünürlükleri düşük olmasına rağmen ppb seviyesinde bile tat ve kokularının algılanabilirlik seviyesi oldukça yüksektir (WHO, 2017).

Bir kimyasal bileşiğin doğal ortamda taşınımı oktanol-su sistemindeki ayrışma sabiti (K_a) ve dağılım katsayısına (K_{ow}) bağlıdır. Ayrışma sabiti K_a , molekülün yapısına ve moleküldeki klor atomlarının sayısı ile ilişkilidir. CP moleküllerindeki klor atomlarının sayısı arttıkça bileşiğin K_a değeri de artmaktadır ($pK_a = -\log K_a$). pK_a değeri, CP'lerin çözünürlük derecesine bağlı olarak değişmektedir. Dağılım katsayısı K_{ow} , klor atomları sayısının artmasıyla güçlü bir şekilde artar ve sudaki çözünürlük (hidrofiliklik) tam tersine azalır. Ayrıca, klor atomlarının sayısı arttıkça CP'lerin ayrışma derecesi de artmaktadır ve azalan pK_a değerleriyle ifade edilmektedir (Czaplicka, 2004).

Çizelge 2.1 CP'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Czaplicka, 2004)

No	Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Çözünürlük (20°C) (g/L)	pK _a	Log K _{ow}
1	2-CP	C ₆ H ₅ ClO	128.56	174.9	9.3	28	8.3–8.6	2.12–2.17
2	3-CP	C ₆ H ₅ ClO	128.56	214	33–34	26	8.8–9.1	2.48–2.50
3	4-CP	C ₆ H ₅ ClO	128.56	217-219	42–44	27	9.1–9.4	2.35–2.44
4	2,3-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	206	57–58	-	6.4–7.8	3.15–3.19
5	2,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	210	45	4.50	7.5–8.1	2.75–3.30
6	2,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	211	58–59	-	6.4–7.5	3.20–3.24
7	2,6-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	219	68	-	6.7–7.8	2.57–2.86
8	3,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	253–254	65–68	-	7.4–8.7	3.13–3.44
9	3,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.00	233	68	-	6.9–8.3	2.57–3.56

Çizelge 2.1 CP'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (devamı)

No	Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Çözünürlük (20°C) (g/L)	pK _a	Log K _{ow}
10	2,3,4-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	Süblimleşir	77–84	0.22	6.5–7.7	3.49–4.07
11	2,3,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	248–255	57–62	0.22	6.8–7.4	3.84–4.56
12	2,3,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	246	58	-	6.0–7.1	3.88
13	2,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	Süblimleşir	67–70	0.948	7.0–7.7	3.72–4.10
14	2,4,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	243–249	69	0.434	6.0–7.4	3.60–4.05
15	3,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	271–277	101	-	7.7–7.8	4.01–4.39
16	2,3,4,5-TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	Süblimleşir	116–117	0.116	6.2-7.0	4.21–5.16
17	2,3,4,6-TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	150	70	0.183	5.3-6.6	4.10–4.81
18	2,3,5,6-TeCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	188	114–116	0.100	5.2-5.5	3.88–4.92
19	PCP	C ₆ Cl ₅ OH	266.34	300	190	0.014	4.7-4.9	5.01–5.86

CP'lerin toksisite seviyeleri, klorlama derecesine ve hidroksil grubuna nazaran klor atomlarının yerine bağıdır. Hidroksil grubuna göre 2- veya 2,6- pozisyonlarında klor atomu barındıran CP'lerin, 3- veya 3,5- pozisyonlarında klor atomları bulunan izomerlerine kıyasla mikrobiyal bozunmaya karşı daha duyarsız oldukları bildirilmiştir. Klor atomları 2- konumunda bulunan CP'lerin diğer CP'lerden daha az toksik olduğu bildirilmiştir. 3,4,5-TCP'nin toksisitesinin diğer CP'lere kıyasla daha yüksek olması, klorun 3-, 4- ve 5- pozisyonlarında yer değiştirmesine bağlanmıştır. 2,6-DCP ve 3,5-DCP'nin toksisitesi karşılaştırıldığında, 2- ve 6- pozisyonlarında ikame edilmiş klor atomlarının oluşumu nedeniyle 2,6-DCP'nin 3,5-DCP'den daha az toksik olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca CP'lerin kanserojen etkisinin, ortam pH'ı ve diğer matriks bileşiklerinin ortamda bulunmasından etkilendiği görülmektedir. 2-CP ve 2,4-DCP içeren örneklerde 9,10-dimetil-1,2-benzantraseenin varlığı, bu iki bileşiğin kanserojenliğini artırdığı tespit edilmiştir (Garba vd., 2019).

CP'ler, pestisit ve bazı organik çözücülerin sentezi, alev geciktirici ve ahşap işleme maddelerine kadar uzanan çeşitli endüstriyel faaliyetler ve tarımsal amaçlar için kullanılmıştır. Ayrıca CP'ler, mantarların varlığında inorganik klorür ve organik bileşiklerin reaktif etkileşimi yoluyla toprakta doğal olarak üretilebilir. Bu CP'lerin çoğu, su ortamına 0–30 µg/L derişim aralığında girmekte ve bu değer bazı kirli yüzey suları ile kanalizasyon sularında 1000 µg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Kanserijen, endokrin bozucu, mutajenite gibi toksik etkileri ve biyolojik bozunmaya karşı güçlü dirençleri dikkate alındığında su kaynaklarındaki CP derişimleri oldukça önemlidir.

Teknolojik gelişmeler ve hızlı endüstriyel büyüme nedeniyle, dünyadaki su sistemleri tehdit altındadır. Genel olarak, gelişmekte olan ülkeler tarımsal kaynaklı su kirliliğinden muzdaripken, gelişmiş ülkeler kimyasal deşarj sorunu yaşamaktadır. Çoğu atık su ve içme suyunda, bazı toksik organik kirleticilerden biri veya daha fazlası oluşabilmektedir. Bu kirleticiler; organoklorlar, klorobenzenler (CB'ler), poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler), fenoller, klorofenoller ve diğer fenol türevi bileşiklerdir. Fenolik bileşikler, doğada bulunan ve insan vücudunda sentezlenemeyen fitokimyasallardır. Esas olarak gıdalardan ve şifalı bitkilerden elde edilirler ve çoğu meyve ve sebzede bulunurlar. Kırmızı kan hücresi ve karaciğer hasarı başta olmak üzere ciddi ve uzun süreli sağlık problemlerine neden olabilirler. Su ekosistemi ile etkileşimleri sonucunda, temel fenolik moleküller kadar toksik olabilen yeni toksik bileşikler oluşabilmektedir. CP'ler; yüzey, yer ve içme

sularında bulunabilen yaygın kirletici maddelerdir. CP'lerin termal ve kimyasal ayrışması, genotoksisite, mutajenite ve kanserojenite gibi sağlık sorunlarına neden olan zararlı bileşiklerin oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca CP'lerin transformasyonu sonucu, DNA veya gen ürünlerine bağlanarak zarar verebilecek bazı elektrofilik moleküller oluşabilmektedir (Gucbilmez, 2022).

CP'lerin üretimi ve kullanımı, su sistemlerinde biyolojik bozunmaya karşı dirençli toksik bileşenlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bununla birlikte, bu kirleticilere maruz kalan mikroorganizmalar, CP bileşiklerini biyolojik olarak parçalayabilirken biyolojik bozunma yolları, söz konusu atık su sisteminin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlıdır. CP'lerin katabolizmasının genetik temelini anlamak, mikroorganizmaların etkinliğini artırabilir veya CP'leri parçalayabilen yeni mikroorganizmaların oluşumuna yardımcı olabilir (Gucbilmez, 2022).

2.2.2 Klorofenollerin kaynakları

Farmasötik, petrokimya, plastik, demir-çelik, tekstil ve kağıt endüstrilerindeki faaliyetler sonucu oluşan atıklar ve atık sular, CP'lerin ana kaynaklarını oluşturmaktadır. Kağıt üretimi, ahşap distilasyonu, odun hamuru ağartma işlemi ve dönüşüm prosesleri sırasında yan ürün olarak CP'ler meydana gelmektedir (WHO, 2003; Garba vd., 2019).

Sularda bulunan CP kirliliğinin en temel kaynağı, üretim prosesleri sonucu çevreye yayılan endüstriyel atıklardır. Demir-çelik, farmasötik, organik çözücü, plastik, kağıt hamuru ve karton üretim prosesleri atık sularında 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP, laboratuvar kimyasallarının üretiminde oluşan atık sularda MCP'ler, ağartma prosesi sonucu yüzey sularına biriken atık sularda ise 4-CP tespit edilmiştir (Aytaş, 2008).

En yaygın CP kaynaklarından biri de, içme suyunun dezenfeksiyonu amacıyla gerçekleştirilen klorlanma işlemidir. Gelişmiş bazı ülkelerin içme suyu arıtma tesislerinden alınan klorlanmış su örneklerinde 7-1000 ng/L derişim aralığında CP bulunduğu tespit edilmiştir. En çok tespit edilen CP türleri; 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'dir (Aytaş, 2008). WHO tarafından yayınlanan bir raporda klorlama işleminin, 2-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP derişimlerini sırasıyla 65, 72 ve 719 ng/L artırdığının belirlendiği bildirilmiştir (WHO, 2003).

Fenolik maddelerin klorlanması, klorobenzenlerin endüstriyel ve ticari ölçeklerde hidrolize edilmesi, hipokloritin fenolik asitlerle reaksiyonu, biyositler veya fenoksi herbisitlerin bozunması ve 2,3-diklorofenoksiasetat asit üretim prosesi sonucunda da CP'ler oluşmaktadır. Çevresel CP kaynakları arasında, pestisit ve herbisitlerin biyolojik bozunma süreçleri önemli yer tutmaktadır. Herbisitlerin (özellikle 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T)) ve pestisitlerin mikrobiyal bozunması sırasında ara metabolit ürünleri olarak çok sayıda CP oluşmaktadır (WHO, 2003; Garba vd., 2019).

CP'ler doğal yollarla da oluşabilmektedir. Bunlardan biri, kompleks bir yapıya sahip olan ve doğal süreçlerde oluşan hümik asitlerdir. Hümik asitlerin doğal ortamdaki reaksiyonları sonucunda CP'ler oluşmaktadır. Kloroperoksidaz enziminin etkisi ile *Culduromyces fumugo* mantarı gibi bazı mikroorganizmaların yapısında doğal olarak CP sentezlendiği tespit edilmiştir. Kloroperoksidaz, fenoller ve hümik maddeler gibi aromatik yapıların klorlanmasını katalizlemektedir. Aynı zamanda kloroperoksidaz, fenoller ile 2-CP ve 4-CP oluşturmaktadır. Yüzey sularında bulunan organik maddelerin kloroperoksidaz ile klorlanması sonucunda CP seviyesinin, özellikle 2,4,6-TCP, arttığı belirlenmiştir (ATSDR, 1999; Czaplicka, 2004).

Fabrika atıklarının kontrolsüz olarak çevreye bırakılması, CP'lerin toprağa sızmasına sebep olmaktadır (Aytaş, 2008). Toprakta meydana gelen doğal süreçler de CP oluşumunun kaynakları olarak bildirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, bir köknar ormanının hümik toprak tabakasından örnekler alınmış ve bu örnekler Na^{37}Cl çözeltisi ile karıştırılarak bir yıl boyunca inkübasyona tabi tutulduktan sonra örneklerdeki 4-CP, 2,4-DCP, 2,5-DCP, 2,6-DCP ve 2,4,5-TCP miktarlarının başlangıca göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen bileşiklerin yapısında ^{37}Cl izotopunun varlığı açıkça ortaya konulmuştur. Yapılan bir başka çalışmada da *Penicillium* grubu bir toprak mantarının, 2,4-DCP sentezini gerçekleştirebildiği tespit edilmiştir (Czaplicka, 2004).

Belediyelerin yakma tesislerinde, klorlanmış atıkların yakılması sonucunda CP'ler açığa çıkmakta ve atmosfere yayılmaktadır. Belediye katı atıkları, zehirli atıklar, odun, kömür ve herbisitlerin yakılmasıyla oluşan gazların içerik analizleri sonucunda 2,4-DCP olduğu ve baca gazlarında ve belediye atık yakma fırınlarındaki uçucu

küllerde TCP varlığı tespit edilmiştir (Aytaş, 2008). Ayrıca, kömürün pirolizi sırasında beş klorlu fenol türleri PCP'ler oluşmaktadır (Czaplicka, 2004).

Atık sularındaki fenolik bileşiklerin ana kaynakları, doğal ve insan kaynaklı faaliyetlerdir. Doğal faaliyetler; ölü bitki ve hayvanların toprakta ayrışmasını, mikroorganizmaların ve bitkilerin sucul ekosistemde sentezlenmesini kapsamaktadır. İnsan kaynaklı faaliyetler ise endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetleri içermektedir. Fenoller; petrokimya, tekstil, plastik, reçine üretimi, boya, ilaç, demir-çelik, kağıt hamuru ve kağıt, petrol rafinerileri ve kömür gazlaştırma işlemleri gibi büyük endüstrilerin atık sularıyla su sistemlerine sızmaktadır. Endüstriyel atık suların deşarj edilmeden önce, sudaki organizmalar için de zehirli ve toksik olan fenolik ve aromatik bileşiklerin bu kaynaklardan uzaklaştırılması önemlidir. CP'ler en önemli çevresel kirleticiler arasındadır. Daha çok kağıt ve pestisit üretiminde, ayrıca boya, plastik ve ilaç üretiminde ara madde olarak kullanılırlar. Bu endüstrilerden açığa çıkan atık sular, yeraltı suyu kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca, musluk suyu klorlama işleminin bir sonucu olarak, içme suyunda da CP'ler tespit edilmiştir (Gucbilmez, 2022).

2.2.3 Klorofenollerin kullanım alanları

CP'ler; ahşap koruyucuların, dezenfektan ürünlerin, tarım kimyasallarının, ilaçların, biyosit ve boyaların üretiminde kullanılmaktadır. Herbisit, insektisit, bakterisit, fungusit gibi pestisit grubu zararlılarla mücadele ilaçlarının yapısında da bulunan CP'ler, endüstri ve tarımda etkin kullanıma sahiptir. 2-CP, 3-CP, 2,4-DCP, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,5-TeCP, 2,3,4,6-TeCP ve PCP, endüstride en çok kullanılan CP türleridir (Tilkan, 2007; ATSDR, 2022).

CP'ler, özellikle PCP ve TeCP'ler, küf, bakteri, alg ve mantar öldürücü özelliklerinden dolayı tekstil, ahşap ve deri sektöründe koruyucu madde olarak ve bitki koruma kimyasalları olarak kullanılmaktadır (Tilkan, 2007). Ahşap sektöründe koruyucu olarak kullanılan ticari PCP'ler, %4 TeCP ve %0.1 TCP içermektedir. Bu karışım, ahşap ve ahşap bazlı malzemelerin hammaddesi olan kerestelere, sulu çözelti formunda uygulanmaktadır (Aytaş, 2008).

MCP'ler esas olarak, daha yüksek klor içerikli fenol üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında 4-CP, spesifik olarak ev, hastane ve çiftliklerde dezenfektan madde olarak ve kök kanal tedavisinde bir antiseptik olarak

kullanılmaktadır. Tek klor atomlu CP'ler, özellikle 4-CP, diğer CP'lerin, ara boyaların, fungusitlerin, ilaçların ve topikal antiseptiklerin sentezinde görev almaktadır. 2-CP, daha yüksek klor içerikli fenollerin üretiminde ana madde olarak, boyar maddelerin üretiminde ise koruyucu olarak kullanılmaktadır (ATSDR, 2022).

2,4-DCP; güve yemelik maddesi, mikrop öldürücü, mitisit ve antiseptik olarak ve 2,4-D pestisit üretiminde kullanılmaktadır. 2,4-DCP ve 2,4,5-TCP, özellikle herbisit 2,4-D ve 2,4,5-T sentezinde ara madde olarak da kullanılmaktadır. 2,4-DCP; seson, nitrofen ve nemasit gibi ilaçların üretimi için ara maddelerin sentezinde kullanılır ve çeşitli antiseptiklerin bir bileşenidir. 2,4,6-TCP; 2,3,4,6-TeCP ve PCP üretiminde ara madde olarak ve mikrop öldürücü, tutkal, ahşap koruyucu, küf önleyici ve sabun bileşeni olarak kullanılmaktadır (WHO, 2003; Garlapati ve Madras, 2010; ATSDR, 2022).

2.2.4 Klorofenollerin insan sağlığına ve çevreye etkileri

Fenol türevlerinin arasında en toksik etkiye sahip olan CP'ler, ekosistem ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilere sahiptir. CP'ler, organizma endokrin sistemini bozabilmekte ve böbrek, karaciğer, pankreas gibi insan vücudundaki önemli organların çalışma fonksiyonlarını etkileyerek, merkezi sinir sistemini zayıflatabilmekte ve protein moleküllerinin denatürasyonuna neden olabilmektedir (Abay vd., 2005; Raoov vd., 2013a; Zhou vd., 2019). Toksik ve kanserojen olmalarının yanı sıra biyobozunurluluklarının düşük olması nedeniyle bulundukları ortamda yapılarının bozulmadan kalabilmesi, CP'lerin insan ve çevre üzerine zarar potansiyelini artırmaktadır (Garba vd., 2019).

Ciddi sağlık problemlerine neden olabilen CP'lere, günlük yaşamda su, hava ve doğrudan temas yoluyla maruz kalılabilmektedir (Garba vd., 2019). Maruz kalındığında insan vücuduna hızla nüfuz eden CP'ler, vücuda girdikten sonra daha az zararlı türevlerine dönüşerek idrar yolula vücuttan dışarı atılmaktadır. CP'ler, deri yoluyla hızla vücuda girerler. MCP'ler insan vücudunda uzun süre kalmadan 24 saat içinde vücuttan dışarı atılırken, DCP, TCP ve TeCP'ler ise birkaç gün vücutta kalabilir (ATSDR, 1999).

Pestisit kullanımında veya üretimi sırasında çevreye salınan CP'lerin büyük kısmı suya karışırken çok az bir kısmı havaya karışır. Uçuculuklarının yüksek olması

nedeniyle havaya karışma olasılığı en yüksek olan bileşikler mono- ve diklorofenollerdir ve bu bileşikler hava ortamında güneş ışığı tarafından parçalanır. CP'ler; göl, nehir ve akarsuların dibindeki tortulara ve toprağa yapışmaktadır. Su, toprak veya tortudaki düşük seviyelerdeki CP'ler, mikroorganizmalar tarafından parçalanarak çevreden uzaklaştırılır (ATSDR, 1999).

Birçok insan, klorlu içme suyunda çok düşük seviyelerde de olsa CP'lere maruz kalmaktadır. Yapılan çalışmalarda; klorlu içme suyunda CP miktarı ppt ve şehir hava ortamında ppt'den daha düşük seviyelerde ölçülürken; göl, nehir ve akarsularda, test edilen suyun %1'inden daha azında CP tespit edilmiştir. ABD'de yapılan Ulusal Mesleki Maruziyet Araştırması'nda (NOES) yaklaşık 5.000 kişinin çalışma ortamlarında 4-CP, 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP'ye maruz kaldığı belirlenmiştir. CP üretilen ve kullanılan tesislerde çalışan veya bunları böcek ilacı olarak kullanan kişilerin bu kimyasallara maruz kalma olasılığı çok yüksektir. Örneğin; kereste fabrikalarında koruyucu olarak kullanılan TCP karışımlarının ahşapa işlenmesi sırasındaki cilt teması, en olası maruz kalma yoludur. Bir diğer maruz kalma yolu; bulunduğu alandan ve miktarı bilinmese de mono- ve diklorofenoller ile kirlenmiş havanın solunmasıdır. CP ve başka kimyasal maddeleri de içeren pestisit üretiminde soluma ve temas yoluyla bu maddelere maruz kalan işçilerin karaciğerlerinde akne ve hafif hasarların olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kanser riskinin yüksek olduğu bildirilmiştir (ATSDR, 1999).

Bilim insanları tarafından CP'lerin vücuttaki emilimi, maruz kalma türüne göre etkileri ve vücuttan salınımını belirlemek için deney fareleri üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır. Yüksek miktarda CP içeren gıda ve içme suyu ile beslenen farelerin, karaciğer ve bağışıklık sistemlerinde olumsuz etkilerin olduğu görülmüştür. Ayrıca bu deneklerin, CP içermeyen gıda ve su ile beslenen fareler kadar kilo almadığı gözlemlenmiştir. Sıçan ve farelerin uzun süre yüksek dozda 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'ye maruz bırakıldığı bir çalışmada; 2,4-DCP'nin kanserojen etkisinin olmadığı, 2,4,6-TCP'nin sıçanlarda lösemi farelerde ise karaciğer kanserine neden olduğu tespit edilmiştir. Sağlık ve İnsani Hizmetler Departmanı (HHS), Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) CP'leri, özellikle 2,4,6-TCP, olası kanserojen maddeler olarak tanımlamıştır (ATSDR, 1999).

Bir başka çalışmada, temas yoluyla CP maruziyetinin etkisini incelemek amacıyla farelerin derilerine ve gözlerine CP'ler sürülmüş ve kızarıklık, şişkinlik, kabuklanma ve yara oluşumu gibi belirtilerle cilt yaralanmaları gözlenmiştir. Bu belirtilerin, mono- ve diklorofenol teması sonucunda daha belirgin olduğu görülmüştür. MCP'ler tavşanların gözlerine doğrudan yerleştirildiğinde ise korneada hasar oluşumu bildirilmiştir (ATSDR, 1999).

İnsan ve hayvanlarda, yüksek doz CP'lerin doğum kusurlarına yol açtığına dair bulgular mevcut değildir. Yapılan bir çalışmada, hamile dişi sıçanlara yüksek dozda CP içeren içme suyu verildiğinde yenidoğan yavru sayısında ve bu yavruların vücut ağırlıklarında azalma gözlenmiştir. Bir başka çalışmada, CP'lere maruz kalan hayvanlarda bazı kemiklerin sertleşmesinin geciktiği görülmüştür. CP'lerin plasentaya veya anne sütüne geçip geçmediği ise henüz bilinmemektedir (ATSDR, 1999).

CP'lerin kullanıldığı veya üretildiği endüstriyel tesislerin, bu tesislerden çıkan atıkların salındığı atık sahalarının veya herhangi bir atık su kaynağına yakın yerleşim yerlerinde ikame edilmesi, insanların CP'lere maruz kalma riskini artırmaktadır. Çocukların CP'lere maruz kalma olasılığı yetişkinlere göre daha fazladır. CP'lerin dezenfeksiyon amacıyla böcek ilacı veya herbisit olarak kullanıldığı oyun parkları ve oyun alanlarındaki atık su, kirli toprak ve nesnelere yapılan temas, maruz kalma riskini artırmaktadır (ATSDR, 1999).

Zehirli maddeler ile ilgili düzenlemeler oluşturan ve halk sağlığını korumak için yönergeler belirleyerek önerilerde bulunan uluslararası bazı federal kuruluşlar bulunmaktadır. Bu kuruluşlar arasında; Çevre Koruma Ajansı (EPA), Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi (OSHA), Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), Zehirli Maddeler ve Hastalık Sicili Ajansı (ATSDR) ve Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH) yer almaktadır. Bu düzenleme ve öneriler, zararlı bileşiklerin hava, su, toprak ve gıda maddelerinde bulunabilecekleri maksimum miktarlarını içermektedir. Genellikle denek hayvanları etkileyen düzeylere dayalı olan bu değerler daha sonra insan sağlığını tehdit etmeyecek limitlerde belirlenir. Bu limitler, değişken faktörler nedeniyle farklılık gösterebilmektedir (ATSDR, 1999).

EPA, 2-CP ve 2,4-DCP'nin içme suyundaki üst limitlerini sırasıyla 0.04 ve 0.02 ppm olarak belirlemiştir. CP'lerin tadılabilecek seviyelerden daha düşük olması için EPA,

monoklorofenoller için 0.1 ppb, 2,4-DCP için 0.3 ppb, 2,4,5-TCP ve 2,3,4,6-TeCP için 1 ppb seviyelerini önermektedir (ATSDR, 1999).

Fenol, sinir hasarına neden olabilen oldukça korozif bir bileşiktir. İshal, ağızda tat bozukluğu ve görme bozukluğu gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Toksisiteleri yüksek olmakla birlikte toksisite seviyeleri insanlar için 10–24 mg/L, balıklar için 9–25 mg/L aralığındadır ve kanda 150 mg/100 mL gibi yüksek derişimde bulunması öldürücü olabilmektedir (Gucbilmez, 2022).

CP'ler, EPA tarafından östrojenik olmaları, mutajenik ve kanserojen etkileri, kalıcılıkları ve eser seviyelerde bile düşük biyolojik bozunabilirlikleri nedeniyle bir tür öncelikli kirletici olarak sınıflandırılmıştır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) CP'leri, Grup 2B kanserojen maddeler grubuna dahil etmiştir. ABD Zehirli Maddeler ve Hastalık Sicili Dairesi de CP'leri öncelikli tehlikeli maddeler listesine eklemiştir (Garba vd., 2019).

2.2.5 Klorofenollerin giderim yöntemleri

Epoksi reçineleri, plastikler, polikarbonatlar, boyalar, dezenfektanlar, herbisitler, ilaçlar, böcek ilaçları, ahşap koruyucular ve fungusitlerin üretiminde kullanılan ve düşük derişimlerde bile oldukça toksik olan fenol ve CP bileşikleri, ağız ekşimesi, ishal ve görme bozukluğundan histopatolojik değişikliklere, genotoksisite, mutajenite, kanserojenite ve ölüme kadar uzanan birçok zararlı etkiye neden olabilmektedir. Bu nedenle, bu bileşikleri içeren atık sular, su sistemlerine deşarj edilmeden önce iyi derecede arıtılmalıdır. Endüstride kullanılan su arıtma prosesleri, atık su türüne ve fenol ve CP'lerin başlangıç ve son derişimlerine bağılı olarak değışmektedir (Gucbilmez, 2022).

Fenoller ve CP'lerin su ortamından giderim yöntemleri geleneksel ve ileri yöntemler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Geleneksel yöntemler arasında adsorpsiyon, ekstraksiyon, buhar damıtma, iyon değışimi gibi yöntemler yer alırken ileri yöntemler arasında ıslak hava oksidasyonu, katalitik ıslak hava oksidasyonu, ozonlama, membran prosesleri, elektrokimyasal oksidasyon, biyolojik işlemler/biyolojik bozunma ve enzimatik muamele yer almaktadır (Gucbilmez, 2022).

İleri giderim yöntemleri, oldukça düşük derişimlerde kirletici içeren atık suların gideriminde tercih edilen yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında yer alan ve fenton prosesi, ozonlama ve fotoliz gibi ileri oksidasyon proseslerini (AOP'ler) barındıran kimyasal oksidasyon prosesleri, fenolik bileşikler toksisitesi düşük ve işlenmesi veya mineralleştirilmesi daha kolay olan küçük moleküllere dönüştürebilir. Yakma yöntemi ise KOİ değeri 100 g/L'den yüksek olan atık sular için uygundur ancak çevre dostu bir proses olmadığı için yaygın olarak kullanılmamaktadır. Islak hava oksidasyonu (WAO), atık sudaki organik kirleticilerin biyolojik deşredasyona uğrayabilen küçük organik asit moleküllerine oksitlendiğı, ikincil kirlilik oluşturmeyen temiz bir prosestir. Oksidasyon prosesi orta sıcaklık (175–320°C) ve yüksek basınçta (2.17-20.71 MPa) gerçekleştirilir. Bu yöntem, başlangıç KOİ değeri 20–200 g/L derişim aralığında olan atık suların arıtımında kullanılabilir. Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO) ise dirençli ve zehirli atık suların arıtımında tercih edilen etkili bir yöntemdir. Biyolojik arıtma/biyolojik bozunma yöntemi, fenolik çözeltileri basit son ürünlere dönüştürerek fenol bazlı bileşiklerin su sistemlerinden uzaklaştırılmasında kullanılan proses maliyeti düşük, tasarımı ve sürdürülebilirliğı kolay ve en yaygın kullanıma sahip yöntemlerden biridir. Bisfenol A (BPA) gibi fenolik kirleticiler özellikle aktif çamur prosesi ile etkin bir şekilde sudan uzaklaştırılabilmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, biyolojik olarak parçalanamayan ve dirençli atık sularda bulunan organik kirleticilerin oksidasyonunu kapsayan ileri giderim yöntemidir. Bu yöntemde, Ti/SnO₂, Pt, camsı karbon ve PbO₂ gibi elektrokimyasal olarak kararlı, elektriksel iletkenlik değeri yüksek, oksitleyici özellikleri güçlü, maliyetleri düşük ve yüksek verimli elektrotlar kullanılmaktadır (Gucbilmez, 2022).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan geleneksel giderim tekniklerinden biridir. Düşükten yükseğe geniş fenol derişimlerinde uygulanabilen bu yöntemde, polariteleri değışken birçok farklı çözücü kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işleminde kullanılacak olan çözücünün sudaki çözünürlüğü, bir başka saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaması açısından tolere edilebilir olmalıdır. Ekstraksiyon prosesindeki çözücünün seçiciliğı; çözücü türüne, sistem sıcaklığına ve atık sudaki fenol miktarına bağılıdır (Gucbilmez, 2022). Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, biyolojik ve termal ayrıştırma yöntemlerine göre birtakım avantajlar sağlamaktadır. Biyolojik süreçlerde yüksek dozda CP'lerden etkilenen

mikroorganizmaların kullanılması ve termal ayrışma yönteminin CP'lerin ısınması nedeniyle önemli miktarda enerji gerektirmesi, bu yöntemlerin temel dezavantajları arasındadır (Sulaiman vd., 2019).

Adsorpsiyon yöntemi, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından organik kirleticilerin (OP'ler), özellikle CP'lerin giderilmesi için ideal tekniklerden biri olarak kabul edilmiştir. Fenolik bileşik grubunda yer alan, organizmalar ve insan sağlığı üzerine olumsuz ve potansiyel zararlarının yanı sıra hoş olmayan tat-koku oluşumu ve çevre kirliliğine sebep olan CP'lerin çevresel olarak kabul edilebilirlik limitlerine ilişkin katı düzenlemeler göz önüne alındığında, atık su kaynaklarından uzaklaştırılmaları veya imha edilmeleri üzerinde durulması gereken önemli bir çevresel sorun durumundadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki özellikle kağıt ve tekstil endüstrilerinden gelen birçok endüstriyel atıkta bulunan, zehirli ve atık sulardan arındırılması gereken toksik bileşikler olan CP'lerin ayrışmaya dirençli yapıları, bu bileşikleri hidrosfere boşaltmanın önemli bir kirlilik kaynağı oluşturması anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon; yüksek verimlilik, düşük yatırım ve işletme maliyeti, işletme kolaylığı, tasarımda basitlik ve esneklik, toksik bileşiklere karşı duyarsızlığı nedeniyle diğer giderim tekniklerine kıyasla birçok avantajı barındıran bir yöntemdir. Ayrıca kaliteli atık su üretimi ve ozon, serbest radikaller gibi zararlı maddelerin oluşmaması da bu yöntemin diğer avantajlarıdır (Garba vd., 2019; Hadi vd., 2021).

Adsorpsiyon çalışmalarında, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip özel yapıları nedeniyle, OP'lerin sucul ortamlardan verimli bir şekilde uzaklaştırılması için birçok adsorbent malzeme kullanılmaktadır. Ancak adsorbent kullanımının ana dezavantajı, su ortamından adsorbentlerin geri kazanım sorunudur. Bu sorunun giderimi için, kirleticilerin adsorpsiyonu sürecinde manyetik partikül (MP) teknolojisi kullanılmaya başlanmış ve elde edilen veriler adsorpsiyon veriminin ve yüksek geri kazanım oranı sayesinde adsorbentin yeniden kullanılabilirlik potansiyelinin önemli ölçüde arttığını ortaya koymaktadır (Garba vd., 2019; Hadi vd., 2021).

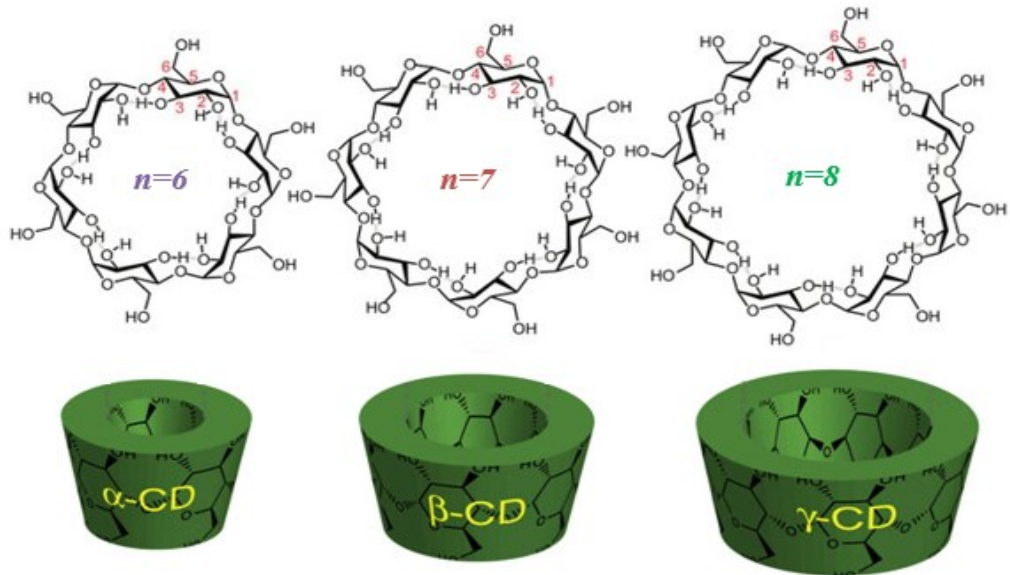
2.3 Siklodekstrinler

Siklodekstrinler (CD'ler), nişastanın enzimatik parçalanması sonucu oluşan konik silindir şeklindeki sentetik halkalı yapılardır. CD'ler, günlük yaşamda önemli etkileri olan en dikkat çekici makrosiklik moleküller arasındadır. Konak-konuk etkileşimleri yoluyla inklüzyon kompleksleri oluşturmak için diğer bileşikler kapsülleyebilen hidrofobik bir boşluktan (kavite) oluşan özel bir yapıya sahiptirler. Bu özel karakteristik yapıları nedeniyle 130 yılı aşkın süredir araştırmacıların ilgisini çeken CD'ler, günümüzde su arıtımı başta olmak üzere ilaç, kozmetik, gıda, biyoteknoloji, tıp, tarım, tekstil ve nanoteknoloji gibi çeşitli endüstriyel alanlardaki uygulamaların temelinde yer almaktadır (Crini, 2020; Morin-Crini vd., 2021).

CD'ler ilk olarak 1891 yılında Fransız eczacı ve kimyager Antoine Villiers tarafından keşfedilmiştir. Villiers, patates nişastasının *Bacillus amylobacter* bakterisi ile sindiriminden "selülozin" adını verdiği kristalimsi bir dekstrin sentezlemiştir. 20. yüzyılın başında Avusturyalı mikrobiyolog Franz Schardinger, gıda bozulmaları üzerine yaptığı araştırmalar sırasında 'kristalize α -dekstrin' ve 'kristalize β -dekstrin' olarak isimlendirdiği iki kristalize ürünün oluşumunu gözlemlemiştir. Schardinger, bu iki dekstrinin hazırlanması ve ayrılmasına ilişkin ilk ayrıntılı açıklamayı bildiren kişidir. 1940'larda Alman kimyager Freudenberg ve çalışma arkadaşları CD moleküllerinin siklik oligosakkarit yapısını aydınlatarak γ -CD'yi keşfetmişlerdir. CD'lerle ilgili ilk patent, CD inklüzyon komplekslerini tanımlayan Freudenberg, Cramer ve Plieninger tarafından 1953 yılında alınmıştır. Bu patent, ilaç formülasyonlarında CD uygulamalarının başlangıç noktası olarak kabul edilirken hem akademik araştırmalar hem de endüstriyel uygulamalarda CD'leri odak noktası haline getirmiştir. 1957'de Amerikalı kimyager ve biyokimyacı Dexter French, sırasıyla 9 ve 10 glikopiranoz monomeri içeren δ -dekstrin ve ϵ -dekstrin gibi iki büyük CD molekülünün varlığını bildirmişlerdir. Glikopiranoz sayısı az olan küçük CD moleküllerinin, inklüzyon kompleksi oluşumu için daha elverişli olduğu belirlenmiştir. 1980 yılında Saenger, nişasta ve türevlerinin siklizasyon reaksiyonu ile CD'lere dönüştürülmesinden amilaz CGTaz'ın sorumlu olduğunu tespit etmiştir. Bu tespit, CD'lerin seri üretimine olanak sağlamıştır (Morin-Crini vd., 2021; Wüpper vd., 2021).

2.3.1 Siklodekstrinlerin yapısı ve özellikleri

Siklomaltozlar, sikloamilozlar ve Schardinger dekstrinler olarak da bilinen CD'ler, nişasta ve nişasta türevlerinin bakteriyel enzim siklodekstrin glikozil transferaz (CGTaz) tarafından parçalanmasıyla sentezlenen bir grup siklik oligosakkarittir. CD'ler, α -1,4-glikozidik bağlarıyla bağlı altı veya daha fazla glikopiranoz monomerinden oluşmaktadır. 6 ile 12 arasında glikopiranoz monomerinden oluşan CD'lerin bulunduğu bilinmektedir ancak bunlardan sadece α , β ve γ -CD olarak adlandırılan ve glikopiranoz monomeri sayıları sırasıyla 6, 7 ve 8 olan doğal CD'ler endüstriyel olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır (Şekil 2.1). 6'dan düşük glikopiranoz monomeri içeren CD'lerin üretiminin stokiyometrik kısıtlamalar nedeniyle sterik olarak mümkün olmadığı bildirilmiştir. Doğal CD'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Wüpper vd., 2021).

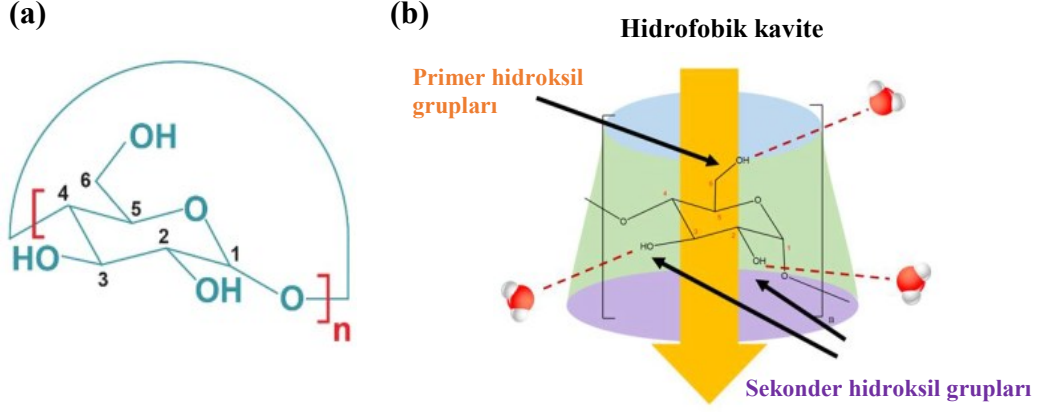


Şekil 2.1 α , β , γ -CD moleküllerinin kimyasal ve üç boyutlu yapıları

Çizelge 2.2 Doğal CD'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Poulson vd., 2021; Wüpper vd., 2021)

Özellik	α -CD	β -CD	γ -CD
Kimyasal adı	Siklohekzaamiloz	Sikloheptaamiloz	Siklooctaamiloz
Kimyasal formülü	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Molekül ağırlığı, g/mol	972	1135	1297
Yüksekliği, Å	7.8	7.8	7.8
Kavite çapı, Å	4.7-5.2	6.0-6.4	7.5-8.3
Dış Çapı, Å	14.6	15.4	17.5
Kavite Hacmi, Å ³	174	262	427

CD'lerin geometrik yapıları silindirik kesik koni şeklindedir. Bu görünüm, yapılarındaki glikopiranoz monomerlerinin ⁴C₁ sandalye formunda diziliminden kaynaklanmaktadır. Düz simetrik silindir yerine kesik koninin oluşumu, serbest hidroksil gruplarının yönlerini değiştirmelerine olanak tanır. Sandalye formu ile bütün hidroksil grupları molekülün dış yüzeyinde toplanırken C₂ ve C₃ atomlarına bağlı sekonder hidroksil grupları halkanın geniş kenarında, C₆ atomlarına bağlı primer hidroksil grupları ise dar kenarda bulunmaktadır. Molekülün apolarlığını sağlayan C₃ ve C₅ hidrojen atomları ve glikozidik oksijen köprüleri, CD molekülünün kavitesinde bulunmaktadır ve kavite, molekülün dış yüzeyinin aksine hidrofobik karakterdedir. Hidroksil gruplarının molekülün dış yüzeyinde bulunması dış yüzeye hidrofilik özellik kazandırırken, su molekülleriyle hidrojen bağı kurarak CD'lerin suda çözünebilmesini sağlamaktadır. Kavitenin apolar olması, CD'lerin farklı hidrofobik moleküllerle inklüzyon kompleksleri oluşturabilmelerine olanak sağlamaktadır (Şekil 2.2) (Avcı ve Dönmez, 2010; Poulson vd., 2021).



Şekil 2.2 a) Glikopiranoz monomerinin kimyasal yapısı
b) CD molekülünün özel yapısının şematik gösterimi
(Morin-Crini vd., 2021; Poulson vd., 2021)

CD molekülleri, sahip oldukları halkalı yapının dış yüzeyinin hidrofilik olmasından dolayı suda çözünmektedir. Sıcaklıkla birlikte sudaki çözünürlükleri artan CD'ler, birçok organik çözücünde ise çözünmemektedir. CD türleri arasında sudaki çözünürlüğü en düşük olan β -CD'dir. Yapısındaki bir glikopiranoz monomerinin, C₃ hidroksil grupları ile oluşturduğu hidrojen bağları sayesinde molekülde sekonder bir hidrojen kemeri oluşmakta ve bunun sonucunda β -CD sağlam bir yapı kazanmaktadır. Bu hidrojen bağları, β -CD'nin ortamda bulunan su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturma yeteneğini azaltarak sudaki çözünürlüğünü düşürmektedir. α -CD molekülünde bir glikopiranoz monomerinin bükük formda olması nedeniyle hidrojen kemeri tamamlanmamış durumdadır. Gergin halkasal yapısı α -CD'nin, 4 hidrojen bağı oluşturabilmesini ve su molekülleriyle etkileşimini artırarak çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır. γ -CD ise su ile etkileşime giren hidroksil gruplarının fazlalığı ve sahip olduğu esnek yapısı nedeniyle α ve β türlerine kıyasla çözünürlüğü en yüksek olan CD'dir (Çizelge 2.3) (Avcı ve Dönmez, 2010).

Çizelge 2.3 Doğal CD'lerin sudaki çözünürlükleri (Poulson vd., 2021)

Sıcaklık, °C	α -CD	β -CD	γ -CD
25	12.8	1.8	25.6
45	29.0	4.5	58.5
60	66.2	9.1	129.2

*Çözünürlük değerleri, g/100 mL cinsinden verilmiştir.

Sahip oldukları primer ve sekonder hidroksil grupları sayesinde su ve diğer polar çözücülerle hidrojen bağı oluşturabilen CD'lerin hidrojen bağı kapasiteleri farklılık göstermektedir. Hidrojen bağı donör ve akseptör sayısına göre belirlenen hidrojen bağı kapasitesi, oktanol/su dağılım katsayısının logaritmik değeri olan negatif $\log P_{o/w}$ değeri ile verilmektedir (Çizelge 2.4) (Poulson vd., 2021)

Çizelge 2.4 Doğal CD'lerin $\log P_{o/w}$ değerleri ve hidrojen bağı kapasiteleri (Poulson vd., 2021)

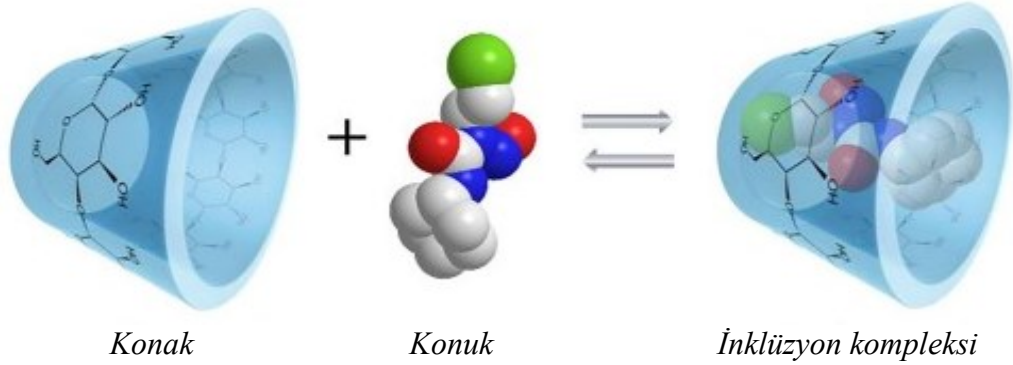
Özellik	α -CD	β -CD	γ -CD
Log P	-12.7	-14.82	-16.93
Akseptör sayısı	30	35	40
Donör sayısı	18	21	24

Doğal α , β ve γ -CD'lerin sudaki çözünürlüklerinin sınırlı olması, kompleks oluşturuca ajanlar olarak uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırabilmek ve suda kolay çözünür yapıları elde edebilmek için CD'ler çeşitli reaktiflerle reaksiyona sokulmaktadır. Buna örnek olarak; doğal CD'lerin; propilen oksitle tepkimesi sonucu oluşan HP- β -CD ve HP- γ -CD gibi hidroksipropillenmiş CD türevleri, monokloroasetik asitle tepkimesi sonucu oluşan CM- β -CD gibi karboksimetillenmiş CD'ler, metil iyodürle tepkimesi sonucu oluşan RM- β -CD gibi metillenmiş CD türevleri ve 4-bütan sültonla tepkimesi sonucu oluşan SBE- β -CD ve SBE- γ -CD gibi sülfobütileter CD'ler verilebilir. Bu tepkimelerde hidroksil gruplarının yer değiştirmesi rastgeledir ve çözünürlüğü 500 mg/mL'nin üzerinde olan izomerik bir karışım elde edilir. RM- β -CD'de olduğu gibi, hidrofilik hidroksil gruplarının daha lipofilik metoksi gruplar ile rastgele yer değiştirmesi bile çözünürlüğün önemli ölçüde değişmesini sağlamaktadır. Doğal CD'ler yer değiştirme olgusu sayesinde kristal katılardan fiziksel olarak daha kararlı, amorf izomer karışımlarına dönüşmektedir. Kristalin doğal CD'lerin izomer karışımına dönüştürülmesi, hem CD'lerin çözünürlüğünü hem de bulundukları kompleks yapıların çözünürlüğünü artırmaktadır. Ek olarak amorf CD'ler, çözünürlüğü düşük lipofilik kristalin bileşiklerle amorf kompleksler oluştururlar (Jansook vd., 2018).

Alkali koşullar altında yüksek kararlılık gösteren CD'lerin pK_a değerleri, 12.1-13.5 arasında değişmektedir. Asit hidrolizine dirençli olsalar da hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi güçlü asitler, CD halkasının açılmasına ve ardından çeşitli lineer oligosakkaritlerin ve glikoz birimlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Hidroliz hızı, asit derişimi ve sıcaklık artışıyla birlikte artmaktadır. Ancak buna rağmen CD'lerin, bazlar tarafından yüksek sıcaklıkta dahi hidrolize edilmeleri oldukça zordur. Ayrıca CD'ler toprakta bulunan birçok mikroorganizma tarafından biyolojik olarak parçalanabilmektedir (Çetintaş, 2022).

2.3.2 İnküzyon kompleksi mekanizmaları

İnküzyon kompleksi, bir konakçı molekülün bir konuk molekülü kavitesinde tutması ile oluşan kompleks yapılarıdır (Şekil 2.3). Polar hidrofilik bir dış yüzey ve hidrofobik bir iç yüzeye sahip olan CD komplekslerinde konuk molekül, molekül kavitesinde tutulmaktadır. İnküzyon kompleksi oluşumu sonrasında konuk molekülün fiziksel özelliklerinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Konuk molekülün reaksiyon dayanımı ve düşük çözünürlüğe sahip moleküllerin çözünürlükleri artabilmekte, uçucu maddelerin buharlaşma hızı azalabilmektedir (Akçakoca ve Atav, 2006; Avcı ve Dönmez, 2010).



Şekil 2.3 İnküzyon kompleksi oluşum mekanizması (Tian vd., 2020)

CD'ler, alkil glikozitler, kiral bileşikler, dallı veya siklik alkil grupları, aromatik moleküller, boyar maddeler, alkoller ve proteinler dahil olmak üzere birçok molekülle kompleks oluşturabilmektedir. CD ile konuk moleküller arasındaki etkileşimler, yüksek denge sabitine sahip kararlı bir kompleks ortaya çıkarabilir. Kompleks oluşumu; konuk molekül, çözücü türü ve CD derişimine bağlı bir denge üzerinden yürümektedir. CD ile konuk moleküller arasında hidrojen köprüleri, Van der Waals

kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimler meydana gelerek çözeltide dissosiyasyon-assosiyasyon dengesi oluşmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2006; Poulson vd., 2021).

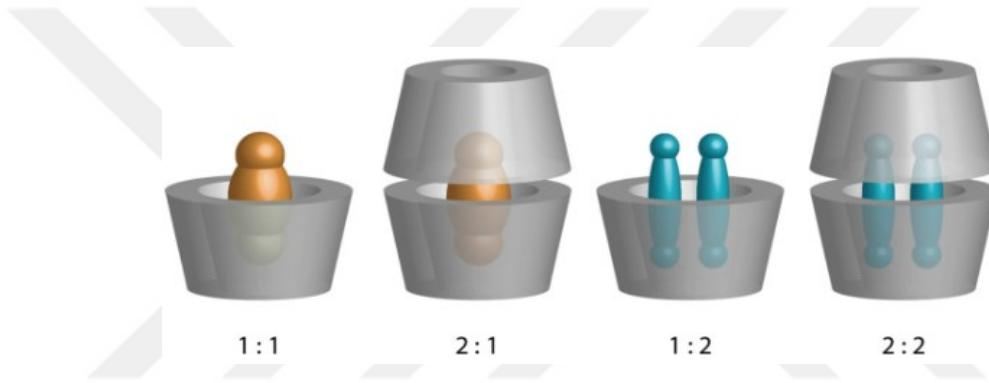
Molekülün kavite yüksekliği α , β ve γ -CD'ler için aynı olmasına rağmen yapılarındaki glikopiranoz monomerlerinin sayısı, kavite çapını ve hacmini belirlemektedir. Bu boyutlara bağlı olarak; α -CD alifatik zincirli bileşiklerle, β -CD aromatik ve heterosiklik bileşiklerle, γ -CD ise steroid gibi daha büyük bileşiklerle kompleks oluşturabilmektedir (Akçakoca ve Atav, 2006).

İdeal bir kompleks oluşumu için, konak ile konuk molekül arasındaki boyutsal uyum en önemli etkenlerden birisidir. Konak molekülün kavite boyutları ve konuk molekülün fonksiyonel grupları boyutsal uyumu belirleyen parametrelerdir. CD'ler sadece kavitasyon çapına uygun büyüklükteki konuk moleküllerle etkileşime girerek kompleks oluşturma eğilimindedirler. Optimum kompleks oluşumu için, bağlanacak olan konuk molekülün kaviteyi doldurması ve kavite çeperleri ile temas etmesi gerekmektedir. CD kavitesi, uygun nitelik ve büyüklükteki polar olmayan birçok konuk molekülün tutunabileceği lipofilik bir mikro ortam sağlayarak inklüzyona zemin hazırlamaktadır. Bu nedenle, hidrofobik moleküllerin CD kavitesine olan afinitesi genellikle hidrofilik moleküllerden daha fazladır. Dolayısıyla uygun büyüklükteki apolar konuk moleküllerin uygun boyuttaki CD kavitesine girmesiyle ideal bir inklüzyon kompleksi oluşmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2006; Vatansever, 2015).

Kompleks oluşumundaki bir diğer etkin mekanizma; CD, konuk molekül ve çözücü arasındaki termodinamiksel etkileşimdir. Diğer bir ifadeyle kompleks oluşumu için konuk molekülü kavite içerisine itecek bir kuvvetin varlığıdır. Bu itici kuvvet, CD kavitelerindeki su moleküllerinin uygun konuk moleküller ile yer değiştirmesidir. CD molekülleri suda çözündüğünde, kavitede bulunan polar su molekülleri apolar iç yüzey tarafından itilerek enerjik olarak kararsız yapıya dönüşürler. Apolar kaviteye yerleşen konuk molekülün su molekülleri ile yer değiştirmesiyle, enerjik olarak kararlı inklüzyon kompleksi oluşmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2006; Vatansever, 2015; Çetintaş, 2022).

CD molekülleri, farklı boyutlardaki konuk moleküllerle, kavite boyutlarına bağlı olarak, farklı stokiometrik oranlarda inklüzyon kompleksi oluşturabilir (Şekil 2.4).

Genellikle konuk molekül ile CD arasında kompleks oluşurken 1:1 (konuk:konak) stokiyometrik oran beklenmektedir. Ancak bazı durumlarda 1:2 veya 2:1 kompleks oluşumu da gözlenebilmektedir. 1:2 kompleks oluşumunda konuk molekülün her iki ucu ayrı bir CD molekülü tarafından tutulmaktadır. 2:1 kompleks oluşumunda ise iki konuk molekül bir CD molekülü ile kompleks oluşturmaktadır. γ -CD, geniş kavitasyon yapısı sayesinde α -CD, β -CD'den farklı olarak üçlü inklüzyon kompleksi oluşturabilmektedir. Bu duruma örnek olarak; kristal violet ve metilen mavisinin β -CD ile 1:1 oranda inklüzyon kompleksi oluştururken, γ -CD ile 2:1 inklüzyon kompleksi oluşturmaları verilebilir. Benzer şekilde Roccellin gibi azo boyarmaddeleri α -CD ile kompleks oluşturmazken, β -CD ile 1:1, γ -CD ile 2:1 oranında inklüzyon kompleksi oluşturmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2006; Çetintaş, 2022).



Şekil 2.4 Inklüzyon komplekslerinin temel stokiyometrilere (Crini, 2014)

Inklüzyon kompleksi oluşumunda, dengeyi kompleks oluşum yönüne kaydıran ve enerjik olarak uygun dört temel etkileşim söz konusudur. Bu etkileşimler; apolar CD kavitesinden polar su moleküllerinin çıkması, su moleküllerin çıkması sonucu hidrojen bağlarının sayısındaki artış, hidrofobik konuk molekül ile sıvı faz arasındaki itici kuvvetlerin azaltılması ve konuk molekülün CD'in apolar kavitesine bağlanması ile hidrofobik etkileşimlerin artmasıdır (Akçakoca ve Atav, 2006).

CD'lerin bilinen en önemli özelliği, katı, sıvı ve gaz fazındaki bileşikler ile inklüzyon kompleksi oluşturabilme yeteneğidir. Çözelti dinamiği, sıcaklık ve çözücü kullanımı, CD'lerin bu bileşikler ile inklüzyon kompleksi oluşumunu etkileyen önemli faktörlerdir (Akçakoca ve Atav, 2006).

Çözelti dinamiği: Kristal formdaki CD'lerin sadece yüzey molekülleri ve konuk molekül ile temas durumunda olan bölgeleri inklüzyon kompleksi oluşturmaya elverişlidir. Çözelti formunda ise temas yüzeylerinin artması nedeniyle CD

moleküllerinin inklüzyon kompleksi oluşturma potansiyeli artmakta ve kompleks oluşumu için daha elverişli bir ortam sağlanmaktadır. CD ve konuk molekülün çözünürlüğünü artırmak için ısıtma işleminin uygulanması, kompleks oluşum olasılığını artırmaktadır. Özellikle konuk molekül sıvı faz içerisinde, çözünebilir formda veya küçük partiküller halinde dispers olmuş ise kompleks oluşumu daha hızlı gerçekleşmektedir (Akçakoca ve Atav, 2006).

Sıcaklık: Inklüzyon kompleksinin sıcaklık artışıyla birlikte çözünürlüğü artarken stabilitesi düşebilmektedir. Bu nedenle optimum düzeyde kompleks oluşumu için bu etkilerin dengesini gözetmek gerekmektedir. Inklüzyon komplekslerinin termal kararlılığı, konuk molekülün yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Komplekslerin büyük bir kısmı yaklaşık 60°C’de stabilitesini kaybetmektedir. Bununla birlikte konuk-konak molekül etkileşiminin kuvvetli bağlarla sağlandığı ve çözünürlüğü düşük olan inklüzyon komplekslerinin termal kararlılığı nispeten daha yüksektir (Akçakoca ve Atav, 2006).

Cözücü Kullanımı: Sıvı fazda çözünen CD molekül sayısının fazlalığı, konuk moleküllerle olan etkileşimi artırarak moleküllerin kompleks oluşturma olasılığını artırmaktadır. Ancak kullanılan çözücü CD ile kompleks oluşturuyorsa, konuk molekül CD kavitesine yerleşen bu çözücü ile yer değiştirebilme özelliğine sahip olmalıdır. Bu özelliğinden dolayı inklüzyon kompleksi oluşum reaksiyonlarında en çok kullanılan çözücü sudur. Oluşturulacak komplekslerde çözücü bulunması istenmiyorsa, kullanılan çözücünün sistemden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi için kaynama noktası düşük bir çözücü tercih edilmelidir. CD kavitesine bağlanacak olan konuk molekül suda çözünmüyorsa, kompleks oluşumu çok yavaş gerçekleşmekte ve neredeyse imkansız hale gelmektedir. Bu durumda hem kompleks oluşum hızını artırmak hem de daha fazla kompleks oluşumunu sağlamak amacıyla organik çözücü kullanılması gerekebilmektedir. Kullanılacak olan organik çözücü, konak molekülün yapısını bozmamalı, onunla kompleks oluşturmamalı ve buharlaşma ile kolayca uzaklaştırılabilmelidir. Bu tür organik çözücülere örnek olarak etanol ve dietil eter verilebilir. Kompleks oluşumuna, kullanılacak olan çözücünün miktarı da etki etmektedir. Fazla miktarda çözücü kullanımı, seyreltik çözelti oluşumuna ve CD moleküllerinin konuk moleküllerle temas ederek inklüzyon kompleksi oluşturma olasılığının azalmasına sebep olabilmektedir (Akçakoca ve Atav, 2006; Çetintaş, 2022).

Yağlar gibi yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerin, inklüzyon kompleksleri oluşumunda CD molekülünden ziyade kendi aralarında etkileşime girme eğilimine sahip olmaları stabilitesi düşük ve az sayıda kompleks oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumda çözücü olarak fazla miktarda su kullanılarak ve kuvvetli bir karıştırma ile yağ moleküllerinin izole edilmesi ve çözelti içerisinde iyi dispers olmaları sağlanmalıdır. Bu sayede yüksek kararlılıkta inklüzyon kompleksleri oluşturulabilmektedir (Akçakoca ve Atav, 2006).

2.3.3 Siklodekstrin kullanım alanları

Inklüzyon kompleksi, her bir konuk molekülün kavite içerisinde CD molekülleriyle çevrenmesi sonucu konuk molekülün mikro kapsüllendiği kompleks bir yapıdır. Mikro kapsüllenmeyi içeren bu yapı, konuk molekülün fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerinde avantajlı değişikliklere yol açarak proseslerde etkin rol oynamasına imkan vermektedir. Bu avantajlı değişikliklerden bazıları şunlardır;

- Işığa veya oksijene duyarlı maddelerin stabilizasyonu
- Konuk moleküllerin kimyasal reaktivitesinin modifikasyonu
- Çok uçucu maddelerin fiksasyonu
- Maddelerin çözünürlüğünün iyileştirilmesi
- Maddelerin mikroorganizmalar tarafından bozulmasına karşı koruma
- Kötü koku ve tadın maskelenmesi
- Pigmentleri veya maddelerin rengini maskeleyme
- Konuk moleküller ile siklodekstrinlerin katalitik aktivitesi

(Martin Del Valle, 2004).

Birçok organik molekül ile inklüzyon kompleksi oluşturabilen CD'ler, sahip oldukları bu özelliklerin yanı sıra suda çözünebilmeleri, düşük toksisiteleri, biyoyumlulukları, biyolojik parçalanabilmeleri ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle başta gıda, kozmetik, tekstil, çevre ve farmasötik endüstrileri olmak üzere birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Çetintaş, 2022).

2.3.3.1 Çevresel uygulamalar

Çevre biliminde CD'ler, organik kirleticilerin ve ağır metallerin topraktan, sudan ve atmosferden uzaklaştırılmasında ve organik kirleticilerin çözünürlüğünde önemli bir

rol oynamaktadır. CD'ler, yüksek stabilite, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbent maddeler olarak tanımlanmaktadır. Uygun fizikokimyasal özellikleri ile kirleticilerin kapsüllenmesini ve adsorpsiyonunu mümkün kılan CD bazlı adsorbentler, spesifik afinite, basit tasarım ve düşük maliyetleri nedeniyle atık su arıtımı için yeni nesil adsorbentler olarak dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar, atık suyun β -CD ile arıtılmasından sonra atık suda bulunan fenol, *p*-CP ve benzen gibi birçok aromatik toksik hidrokarbon seviyelerinin önemli ölçüde azaldığını ortaya koymaktadır. Çevresel alanlarda, yaygın olarak adsorbent ve toksik olmayan siklik oligosakkarit olarak kullanılan ve biyolojik olarak parçalanabilen CD'ler çevre dostu moleküller olarak tanımlanmaktadır. Sınırlı suda çözünürlükleri CD'lerin, ayırma ve saflaştırma proseslerinde doğrudan kullanımına imkan vermezken polimerizasyon tepkimeleriyle veya katı bir destek üzerine tutturularak suda çözünmeyen formlarının oluşturulmasını gerektirmektedir. Çevre güvenliği açısından önemli olan bir husus da pestisit formülasyonlarında CD'lerin kullanılmasıdır. Yüksek mekanik özelliklere ve fiziksel dayanıklılığa sahip silika boncukları ile CD moleküllerinin oluşturduğu inklüzyon kompleksinin adsorbent olarak kullanımı yenilikçi ve atık gideriminde umut verici bir materyal olarak ortaya çıkmaktadır. Oluşturulan bu ve buna benzer kompleks yapılar, hedef kirleticilere karşı güçlü bağlanma afiniteleri ve nispeten yüksek kirletici adsorpsiyon kapasiteleri ile göze çarpmaktadır. Tüm bunlara ek olarak CD'ler, CD türevleri ve CD bazlı materyaller, günümüzde tarım, enerji, biyoteknoloji, nanoteknoloji, arıtım tesisleri ve endüstri gibi çevresel alanlarla ilişkili birçok uygulama ve sektörde geniş kullanıma sahiptir (Poulson vd., 2021; Çetintaş, 2022).

2.3.3.2 Farmasötik uygulamalar

Farmasötik endüstrisinde CD'ler, sudaki çözünürlüğü düşük ilaç aktif maddelerin çözünürlüğünü ve çözünme hızını artırarak biyoyararlanımlarını ve stabilitelerini geliştirmek amacıyla ilaç bazlı kompleks oluşturucu maddeler olarak kullanılmaktadır. Oluşturulan ilaç-CD inklüzyon kompleksleri, ilaçların terapötik etkilerini ve kullanım potansiyellerini artırarak ilaçların yan etkisini azaltabilen ve membranlardan ilaç geçişini kolaylaştırabilen mekanizmalardır. Bunun yanı sıra ilaç-CD kompleksleri, gastrointestinal ve oküler tahrişi azaltmak ve önlemek, hoş olmayan koku ve tatları azaltmak ve gidermek, ilaç formülasyonundaki olası ilaç-ilac veya ilaç-katkı maddesi etkileşimlerini önlemek için de kullanılmaktadır. CD'ler peptid ve proteinlerin de

biyoyararlanımlarını artırabilmektedir. Buna yönelik en bilinen mekanizma, CD'lerin çözücü ile etkileşen amino asit zincirleri ile etkiyerek protein agregasyonunu önlemesidir. Tüm bu potansiyel nitelikler, yeni ilaç formülasyonlarının farklı CD komplekslerine uygun tasarımı dahil olmak üzere farmasötik kimya alanında CD'leri gözde materyaller olarak ön plana çıkartmaktadır (Çelen vd., 2015; EMA, 2017; Çetintaş, 2022). Mikro ve nanopartiküllere kadar uzanan farklı ilaç taşıyıcı sistemlerde, ilaç salınımı ve kontrolü güncel çalışma konuları arasındadır.

CD'ler, inklüzyon kompleksi oluşturma özelliklerinden dolayı moleküler ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Birçok ilaç molekülünün enkapsülasyonu için uygun moleküller olan CD'lerin biyolojik reseptör düzeyinde tanıma kabiliyetleri yoktur. Ancak CD'ler, biyolojik olarak tanınabilen antenlerle modifiye edilerek ilaçların istenilen bölgeye hedeflendirilmesinde kullanılabilmesi açısından elverişli moleküllerdir. Ligand-reseptör etkileşimleri ile hedeflendirmenin yanı sıra, özellikle kanser hücrelerinde folik asit reseptörlerinin fazla salgılanması nedeniyle terapötik ilaçların CD-folik asit konjugasyonu ile hedeflendirilmesi olasıdır. İlacın istenilen bölgeye uygun dozda ve ideal sürede ulaştırılması ve biyoyumluluk, ilaç taşıyıcı bir sistemin en önemli parametreleridir. CD inklüzyon kompleksleri; biyoyumlu, gastrointestinal kanaldan emilimleri düşük olan, biyolojik membranlardaki kolesterol gibi bileşenlerle etkileşime girerek membran akış özelliklerini değiştirebilen, konuk molekülün fizikokimyasal özelliklerini ve biyolojik membranlardan geçişini artırabilen moleküllerdir. Monomerik CD'lerin ilaç yükleme kapasitelerinin getirdiği sınırlamayı gidermek için oluşturulan CD bazlı polimerik yapıların kullanılmasıyla ilaç yükleme kapasitesi yaklaşık 30 kat artırılabilir. Buna ek olarak CD etkinliği polimer, organik asit, metal iyonları veya lipidler gibi üçüncü bir bileşenin yapıya eklenmesiyle oluşan üçlü kompleks ile artırılabilir (Çelen vd., 2015). CD polimerleri ile; fiziksel ve mekanik özellikler, uyarı-cevap etkinliği, konuk hapsetme, ayarlanabilir sirkülasyon zamanı ve salınım özellikleri açısından önemli fonksiyonel karakteristikler sergileyen nano boyutta sistemler de tasarlanabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı hasarlı organlara terapötik ilaçların hedeflendirilmesinde ilgi odağı olan CD bazlı sistemlerin çok sayıda farmasötik ürünün geliştirilmesinde halen kullanımı devam etmektedir (Çelen vd., 2015; Çetintaş, 2022).

2.3.3.3 Gıda uygulamaları

Gıda endüstrisi, insan sağlığını doğrudan etkileyen ve CD'lerin geniş uygulama alanı bulduğu önemli bir endüstridir. Gıda ürünlerinde bulunan vitamin, aroma, tatlandırıcı gibi ana bileşenler, bu ürünlerin bulunduğu ve depolandığı çevre şartlarından etkilenerek ürün yapısını bozmaktadır. Farklı özellikteki birçok molekülü sahip oldukları molekül boşluklarında tutabilme kabiliyetleriyle boş kapsül olarak tanımlanabilen CD'leri geleneksel enkapsülasyon tekniklerinden ayıran en belirgin özellik, enkapsüle edilen her bir molekülü etkin bir şekilde muhafaza edebilmeleridir. Enkapsülasyon tekniği ile bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri modifiye edilebilmektedir. Gıda endüstrisinde CD'ler, vitamin ve boyar maddelerin çözünürlüğünün artırılmasında, ısı, ışık ve oksijene duyarlı gıda ürünlerinin korunarak raf ömürlerinin uzatılmasında, istenmeyen tat ve koku bileşenlerinin maskelenmesinde, aroma, vitamin ve yağ asitlerinin değişen koşullara karşı stabilizasyonunda, hayvansal ürünlerden kolesterolün uzaklaştırılmasında etkin rol oynamaktadır. Plastik ambalaj üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan CD'ler, antimikrobiyal etki göstererek mikroorganizma oluşumu kısmen önlemekte ve dolayısıyla gıdaları depolanmaları sırasında koruyarak raf ömürlerinin uzamasına katkı sağlamaktadır. Acı tat bileşikleriyle kompleks oluşturabilen CD'ler, bu bileşiklerin dildeki tat tomurcuklarıyla olan etkileşimlerini azaltarak tatlandırıcılar, meyve suları ve kahve gibi gıda ürünlerinde istenmeyen acı tadın azaltılması ve giderilmesinde etkilidir (Avcı ve Dönmez, 2010).

CD'lerin gıda endüstrisindeki en önemli uygulama alanlarından biri de yumurta, süt, dondurma, krema ve peynir gibi günlük yaşamda en sık tüketilen gıda ürünlerinde bulunan kolesterolün uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem, CD-kolesterol kompleksi oluşturularak kolay ve etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Meyve ve sebze sularında bulunarak gıda ürünlerinin kararmasına neden olan fenolik bileşikler de CD ile muamele edilerek giderilebilmektedir. Buna yönelik olarak yapılan bir çalışmada, meyve sularında bulunan ve renksiz fenolik bileşikler renkli bileşiklere dönüştüren polifenol oksidaz enzimi varlığında meyve sularına β -CD eklenerek fenoller ortamdan uzaklaştırıldığında renkte kararma olmadığı gözlenmiştir. Yine yapılan başka bir çalışmada, ekmek üretiminde β -CD kullanıldığında, ekmeğin sertlik ve elastikiyetinin korunduğu ve bayatlamamanın geciktirildiği saptanmıştır. Sonuç olarak; gıda ürünlerinin değişen çevresel koşullardan daha az etkilenmesi, bozulmalarının önlenmesi, raf

ömürlerinin uzatılması ve çeşitli kirlетici madde gruplarından arındırılması için CD ve CD inklüzyon komplekslerinden yararlanılabilmektedir (Avcı ve Dönmez, 2010).

2.3.3.4 Kozmetik uygulamaları

Nano kapsülleme ajanı olarak CD'lerin kullanıldığı enkapsülasyon teknikleri, diğer sektörlere ek olarak kozmetik, kişisel bakım ve temizlik endüstrilerinde de geniş kullanıma sahiptir. CD kompleksleri ile aktif bileşenlerin fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi ve etkinliklerinin artırılabilmesi, CD'lerin kullanım yelpazesini genişletmektedir. Özellikle hijyen ve kişisel bakım ürünlerinde koku ve aroma maddelerinin verimini artırmak ve bu maddelerin hoş olmayan koku ve tatlarının maskelenmesi amacıyla CD komplekslerinden yararlanılmaktadır. Parfümlerde koku kontrolü, uçucu yağ ve bileşiklerin stabilitesini korumak veya artırmak, buharlaşarak oluşabilecek kaybı azaltarak uçucuların stabilizasyonu ve sıvı bileşiklerin kristalize edilerek özelliklerinin korunması gibi çeşitli amaçlar için kullanılmak üzere CD kompleksleri kozmetik endüstrisinde kendine yer bulmuştur. Kozmetik ürünler kapsamında yer alan kişisel bakım ürünleri, parfümler, deodorantlar ve deterjanlar gibi birçok tüketim ürününe eklenen koku kimyasallarının tüm işlevselliklerinin korunması, etkinliklerinin artırılması ve bozulmalarının önlenmesi CD enkapsülasyonu ile mümkün olmaktadır. CD bazlı bu tür konakçı yapıların, aromaterapi ve kozmetotekstil gibi yeni alanlardaki uygulanabilirliği göze çarpmaktadır (Crini vd., 2018).

2.3.3.5 Tekstil uygulamaları

Biyouyumluluk ve çevre dostu özellikleriyle CD'ler, tekstil işlemlerinde ve ürün geliştirme aşamalarında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisindeki eğirme, ön terbiye, boyama, apre ve boya çıkarma safhalarında CD'ler kullanılabilmektedir. Tekstil endüstrisindeki bu süreçler, boyama ve bitim süreçleri olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır (Bezerra vd., 2020).

Boyama sürecinde; boyama işleminde yardımcı olarak görev alan CD'ler, boyar madde ile kompleks oluşturduğunda boyama kinetiğini değiştirerek ürün yüzeyinin kimyasal modifikasyonunu sağlamakta ve boyanın difüzyon ve adsorpsiyonunu hızlandırarak kumaşın renk yoğunluğunu artırmaktadır. CD-boya kompleksinin kullanıldığı işlemler sonucu oluşan atık suyun toksisitesinin nispeten daha az olduğu

ve boyama işleminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebildiği bildirilmiştir. Ayrıca tekstil boyar maddeleriyle oluşturdukları çeşitli inklüzyon kompleksleri sayesinde boyaların özelliklerini değiştirerek boyama kalitesine de doğrudan etki etmektedirler. Anti-migrasyon ajanı olarak da görev yapan CD'ler, kumaşların kurutulması veya sertleştirilmesi sırasında kumaş yüzeyine göç etme eğiliminde olan boya moleküllerini tutucu özelliğe sahiptir. Poliester elyafların boyanması işleminde alt tabaka liflerinin renklendirilmesinde boyalar ile birlikte kullanılan, yenilenemeyen ve toksik özellikteki yüzey aktif maddelere de bir alternatif olarak göze çarpmaktadır (Bezerra vd., 2020).

Bitim süreci; tekstil ürünlerine daha iyi görünüm, tutum ve kullanım özelliği kazandırmak amacıyla uygulanan mekanik, kimyasal ve termik yöntemleri içeren son ürün işlemlerini kapsamaktadır. Bu süreç, endüstride tekstil terbiyesi olarak da adlandırılmaktadır. Tekstil terbiyesinde CD'ler, hoş olmayan kokuların absorbe edilmesinde, vitamin, biyosit, uçucu yağ ve hormonlar gibi bileşiklerin korunması veya salınımlarının kontrolü için kapsülleme maddesi olarak kullanılırlar. Aktif bileşenlerle CD arasında oluşturulan kompleks yapılar tıp, kozmetik ve mühendislik alanlarında tekstil ürünlerinin istenilen fonksiyonlarda kullanılmasına imkan vermektedir. CD bazlı kompleks yapılar ile aktif bileşenlerin fizikokimyasal özellikleri geliştirilerek; salınımları kontrol edilebilir, biyoyararlanımları ve stabiliteleri artırılabilir, raf ömürleri uzatılabilir, çevresel toksisiteleri azaltılabilir ve oksidasyonları önlenir. Bu sayede daha çevre dostu prosesler oluşturulurken, yeni tıbbi tekstil ürünlerinin de geliştirilmesine olanak sağlanabilir (Bezerra vd., 2020).

2.4 Siklodekstrin Bazlı Manyetik Adsorbentler

2.4.1 Manyetik nanopartiküller ve uygulamaları

Nanoteknolojinin temelini oluşturan nanopartiküller, boyutları 1-100 nm arasında değişen organik ya da inorganik malzemelerden sentezlenen mikronaltı parçacıklardır. En yaygın kullanıma sahip nanoyapılar, istenilen kullanım amacına özgü olarak sentezlenebilen karbon, metal, seramik ve polimer bazlı nanopartiküllerdir. Yüksek mekanik ve termal dayanımları, geniş yüzey alanları ve optik özelliklerinden dolayı metal bazlı nanopartiküller ilgi çekmektedir. Bunlar arasında katalizde oldukça etkili ancak sentez maliyeti yüksek olan platin, paladyum, altın ve gümüş nanopartiküllerin

yerine bakır, titanyum, kobalt, nikel, manganez, çinko ve demir gibi metallerin oksit formları tercih edilmektedir (Wu vd., 2008; Selvaraj vd., 2022).

Manyetik özelliğe sahip demir oksit nanopartiküller (MIONP'lar), sentez kolaylığı, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, reaktiviteleri ve spesifik kimyasal, optik ve manyetik özellikleri nedeniyle metal oksit nanopartiküller arasında dikkat çekmektedir. Yığın malzemelere kıyasla üstün özelliklere sahip olan MIONP'lar, yüksek koersivite, düşük Curie sıcaklığı, yüksek manyetik duyarlılık ve süperparamanyetiklik gibi birçok benzersiz özelliğe sahiptir. MIONP'ların manyetik ve elektrokimyasal özellikleri, bileşim, sentez yöntemi ve yüzey katmanlarındaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir. MIONP'lar, harici bir manyetik alan varlığında süperparamanyetik özellik sergilerler. Küçük boyut ve yüksek bir yüzey-hacim oranına sahip bu partiküller, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle aglomerasyona eğilimlidirler. Toksisite ve hücre içi penetrasyon kanallarının tıkanmasının önlenmesi açısından manyetik nanopartikül (MNP)'lerin boyutu, yeterince küçük olmalıdır (Wu vd., 2008; Selvaraj vd., 2022; Criveanu vd., 2023).

Sentez yöntemi ve koşullarına bağlı olarak sentezlenebilen birçok MIONP türü bulunmaktadır. Bunlar arasında manyetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en bilinen ve yaygın kullanılan yapılardır. Ferromanyetik olarak sentezlenen ve boyutları 15 nm'nin altında olan Fe_3O_4 yapılar, süperparamanyetizma adı verilen benzersiz bir manyetizma ortaya koymaktadır. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısı da ferromanyetik özellik sergilerken $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısının ferromanyetikliği zayıftır. MIONP'ların boyutu ne kadar küçülürse süperparamanyetik davranışları bir o kadar artmaktadır (Wu vd., 2008; Selvaraj vd., 2022; Attia vd., 2022).

Nanopartiküllerin boyut, şekil, kararlılık ve dağılıbilirliklerini kontrol etmek oldukça zordur. Yüksek kimyasal aktiviteye sahip MIONP'lar, özellikle manyetit yapı, havada kolayca oksitlenebilir ve oksitlenme sonucu genellikle manyetizma ve dağılıbilirlik kaybına uğrarlar. Ayrıca, geniş yüzey-hacim oranları nedeniyle yüzey enerjileri oldukça yüksektir. Bu yüksek enerjiyi indirmek için aglomerasyona eğilimli olan MIONP'ların stabilitesini korumak, daha fonksiyonel hale getirmek ve olası aglomerasyonu önlemek için spesifik yüzey işlemleri uygulanmalıdır. Buna yönelik olarak nanopartikül yüzeyi sürfaktan, polimer, biyomolekül gibi çeşitli organik moleküllerle veya inorganik bir tabaka ile kaplanabilir. Özellikle nanotip

uygulamalarında, MIONP'ların biyouyumlu, koloidal olarak kararlı ve fonksiyonel bir yüzeye sahip olmaları gerekmektedir. Saf nanopartiküllerin bu kriterleri sağlayarak nanotıp uygulamalarında kullanılabilir hale gelmesi, uygun bir yüzey kaplama işlemi ile mümkün olabilmektedir. Kaplama işlemi için, esnek ve değiştirilebilir partikül sistemlerini sağlayan çekirdek-kabuk yapı tercih edilir. Bu yapı, genellikle manyetit bir çekirdekten ve ilaçların, nükleik asitlerin ve proteinlerin bağlandığı polimerik bir kabuktan oluşur. Özellikle organik kaplamalar, biyouyumlulukları ve suda çözünürlükleri nedeniyle tercih edilmektedir. Polietilen glikol, polivinilpirolidon, polivinil alkol, kitosan, dekstran ve dendrimer gibi kabuk yapılar biyouyumluluklarının yanı sıra protein, enzim ve ilaç gibi biyomoleküllere bağlanabilen aktif gruplara sahip olmalıdır (Wu vd., 2008; Khodadust vd., 2013; Turrina vd., 2023).

Fe_3O_4 nanopartiküller, ortam koşullarında çok kararlı olmayıp, kolayca $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formuna oksitlenebilmekte veya asidik ortamda çözülebilmektedir. Hava ortamındaki olası oksidasyonu önlemek için Fe_3O_4 sentezi anaerobik koşullarda gerçekleştirilmelidir. Bu noktadan hareketle Fe_3O_4 nanopartiküller, atmosferik oksijen varlığında oksidasyon veya tavlama işlemi yoluyla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikül sentezi için de kullanılabilir. Alkali veya asidik ortamda kendi kimyasal stabilitesinden dolayı oksidasyon, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküller için önemli bir etki faktörü değildir (Wu vd., 2008).

MIONP'lar toksik olmama, biyouygunluk, enjekte edilebilirlik, hedef doku veya organda yüksek miktarda birikim gibi benzersiz özellikleriyle medikal uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Yüksek manyetik akı yoğunluğu tarafından çekilebilmeleri MIONP'ların özellikle hedefe yönelik ilaç taşıma sistemlerinin tasarımında ve biyomoleküllerin saflaştırma ve ayırma işlemlerinde yüksek verimle kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır. Son zamanlarda MIONP'lar, hücre, protein, nükleik asit, enzim, bakteri, virüs gibi biyolojik yapıların tespitinde de kullanılmaktadır. Ayrıca manyetik rezonans görüntülemeye kontrast ajanı taşıyıcısı olarak ve manyetik akışkan hipertermi tedavisinde ısıtma ajanı olarak çeşitli biyoygulamalarda MIONP'lardan faydalanılmaktadır. Enzim ve protein immobilizasyonu, RNA-DNA saflaştırma ve antikanser ilaçların manyetik kontrollü iletimi gibi uygulamalardaki kullanım potansiyellerinden dolayı dikkat çekici materyallerdir (Wu vd., 2008; Khodadust vd., 2013; Çakal, 2016).

MIONP'lar veri depolama, kataliz ve manyetik ferrosivilerin kullanıldığı biyoyougulamalarda da kullanılabilmektedir. Özellikle manyetik ferrosiviler ve veri depolamada kullanılan manyetik diskler, MIONP'ların sayısız ticari uygulamada entegrasyonuna yol açan önemli uygulamalı araştırma konuları arasındadır. MIONP'lar tüm bu uygulama alanlarında istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip nanoyapı malzemelerinin sentezi ve ileri düzey tasarımlarına imkan tanıyan niteliklere sahiptir (Wu vd., 2008; Khodadust vd., 2013; Çakal, 2016).

2.4.2 Manyetik nanopartikül sentezi

Biyouyumluluk, kararlılık, eşsiz boyut, monodispers dağılım, düşük toksisite ve süperparamanyetik özelliklerinden dolayı fizik, tıp, biyoloji, çevre ve malzeme bilimi gibi temel alanlarda gelecek vadeden NP'lerin etkin sentez yöntemleri birçok bilimsel araştırma ile ortaya konulmuştur. Birlikte çöktürme, termal dekompozisyon, hidrotermal sentez, mikroemülsiyon ve sonokimyasal sentez, yüksek kaliteli MIONP sentezine yönelik en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Ayrıca MIONP'lar, sol-jel, oksidasyon, elektrokimyasal, lazer piroliz teknikleri, mikrobiyal metot gibi farklı yöntemlerle de sentezlenebilmektedir (Wu vd., 2008; Çakal, 2016).

Birlikte çöktürme yöntemi, süperparamanyetik özellikte NP sentezi için büyük ölçekte uygulanabilen, basit ve etkili bir yöntemdir. Ortalama çapı 50 nm'nin altında olan partiküllerin üretilebilmesini kapsayan bu yöntem, Fe_3O_4 veya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapıları elde etmenin en geleneksel yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, demir hidroksit çekirdeklerinin ve çekirdek yapının oluşumuna izin veren tek fazlı sulu ortamda gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Sentez prosedürü, Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının bazik ortamda birlikte çöktürülmesiyle demir oksit yapısının oluşumuna dayanmaktadır. Demir tuzlarının türü ve stokiometrik oranına, ortamın iyonik kuvveti ve pH'ına, reaksiyon sıcaklığına ve diğer reaksiyon parametrelerine bağlı olarak farklı boyut, şekil, bileşim ve manyetizmaya sahip MIONP'lar sentezlenebilir. Bu yöntem ile sentezlenen MIONP'ların polidispers boyuta sahip olma eğilimleri nedeniyle manyetit oluşumu sırasında ortama sitrik ve oleik asit gibi organik şelat ajanlarının veya dekstran ve nişasta gibi polimerik ajanların eklenmesi monodispers boyutlu MIONP'ların sentezi için etkilidir (Wu vd., 2008; Reddy vd., 2012; Çakal, 2016).

En yaygın NP sentez yöntemlerinden biri de $[\text{Fe}(\text{acac})_n]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_m]$ veya $[\text{Fe}(\text{cup})_z]$ gibi demir komplekslerinin sürfaktan ve organik çözücü varlığında termal dekompozisyonudur. Bu yöntemle sentezlenen NP'lerin dar boyut dağılımı, monodispers boyut ve yüksek kristalik yapıda olmalarına karşın sadece polar olmayan çözücülerde çözünmesi yöntemin bir dezavantajıdır. Bu nedenle, bu yöntem ile sentezlenen manyetik NP'lerin biyolojik uygulamalarda kullanılabilmesi ve sulu çözelti içine aktarılabilmesi için NP yüzeyinin bir ligand ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Birlikte çöktürme yönteminde ise suda çözünebilen NP'ler sentezlenebilirken, polidispers boyutta ve kristalizasyonu düşük NP oluşumu gözlemlenebilir (Wu vd., 2008; Çakal, 2016).

2.4.3 Manyetik adsorbentlerin sentezi

Yüksek adsorpsiyon performansı ile hedef adsorbatların seçici adsorpsiyonu için ideal adsorbentler tasarlanarak geliştirilebilir. İdeal bir adsorbentin yeniden kullanılabilirlik potansiyeli kadar adsorpsiyon sonrası geri kazanımının hızlı ve kolay olması da proses verimini artırmaktadır. Bunun için manyetik ayırma tekniği iyi bir seçenektir çünkü manyetik malzemeler bir manyetik alan uygulanarak karışımlardan kolaylıkla ayrılabilir. Manyetik ayırma tekniğinin ilk uygulaması, 1973 yılında Robinson ve arkadaşları tarafından, demir oksit parçacıklarının yüzeyinde immobilize edilmiş enzimlerin ayrılmasında kullanılmıştır (Phouthavong vd., 2022).

Demir bazlı malzemeler, Fe atomlarının 3D orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların güçlü manyetik momenti nedeniyle manyetik partikül olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde demir (Fe) ve demir oksitler (manyetit ve maghemit yapı) en sık kullanılan manyetik malzemelerdir. Özellikle Fe ve Fe_3O_4 'ün manyetik alan tepkileri oldukça kuvvetlidir. Manyetik partiküllerin partikül boyutlarının, kristal yapılarının ve şekillerinin etkin kontrolünün sağlanabilmesi, manyetik adsorbent sentezindeki kilit konulardır. Yüksek kararlılıkları ve süperparamanyetik olmaları nedeniyle Fe_3O_4 partikülleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerde, Fe_3O_4 'ün yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, pozitif veya negatif yükler oluşturmak üzere pH değişimiyle birlikte protonlaştırılabilir veya protonsuzlaştırılabilir. Bu nedenle elektrostatik etkileşimler yoluyla, iyonik türleri sudan uzaklaştırmak için Fe_3O_4 bazlı adsorbentlerin kullanımı avantaj sağlamaktadır. Fe_3O_4 'teki Fe atomu, negatif yüklü türler veya bazı organik

kirleticilerin elektronca zengin fonksiyonel grupları ile kompleks oluşturmak için bir adsorpsiyon bölgesi görevi görmektedir. Manyetik partiküllerin işlevselliğini artırmak ve çekirdek yapının uygulanan manyetizmadan etkilenmesini önlemek için Fe_3O_4 yüzeyi modifiye edilebilmektedir. Manyetik adsorbentler birçok avantaj sunmaktadır. Bunlar; dış manyetik alan uygulanmasıyla yığın çözeltiden kolayca ayrılabilmesi, biyouyumlulukları nedeniyle çevre dostu olmaları, yeniden kullanılabilir olmaları, farklı hedef kirleticileri uzaklaştırmak için çeşitli organik ve inorganik fonksiyonel grupların spesifik olarak bağlanabilmesidir (Phouthavong vd., 2022).

Başta manyetit (Fe_3O_4) olmak üzere manyetik nanomalzemeler ve bunlara dayalı manyetik adsorbentler iki fazlı sistemlerdeki hareketlerinin harici bir manyetik alan kullanılarak kontrol edilebilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir. Günümüze kadar gelen süreçte, yüzeylerinde immobilize edilmiş çeşitli inorganik veya organik bileşikler içeren manyetik nanopartikülleri barındıran çekirdek-kabuk yapıları manyetik adsorbentlere yönelik birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Silika ve karbon bazlı malzemeler, grafen oksit gibi metal oksitler ve lignin, selüloz, kitosan gibi polimerlerin manyetik partiküllerle oluşturulan kompozit yapıları manyetik adsorbentlere örnek olarak verilebilir. Son yıllarda kapsüllenmiş MNP içeren nanokompozit adsorpsiyon malzemelerinin sentezine yönelik çalışmalar da yürütülmektedir. Bu yapıların sentezi, adsorbentler üzerinde MNP'lerin adsorbe edilmesi veya demir (II, III) tuzları çözeltileriyle işleme tabi tutulan adsorbentlerin yüzeylerinde MNP'ler oluşturulmasına dayanmaktadır (Karsakova vd., 2020).

Sentez yöntemleri, manyetik adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkileyen bir etkidir. İdeal sentez yöntemi, manyetik adsorbentin istenen özelliklerine, sentez yönteminin maliyeti ve ölçeklenebilirliğine bağlı olarak değişmektedir (Tatarchuk vd., 2023). Paswan vd. (2021), spinel adsorbentlerin sentezi için "aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" sınıflandırmasını kullanmışlardır. "Aşağıdan yukarıya" yaklaşımında, malzemeler, manyetik adsorbentin boyut, şekil, bileşim ve yüzey özellikleri üzerinde hassas kontrolünü sağlayan daha küçük birimlerden veya moleküllerden sentezlenmektedir. "Yukarıdan aşağıya" yaklaşımında ise, büyük yapıların daha küçük parçacıklara veya bileşenlere ayrıştırılması yoluyla malzemelerin sentezini içermektedir. "Aşağıdan yukarıya" yöntemler; birlikte çöktürme, sol-jel, hidrotermal, solvotermal, mikroemülsiyon gibi

yöntemleri içerirken yukarıdan aşağıya yöntemler ise mekanik öğütme ve darbeli lazer ablasyonu yöntemlerinden oluşmaktadır (Tatarchuk vd., 2023).

Sudaki farklı kirletici gruplarının giderimi için manyetik özelliklere sahip kompozit adsorbent malzemeler sentezlemeyi amaçlayan araştırmalar giderek daha popüler hale gelmektedir. Manyetik adsorbentlerin yüzey modifikasyonu ile işlevselliğinin artırılabilmesi, benzersiz ve seçici özelliklere sahip malzemelerin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Manyetik olmayan adsorbentlere kıyasla manyetik olarak duyarlı adsorbentlerin en önemli avantajlarından biri harici bir manyetik alanla kontrol edilebilmeleridir. Bir manyetik alan, cam ve polimerler dahil olmak üzere çeşitli malzemelere nüfuz edebilir. Bu nedenle, temassız ve tahribatsız bir teknoloji olarak göze çarpan manyetik giderim tekniği, kullanılmış adsorbentin uzaklaştırılmasına izin vererek suyun diğer adsorbatlarla yeniden kirlenmesinin önüne geçmektedir. Manyetik olarak kontrol edilebilen adsorbentler, sudan ağır metal, boya, farmasötik ve diğer birçok organik kirleticilerin adsorpsiyonunda ve atıklardan ürünlerin saflaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabilir. Manyetik adsorbent kullanımı, yüksek enerji ve maliyet gerektiren mekanik ayırma sürecinin getirmiş olduğu dezavantajları ortadan kaldırmada etkin rol oynamaktadır. Ayrıca geleneksel adsorbentlerin kullanımında karşılaşılan, giderim proseslerinin ardından çamur oluşturarak ikincil kirliliğe yol açmaları problemi manyetik adsorbent kullanımı ile giderilebilmektedir (Tatarchuk vd., 2023).

Manyetik özelliklere sahip adsorbentler, yalnızca proses ortamından kolayca çıkarılabildikleri için değil aynı zamanda hem sabit mıknatıs hem de elektromanyetik alan tarafından oluşturulan harici bir manyetik alan varlığında adsorbentin fizikokimyasal özelliklerinin modüle edilebilmesine olanak tanınmasıyla ilgi çekicidir. Uygulanan manyetik alan, manyetik hafıza olarak adlandırılan etki sayesinde hem adsorbent hem de adsorbat yapısında değişikliklere neden olabilir. Manyetik alan, adsorbatların dipol momentlerini değiştirerek adsorbent yüzeyi tarafından daha güçlü tutulmalarına neden olabilmektedir (Tatarchuk vd., 2023).

Adsorpsiyon sürecinin ardından manyetik adsorbentlerin rejenerasyonu, proses maliyeti ve etkinliği açısından dikkate alınması gereken kritik bir parametredir. Yeniden kullanılabilmesi için adsorbent yüzeyindeki kirleticilerin uzaklaştırılmasını içeren rejenerasyon prosesi, manyetik adsorbentin türüne ve adsorbe edilen kirleticinin

yapısına bağlıdır. Manyetik adsorbentlerin rejenerasyonunda kullanılan başlıca yöntemler; termal, kimyasal, biyolojik ve manyetik rejenerasyon yöntemleridir. Termal rejenerasyon yöntemi, adsorbe edilen maddeleri uzaklaştırmak için adsorbentın yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasını içerir. Kimyasal rejenerasyon, adsorbentın çeşitli kimyasallarla (örneğin; HCl, CH₃OH, CH₃OH+NaOH, CH₃OH+CH₃COOH) muamele edilerek kirletici maddelerin uzaklaştırıldığı bir yöntemdir. Biyolojik rejenerasyon yöntemi ise kirletici maddelerin mikroorganizmalar aracılığıyla adsorbent yüzeyinde yok edilmesi esasına dayanmaktadır. Diğer bir rejenerasyon yöntemi ise adsorbe edilmiş kirleticilerin hareketliliğini artırarak adsorbent yüzeyinden desorpsiyonlarını sağlamak için bir manyetik alanın kullanıldığı manyetik rejenerasyon yöntemidir. Rejenerasyon işleminden sonra, adsorbent yüzeyinde birikebilen kirleticileri veya rejenerasyon ajanlarını gidermek için adsorbent yeterince yıkanmalıdır. Bu nedenle, tekrarlanan kullanım sırasında manyetik adsorbentın performansını iyileştirmek ve korumak için uygun rejenerasyon ve yıkama prosedürlerinin uygulanması önemlidir (Tatarchuk vd., 2023).

Adsorpsiyon; kirleticilerin adsorbent tarafından hızlı ve etkin bir şekilde giderilebilmesi ve giderim prosesinin düşük maliyet, basit tasarım ve az sayıda zararlı yan ürün oluşturma gibi avantajları nedeniyle dikkat çeken bir yöntemdir. Kullanılan adsorbentlerin düşük adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı, zayıf seçicilik, kararsız performans, aktif bölgelerin deaktivasyonuna yol açan zayıf geri kazanım gibi düşük verim sunan birtakım dezavantajları bulunmaktadır. Tüm bu dezavantajlara sahip adsorbentlerle kıyaslandığında β -CD adsorbentler, üstün özellikleriyle göze çarpmaktadır. Sahip oldukları hidrofobik kavite ve hidrofilik dış kabuk sayesinde birçok farklı yapıdaki molekülle güçlü bağlanma kuvvetiyle kompleks oluşturabilme özelliğine sahip olan doğal veya modifiye edilmiş siklik oligosakkarit β -CD'ler, atık sudaki organik kirleticilerle reaksiyona girebilen yüksek yoğunluklu -OH grupları içermektedir. Bu nedenle, farklı kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için çekici bir adsorbent olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte β -CD molekülünün sudaki yüksek çözünürlüğü, adsorbent olarak kullanım pratiğini sınırlamaktadır. Bu sorun, çevre dostu çapraz bağlayıcı ajanlar yardımıyla β -CD'nin suda çözünmeyen polimer formunun oluşturulmasıyla giderilebilmektedir. Bu sayede hem etkin bir adsorpsiyon süreci yürütülürken hem de adsorpsiyon sonrasında sulu çözeltiden adsorbentın ayrılması mümkün olmaktadır. Sert aromatik yapılarıyla epiklorohidrin (EPI),

tetraflorotereftalonitril (TFPN), karboksilik asit, 4,4'-diflorodifenilsülfon (DFPS) suda çözünmeyen β -CD polimerinin sentezinde kullanılan bazı ajanlardır (Liu vd., 2020).

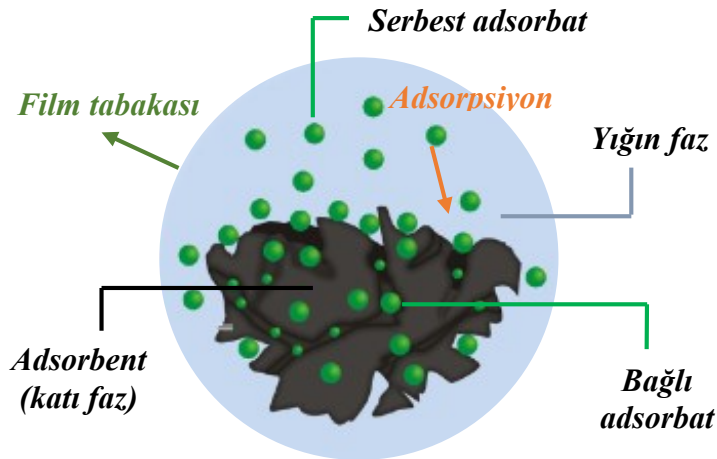
Son zamanlarda çeşitli destekler üzerinde immobilize edilmiş β -CD polimerleri, adsorpsiyon başta olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptir. Potansiyel β -CD taşıyıcıları arasında MNP'ler, yüksek kimyasal stabiliteleri ve manyetik ayırma performansları nedeniyle ideal taşıyıcılar olarak görülmektedir. MNP- β -CD inklüzyon komplekslerinde kullanılacak olan MNP'lerin yüzey modifikasyonu ile, bu komplekslerin kullanılacağı proseslerde amaca yönelik ideal manyetik kompozit materyallerin oluşturulması sağlanmaktadır (Liu vd., 2020). Zhang vd. (2015), yüzeyi silika (SiO_2) ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanopartiküllerini kullanarak konakçı-konuk etkileşimi yoluyla β -CD bazlı manyetik nanokompozit materyal ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - β -CD) sentezlemişlerdir. Helal vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş Fe_2O_3 nanopartiküller üzerine süksinil β -CD (S β CD) aşılansak S β CD-APTES@ Fe_2O_3 manyetik nanokompozitleri hazırlanmıştır. Ghosh vd. (2011) tarafından yürütölen bir çalışmada ise karbodiimid aktivasyonu ile manyetik silika nanopartiküllerin yüzeyi, yüzey üzerine karboksimetil- β -CD (CM- β -CD) aşılansak modifiye edilmiştir.

Genel olarak, çapraz bağlayıcı türü, polimerin gözenek yapısında ve hidrofobikliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Reaktiviteleri esas olarak hidroksil gruplarına dayanan CD'ler, yapısal bu özellikleriyle farklı yapılarla reaksiyona girebilirler. CD kavitesi ve polimerik ağ arasındaki etkileşimden dolayı CD çapraz bağli polimerik adsorbentler, su ortamındaki kirleticilerin gideriminde etkin kullanıma sahiptir. CD yapısına, çapraz bağlayıcı türüne ve reaksiyon koşullarına bağli olarak farklı özelliklerde CD polimerler sentezlenebilir. Diğer çapraz bağlayıcı ajanlar arasında EPI (1-kloro-2,3-epoksipropan), polisakkarit kimyasında kullanılan en yaygın çapraz bağlayıcıdır. EPI, β -CD molekülleri ile çapraz bağlama ve polimerizasyon adımlarıyla bağlar oluşturabilen fonksiyonel bir çapraz bağlama maddesidir. Atık sudan kirleticilerin gideriminde kullanılan ilk adsorbentler arasında EPI ile çapraz bağli CD bazli polimerler yer almaktadır. Suda çözünmeyen formda oluşturulan bu polimerler, atık suda bulunan kirleticilerin etkin adsorpsiyonuna olanak sağlamaktadır. EPI-CD polimerleri CD'lerin sıcaklık altında NaOH varlığında EPI ile reaksiyonu sonucu hazırlanmaktadır. Reaksiyon koşullarına bağli olarak farklı çapraz bağlanma

derecelerine sahip polimerler elde edilebilmesi adsorpsiyon proseslerinde geniş kullanım alanı oluşturmaktadır (Morin-Crini ve Crini, 2013; Liu vd., 2020; Cova vd., 2021).

2.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, maddelerin yığın fazdan katı bir yüzeydeki gözeneklere bağlanmasını içeren bir kütle aktarım işlemidir. Maddelerin herhangi iki faz arasındaki film tabakasında (gaz-katı veya sıvı-katı sınırı) birikmesi olarak da tanımlanmaktadır. Organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılan en etkili proseslerden biridir (Garba vd., 2019). Çözünen madde barındıran bir çözelti, gözenekli yüzey yapısına sahip bir katı ile temas ettiğinde sıvı-katı moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle çözünen moleküllerinin bir kısmının katı yüzeyde konsantre olmasına veya birikmesine neden olur. Bu yüzey birikiminin gerçekleştiği adsorpsiyon işleminde, katı yüzeyde tutulan çözünen madde adsorbat, üzerinde tutulduğu katı ise adsorbent olarak adlandırılır. Yığın sıvı fazdan, farklı bileşime sahip adsorplanmış bir fazın bu şekilde oluşturulması, adsorpsiyon teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen ayırmanın temelini oluşturmaktadır (Rashed, 2013).



Şekil 2.5 Adsorpsiyon prosesindeki temel terminolojiler (Url-1)

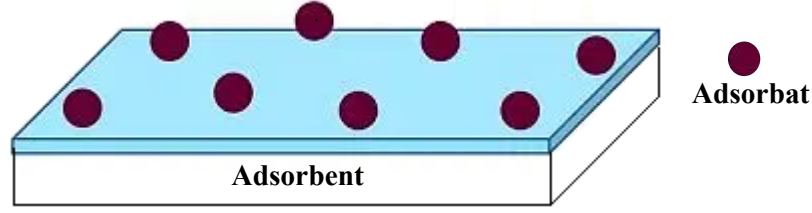
Adsorpsiyon mekanizması; adsorbentin yüzey özelliklerine ve türüne, adsorbent ile uzaklaştırılacak kirletici madde adsorbat arasındaki etkileşime, adsorbent ve adsorbatın fiziksel özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Deneysel koşullar da adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynamaktadır. Diğer giderim proseslerine kıyasla prosesin ekonomik olması, kurulum kolaylığı, yüksek tekrar kullanılabilirliğinin yanı

sıra yüksek proses verimi adsorpsiyon tekniğinin özellikle atık su arıtımında kullanım potansiyelini artırmaktadır (Alomar vd., 2023). Adsorpsiyonun ek bir avantajı, son ürün olarak toksik madde üretmemesidir. Sıcaklık, çözelti pH'ı ve başlangıç çözelti derişimi gibi fiziksel faktörler CP gideriminde adsorpsiyon verimini etkilemekte ve endüstriyel ölçekte CP giderim proseslerinin geliştirilmesinde büyük rol oynamaktadır (Garba vd., 2019).

Adsorpsiyon süreci ilerledikçe, adsorbatın yığın sıvı fazdan adsorbente geçiş miktarı minimuma düşerek dengeye ulaşır. Moleküllerin denge aşamasındaki adsorpsiyon miktarı, $q_e = V(C_0 - C_e)/m$ denklemiyle belirlenmektedir. Burada V, çözelti hacmi (L); m, adsorbent kütlesi (g); C_0 ve C_e ise sırasıyla başlangıç ve dengedeki adsorbat derişimleridir (ppm) (Rashed, 2013).

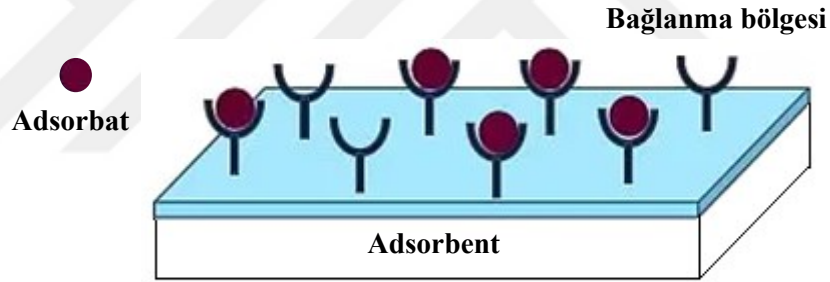
Yığın sıvı faz içerisinde, fazı oluşturan atomlar arasında iyonik, kovalent veya metalik bağlar oluşabilmektedir. Ancak adsorbentin yüzeyindeki bazı atomlar diğer adsorbent atomları tarafından tamamen çevrelenmemiştir ve bu nedenle adsorbat molekülleri tarafından çekilmektedirler. Bağlanma olayının türü, moleküllerin yapısına bağlıdır. Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat arasındaki yüzey etkileşimlerine göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır (Rashed, 2013). Adsorpsiyon işlemi, ağırlıklı olarak fiziksel bir işlem olsa da, ilgili kuvvetlere bağlı olarak kimyasal, iyonik bağlanma veya elektrostatik çekim kuvvetleriyle de gerçekleşebilmektedir (Garba vd., 2019). Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz. Bu adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda oluşabilirler (Kıvanç, 2011).

Fiziksel Adsorpsiyon: Bir diğer tanımıyla fizisorpsiyon, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals bağlarının oluştuğu tersinir bir prosestir. Fiziksel adsorpsiyon, mevcut basınç ve sıcaklık koşulları uygun olduğunda adsorbent yüzeyinde çoklu katmanlar formunda oluşmaktadır. Proses oluşumu, yüksek sıcaklık ve aktivasyon enerjisi gerektirmez. Sıvıların yüzeylerinde oluşan buharların yoğuşma sürecine benzer şekilde düşük sıcaklıklarda bile oluşabilen fiziksel adsorpsiyon prosesi herhangi bir adsorbent-adsorbat etkileşimine spesifik değildir ve 10-20 kJ/mol entalpi aralığında gerçekleşir (Garba vd., 2019; Aljamali vd., 2021).



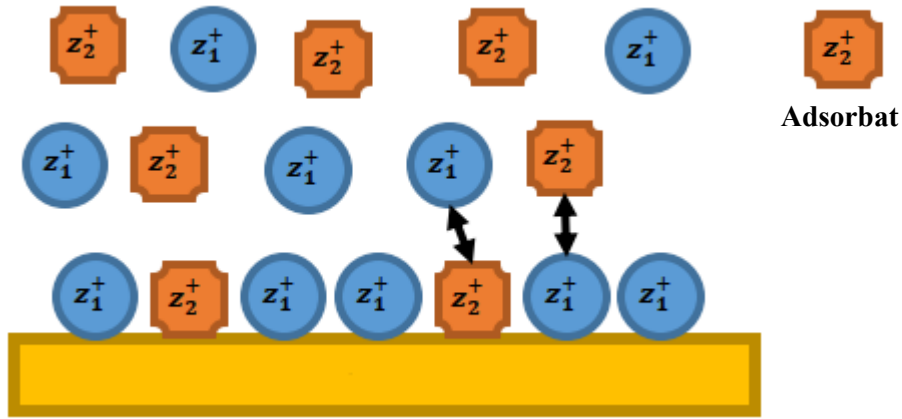
Şekil 2.6 Fiziksel adsorpsiyon mekanizması (Url-2)

Kimyasal Adsorpsiyon: Kemisorpsiyon olarak da adlandırılan ve temelde elektron değişimini içeren kimyasal adsorpsiyon prosesi, doymamış elektronlara sahip adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile adsorbatın atom, iyon veya molekülleri arasında güçlü kimyasal bağların oluştuğu tersinmez bir prosestir. Bu kimyasal bağlar tek moleküllü bir tabaka içinde oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak oluşumu için yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulur, düşük sıcaklıklarda oluşumu yavaşır ve 40–400 kJ/mol entalpi aralığında spesifik adsorpsiyon meydana gelmektedir (Garba vd., 2019; Aljamali vd., 2021).



Şekil 2.7 Kimyasal adsorpsiyon mekanizması (Url-2)

İyonik adsorpsiyon: Çözeltideki iyonik yapıdaki adsorbatların adsorbent yüzeyindeki yüklü aktif konumlara, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle tutunması sonucu oluşur. Bu adsorpsiyon türünde adsorpsiyon süreci, adsorbent ve adsorbatların iyonik kuvvetleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak gerçekleşir (Kıvanç, 2011).



Şekil 2.8 İyonik adsorpsiyon mekanizması (Algherbawi, 2022).

Adsorpsiyon; petrol, boya, yağ, gıda ve diğer birçok endüstride uygulama alanları bulunan en eski tekniklerden biridir. Adsorpsiyon işleminin en yaygın uygulamaları; çevre ve toplum için büyük toksisiteye sahip kirletici maddelerin giderimi, bu maddelerden kaynaklanan renk, tat ve kokuların giderim prosesleri ve özellikle çeşitli endüstriyel işlemler ve kanalizasyon kaynaklı atık suların arıtma işlemleridir. Ayrıca maden ocaklarındaki zehirli gazların gideriminde adsorpsiyon tekniğinden yararlanılmakta ve kullanılan gaz maskelerinin yapımında zehirli gazları adsorbe edebilen özellikte adsorbent maddeler kullanılmaktadır (Aljamali vd., 2021).

2.5.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon kütle aktarım mekanizması, üç farklı aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyindeki sıvı film tabakasından geçtiği film difüzyonu aşamasıdır. Yığın çözelti ile adsorbent yüzeyi arasındaki derişim farkı, film difüzyonunun itici kuvvetidir. İkinci aşama, adsorbatın adsorbent gözenekleri içerisindeki difüzyonunu tanımlayan gözenek difüzyonu olayıdır. Üçüncü aşama ise adsorbatın aktif bölgelere fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonudur (Wang ve Guo, 2020b). Bu aşamalara etki eden başlıca faktörler; sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent ve adsorbatın fizikokimyasal özellikleri, çözelti pH'ı, başlangıç kirletici derişimi ve kalma süresidir.

2.5.1.1 Sıcaklık

Sıcaklık, bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli unsurlardan biridir. Sıcaklık değişimi, adsorpsiyon prosesinin endotermik olarak mı yoksa ekzotermik olarak mı gerçekleştiğini belirler. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin artması sürecin endotermik gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Sıcaklık artışıyla birlikte, kütle aktarım dirençlerinin azalması, adsorbat moleküllerinin kinetik enerjilerinin ve aktif bölgelere ulaşma olasılıklarının artması yüksek adsorpsiyon verimi sağlamaktadır. Sıcaklık artışı, çözelti viskozitesindeki azalmayla birlikte, adsorbat moleküllerinin film tabakası boyunca geçişi ve adsorbentin iç gözeneklerindeki difüzyon hızında bir artışa neden olmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesindeki iyileşme, ekstra adsorpsiyon bölgelerinin oluşmasından ve yüksek sıcaklıklarda adsorbent gözeneklerine adsorbat moleküllerinin partikül içi difüzyon hızının artmasından kaynaklanabilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma gözlemlendiğinde, adsorpsiyon işlemi ekzotermik olarak ifade edilir. Bu durum, sıcaklık artışının adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki etkin kuvvetlerin zayıflamasına ve bunun sonucunda da adsorpsiyon veriminin azalmasına bağlanabilir (Garba vd., 2019).

Adsorpsiyon sürecinde adsorbent yüzeyinin hem serbest enerjisinde (ΔG) hem de entropisinde (ΔS) bir azalma gözlenir. Adsorpsiyona uğrayan moleküller, yüzey atomlarına bağlanmaları nedeniyle kısıtlanırlar ve böylece adsorpsiyondan önceki duruma kıyasla bazı serbestlik derecelerini kaybederler. ΔG ve ΔS 'deki azalma eş zamanlı olarak, belirli bir sıcaklıkta üç niceliği birbirine bağlayan termodinamik ilişkiye ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) göre ısı içeriğinde (ΔH) bir azalmaya neden olur (Aljamali vd., 2021).

2.5.1.2 Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızı, adsorbenti çevreleyen durgun sıvı film kalınlığını artırmakta ve dolayısıyla gerçekleşen film difüzyonu, adsorpsiyon hızını sınırlamaktadır. İdeal bir karışım hızı sağlandığında film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran bir faktördür (Garba vd., 2019).

2.5.1.3 Adsorbent ve adsorbatın fizikokimyasal özellikleri

Adsorbent ve adsorbat özellikleri, adsorpsiyon verimini etkileyen ve belirleyen bir diğer önemli parametredir. Adsorpsiyon verimi, adsorbent malzemenin fiziksel, kimyasal özelliklerine ve partikül boyutuna bağlıdır. Adsorpsiyon hızı, partikül boyutunun azalmasıyla artar. Adsorpsiyon, malzeme yüzeyinde gerçekleşen bir yüzey olgusu olduğundan proses verimi, adsorbentin spesifik yüzey alanı ile de ilişkilidir. Adsorbentin geniş yüzey alanına, geniş gözenek hacmine ve homojen bir gözenek dağılımına sahip olması adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Aynı zamanda yapının gözenekli olması, yüzey alanını artırmakta ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey reaktivitesine yol açmaktadır. Tüm bu özelliklere sahip adsorbentler ideal adsorbentler olarak kabul edilmektedir (Aljamali vd., 2021).

Adsorpsiyon prosesinde çözelti asitliği, verimi etkileyen bir başka etkidir ve hem adsorbent yüzeyinde hem de adsorbentin yapısında bulunan aktif grupların yapısını etkilemektedir. Adsorbent yüzeyi ile adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşim şekil, boyut, yarıçap, polarite, etkin grupların varlığı, moleküler ağırlık ve çözünürlük gibi adsorbentin yapısal nitelikleriyle değişmektedir. Adsorbentin molekül ağırlığının artması, yüzeydeki birden fazla bölgede tutunma olasılığını artırması nedeniyle adsorpsiyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Farklı bölgelerinde düzenli ve homojen gözenek dağılımına sahip adsorbentlerin çoklu aromatik fonksiyonel yapıları barındırması, adsorpsiyon etkinliğini ve seçiciliğini artırmaktadır. Adsorpsiyon çözeltisinde birden fazla kirletici bileşenin bulunması ise bu bileşenlerden birinin adsorbent özelliklerine bağlı olarak seçici adsorpsiyonuna yol açar (Rashed, 2013; Aljamali vd., 2021).

Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri de adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Çözünürlüğü yüksek olan adsorbat bileşikler ile çözücüler arasında kuvvetli bir bağ vardır. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için molekülün çözücüsünden uzaklaşarak adsorbent yüzeyine tutunabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş maddenin çözücü sistemine bağlanma kuvvetinin fazla yani hidrofobik özelliğinin zayıf olması yüzeye tutunmasını sınırlamaktadır. İnorganik bileşiklerin hidrofilik yapılarından dolayı adsorpsiyonları düşük iken, organik yapıdaki hidrofobik maddelerin adsorpsiyonları nispeten daha yüksektir (Garba vd., 2019; Aljamali vd., 2021).

2.5.1.4 Çözelti pH'ı

Çözelti pH'ı, fenolik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesi ve adsorbentin yüzey özelliklerinde farklılığa yol açan çözelti pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Asidik ve bazik çözeltilerdeki CP'lerin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar, adsorpsiyon veriminin pH değişiminden etkilendiğini ortaya koymaktadır. Asidik çözelti içerisinde, fenol bileşiklerinin zor ayrışması nedeniyle bu bileşikler adsorbent tarafından daha kuvvetli bir şekilde tutulmaktadır. Diğer yandan hidroksil ve karboksil gruplarının çözelti içinde ayrışması nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Çözelti pH'ındaki artışla birlikte CP giderim yüzdesindeki gözle görülür düşüş, genellikle CP'lerin proton donörü olmalarına bağlanmaktadır. Buna göre, belirli bir pH değerinde (çözelti pH'ı pK_a değerinden büyük olduğunda) CP'ler, fenoksit iyonlarının negatif yükünün artmasına neden olarak anyonlara dönüşür ve böylece fenoksit iyonları ile yüzeydeki negatif gruplar arasındaki itme kuvveti nedeniyle adsorpsiyon verimi azalır. Daha yüksek pH değerlerinde çözelti içerisinde CP'lerin ayrışması, negatif yüzey yükü ile klorofenolat anyonlarının yanı sıra klorofenolat-klorofenolat anyonları arasında elektrostatik itme kuvvetlerinin oluşumuna yol açmakta ve bu da CP giderim yüzdesini düşürmektedir. Ayrıca CP giderim yüzdesindeki düşüşte, CP'lerin iyonik türleri ile OH^- iyonları arasındaki yarışmalı adsorpsiyon mekanizması önemli rol oynamaktadır (Garba vd., 2019).

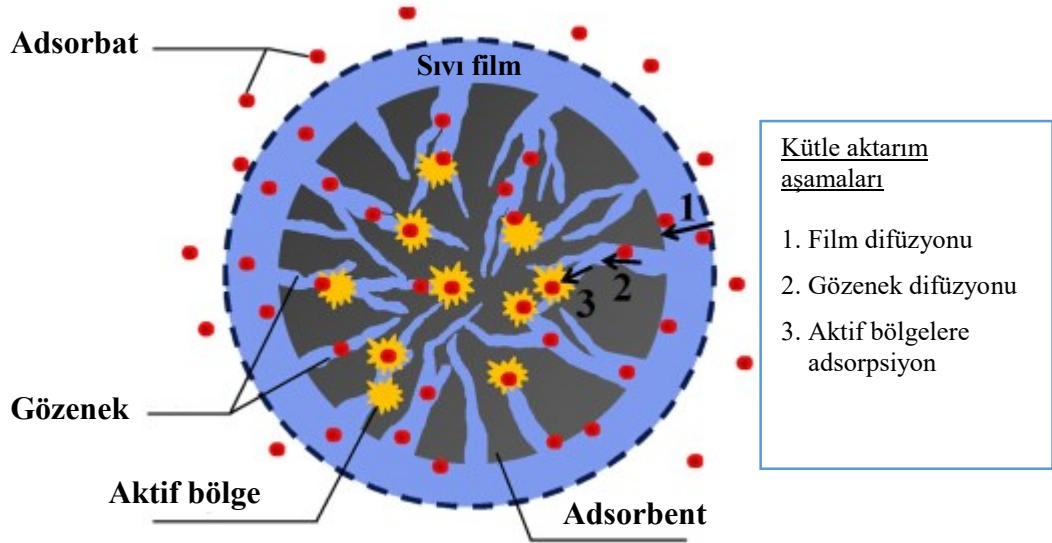
2.5.1.5 Kalma süresi ve başlangıç kirletici derişimi

Kalma süresi ve başlangıç kirletici derişimi, adsorpsiyon proseslerinde büyük bir etkiye sahiptir. Özellikle farklı derişimlerde kirletici içeren adsorpsiyon proseslerinde, denge adsorpsiyon süresini belirlemek için kalma süresi ve başlangıç kirletici derişimi parametreleri birlikte incelenir. Genel olarak adsorpsiyon hızı başlangıçta oldukça hızlıdır ancak daha sonra dengeye ulaşana kadar yavaşlamakta ve aşamalı olarak azalmaktadır. Bunun nedeni, başlangıçta adsorbent üzerinde çok sayıda boş aktif bölgenin bulunmasıdır. Aktif bölgelerin adsorbat molekülleri tarafından doldurulmasıyla çözeltildeki kirletici derişimi azalmaktadır. Proses boyunca itici kuvvetlerin zayıflamasıyla, adsorbent üzerinde kalan boş aktif bölgelerin doldurulması zorlaşmaktadır. Zamanla adsorpsiyon hızındaki azalma, mevcut aktif bölgelerin doygunluğuna ve sayısının azalmasına bağlanmaktadır. Adsorpsiyon süreci, kütle

aktarım hızının sıfıra yakın olduğu denge aşamasına kadar devam eder. Bu aşama, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon hızının, yine aynı yüzeydeki desorpsiyon hızına eşit olduğu dinamik denge aşamasıdır. Başlangıç kirletici derişimi arttıkça dengeye ulaşılması için gereken kalma sürelerinin uzadığı, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda gözlemlenmiş ve bildirilmiştir. Uzun kalma süresi, kütle aktarım mekanizması aşamalarıyla doğrudan ilişkilidir. Sonuç olarak, ortamda yüksek derişimde kirletici maddelerin bulunması, kütle aktarım süreçlerini uzatacağından dolayı dengeye ulaşma sürelerini de artırmaktadır (Garba vd., 2019).

2.5.2 Adsorpsiyon kinetiğı

Adsorpsiyon kinetiğı; adsorpsiyon hızının, proses modelinin ve adsorbent/adsorbat arasındaki etkileşim türü ve performansının belirlenerek adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması ve mekanizmasının açıklanması açısından oldukça önemlidir. Bu bağlamda adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin kinetiğinin ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi, adsorbat moleküllerinin aktif bölgelerdeki karakterizasyonuna da imkan sağlamaktadır (Krstić, 2021). Adsorpsiyon kütle aktarım kinetiğı, Bölüm 2.5.1’de belirtildiğı gibi film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve aktif bölgelere adsorbatın adsorpsiyonu olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.9). Pseudo birinci dereceden (PFO) model, Pseudo ikinci dereceden (PSO) model, karışık mertebeli (MO) model, Pseudo n. mertebeden model (PNO, Ritchie denklemi) ve Elovich modeli gibi çeşitli adsorpsiyon kinetik modelleri ve kütle aktarım modelleri, adsorpsiyon kinetik sürecini açıklamak için geliştirilmiştir.



Şekil 2.9 Kütle aktarım aşamaları (Wang ve Guo, 2020b)

Lagergren hız denklemi olarak bilinen PFO modeli, adsorpsiyon prosesinde film difüzyonu ve gözenek difüzyonunun baskın olduğunu gösterirken PSO modeli, aktif bölgelere adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir. PFO ve PSO modellerinin her ikisini de kapsayan MO modeli, genel adsorpsiyon sürecini temsil etmektedir. Ritchie denkleminde türetilen PNO modeline göre her bir adsorbat molekülü bir aktif bölgeye konumlanabilir ve bu modelde desorpsiyon dikkate alınmamıştır. Ampirik bir model olan Elovich modelinde ise aktivasyon enerjisinin adsorpsiyon süresi ile arttığı ve adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu varsayılır. Bu kinetik modellerin matematiksel denklemleri Çizelge 2.5'te verilmiştir (Wang ve Guo, 2020b; Algherbawi, 2022).

Çizelge 2.5 Kinetik modeller ve matematiksel denklemleri (Algherbawi, 2022)

<i>Model</i>	<i>Diferansiyel Denklemi</i>	<i>Denklem çözümü</i>
PFO	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
MO	$\frac{dq_t}{dt} = k'_1(q_e - q_t) + k'_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = q_e(1 - \frac{k_1}{(k_1 + k_2 q_e)e^{k_1 t} - q_e k_2})$
PNO	$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n$	$(q_e - q_t)^{1-n} = (n-1)k_n t + q_e^{1-n}$
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-b q_t}$	$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + a b t)$

2.5.3 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri; sabit sıcaklıkta, sıvı fazdaki adsorbent miktarı (C_e , mg/L) ile katı fazdaki adsorbent yüzeyine adsorbe edilen adsorbat miktarı (q_e , mg/g) arasındaki denge ilişkisini ifade eden eğrilerdir. Bu izoterm, adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak ve tasarlanan sistemlerin verimini değerlendirebilmek için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izoterm, fiziksel izoterm, kimyasal izoterm, ampirik izoterm ve iyon değişim izotermi olmak üzere dört ana başlıkta toplanmıştır. Katı-sıvı sistemlerde adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modelleridir. Bu modeller yardımıyla, adsorbent yüzey özellikleri, adsorbent ve adsorbat arasındaki denge ilişkisi, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve verimi belirlenmektedir (Mourabet vd., 2011; Okumuş ve Doğan, 2019).

2.5.3.1 Langmuir izotermi

Langmuir izoterm denklemi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından türetilen gaz-katı adsorpsiyonunu temel alan bir eşitliktir. Langmuir izotermi, adsorbat moleküllerinin adsorbentlerin aktif konumlarına adsorbe edildiği tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon izotermi biridir (Wang ve Guo, 2020a).

Lineer olmayan ve lineer Langmuir modelleri sırasıyla aşağıdaki denklemlerle verilmektedir:

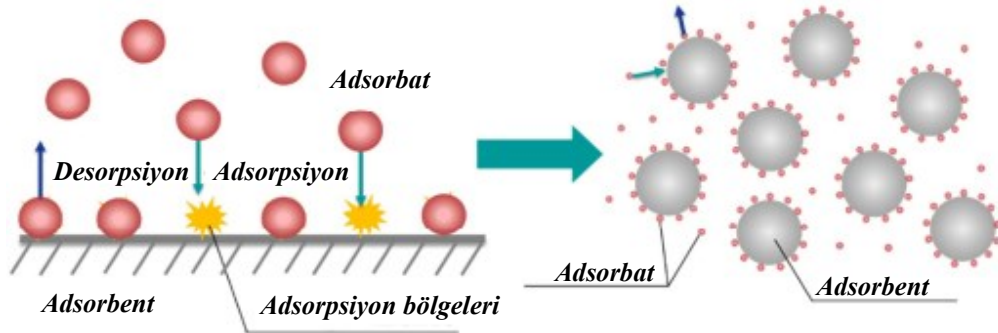
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [2.1]$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad [2.2]$$

Burada;

- q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 K_L : Adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri oranı (L/mg).
 C_e : Dengedeki adsorbat derişimi (mg/L)

Maksimum adsorpsiyonun, adsorbent yüzeyindeki doymuş bir çözünen tek tabakaya karşılık geldiği varsayımına dayanan Langmuir izoterm modeli aynı zamanda tüm adsorpsiyon bölgelerinin özdeş olduğunu, her bölgenin bir kirletici molekülünü tuttuğunu ve tüm bölgelerin adsorbe edilen miktardan enerjik ve sterik olarak bağımsız olduğunu varsayar (Mourabet vd., 2011).



Şekil 2.10 Langmuir izoterm modelinin ortaya koyduğu adsorpsiyon mekanizmaları (Wang ve Guo, 2020a)

Langmuir izoterminin temel özellikleri, Weber ve Chakravorti tarafından tanımlanan boyutsuz bir denge parametresi (R_L) cinsinden ifade edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad [2.3]$$

Burada R_L değeri, izoterm tipinin uyumlu ($0 < R_L < 1$), uyumsuz ($R_L > 1$), lineer ($R_L = 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olduğunu göstermektedir. C_0 ; adsorbat başlangıç derişimini (mg/L), K_L ; Langmuir izoterm sabitini temsil etmektedir (Mourabet vd., 2011).

Langmuir izoterm incelemesi eşitlik [2.2] kullanılarak yapılır. C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri lineer olarak grafiğe geçirilerek grafik eğimi ve kaymasından sırasıyla q_m ve K_L değerleri bulunur. R_L değeri ise Eşitlik [2.3] kullanılarak hesaplanır.

2.5.3.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, doğrusal olmayan adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayan ampirik bir adsorpsiyon izoterm modelidir. Bu model, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar ve adsorbent yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul eder. Freundlich izoterm modelinin lineer olmayan ve lineer formları sırasıyla aşağıdaki denklemlerle verilmektedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad [2.4]$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad [2.5]$$

Burada;

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

K_f : Freundlich sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n} g^{-1}$).

C_e : Dengedeki adsorbat derişimi (mg/L).

n_f : Adsorpsiyon şiddeti.

Prosesin tipi n_f parametresi ile belirlenir. $n_f=1$ ise proses doğrusal, $n_f>1$ olduğunda kimyasal, $n_f<1$ olduğunda ise fizikseldir. Freundlich izoterm sabitlerinin incelenmesi Eşitlik [2.5] kullanılarak yapılmaktadır. Burada, $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ doğrusal olarak grafiğe geçirilerek bu grafiğin eğimi ve kaymasından n_f ve K_f değerleri hesaplanmaktadır (Gündüz ve Bayrak, 2017).

2.5.3.3 Temkin izotermi

Ampirik adsorpsiyon izotermelerinden biri olan temkin izotermi; adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu ve tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalmanın, bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösteren doğrusal bir düzende gerçekleştiğini varsaymaktadır (Gündüz ve Bayrak, 2017).

Temkin modelinin lineer olmayan ve lineer olan formu sırasıyla aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(k_t C_e) \quad [2.6]$$

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(k_t) + \frac{RT}{b_t} \ln(C_e) \quad [2.7]$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

C_e : Dengedeki adsorbat derişimi (mg/L).

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹).

T : Ortam sıcaklığı (K).

Temkin izoterm sabiti olan k_t (L/mg) aynı zamanda denge bağlanma sabitidir. Diğer izoterm sabiti b_t ise adsorpsiyon ısısının bir göstergesidir. Pozitif ve negatif b_t değerleri sırasıyla adsorpsiyon olayının endotermik ve ekzotermik olduğunu göstermektedir.

2.5.3.4 Sips izotermi

Langmuir ve Freundlich modellerini birleştiren hibrit bir model olan Sips modeli, tek tabakalı adsorpsiyon için en uygun üç parametrelili ampirik izoterm modellerinden biridir. Bu model, Freundlich denklemindeki derişim artışıyla birlikte adsorplanan miktarda da görülen artış probleminin tanımlandığı bir modeldir. Sips modeli, homojen veya heterojen sistemleri tanımlayabilir. Adsorpsiyon sistemindeki heterojenlik, adsorbent, adsorbat veya bunların kombinasyonundan oluşabilmektedir (Wang ve Guo, 2020a; Algherbawi, 2022).

Yüksek adsorbat derişimlerinde sonlu bir sınır çizen Sips modeli, Langmuir izoterm modeline uyup tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini gösterirken düşük adsorbat derişimlerinde ise Freundlich izoterm modeline indirgenmektedir (Saadi vd., 2015).

Lineer olmayan Sips izotermi denklem [2.8]'de gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad [2.8]$$

Burada;

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

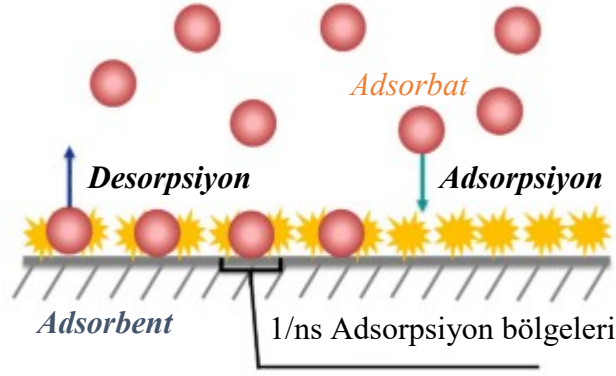
K_S : Sips sabiti ($L^{n_s} \text{ mg}^{-n_s}$).

C_e : Dengedeki adsorbat derişimi (mg/L).

n_s : Heterojenlik faktörü.

K_S sabiti ($K_S=k_a/k_d$), adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranıdır. Heterojenlik faktörü n_s , genellikle 1'den büyüktür ve bu değerin artması adsorpsiyon sürecinin heterojenliğini artırmaktadır. n_s değeri 1'e yaklaştıkça, adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon süreci daha homojen olarak yürümektedir. $n_s=1$ olduğu durumda ise ideal yüzeyler için geçerli olan Langmuir denklemi elde edilmektedir (Algherbawi, 2022).

Bir adsorbatın bağlandığı aktif konum sayısı $1/n_s$ ifadesi ile belirlenmektedir. Bunun için üç durum söz konusudur. Bu durumlar; bir adsorbat molekülünün bir aktif konuma bağlanması ($n_s=1$), birden fazla adsorbat molekülünün bir aktif konuma bağlanması ($n_s>1$) ve bir adsorbat molekülünün birden fazla aktif konuma bağlanması ($n_s<1$)'dır (Algherbawi, 2022).



Şekil 2.11 Sips izoterm modelinin ortaya koyduğu adsorpsiyon mekanizması (Wang ve Guo, 2020a)

2.5.3.5 Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli, buharların katılar üzerinde adsorpsiyonunu temsil eden ampirik bir izoterm olarak önerilmiştir. Bu model, Polanyi'nin teorisine ve adsorbent gözenek dağılımının Gauss dağılımına uyumlu olduğu varsayımına göre geliştirilmiştir. Lineer olmayan D-R modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir (Wang ve Guo, 2020a).

$$q_e = q_{max} \cdot e^{-K_{D\&R}\varepsilon^2} \quad [2.9]$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad [2.10]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D\&R}}} \quad [2.11]$$

Burada;

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

C_e : Dengedeki adsorbat derişimi (mg/L).

C_s : Adsorbatın çözünürlüğü (mg/L).

$K_{D\&R}$: Dubinin-Radushkevich sabiti (mol^2/kJ^2).

ε : Polanyi'nin potansiyel teorisine dayanan adsorpsiyon potansiyeli (kJ/mol).

R : İdeal gaz sabiti ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T : Ortam sıcaklığı (K).

E : Ortalama serbest enerji (kJ/mol).

Adsorpsiyon işleminde fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon prosesleri söz konusudur. D-R modelinde, adsorpsiyon işleminde etkin olan proses türünün fiziksel ($E < 8$ kJ/mol) mi yoksa kimyasal ($8 < E < 16$ kJ/mol) mı olduğunu belirlemek için çoğunlukla ortalama serbest enerji (E) değerine bakılmaktadır (Wang ve Guo, 2020a).

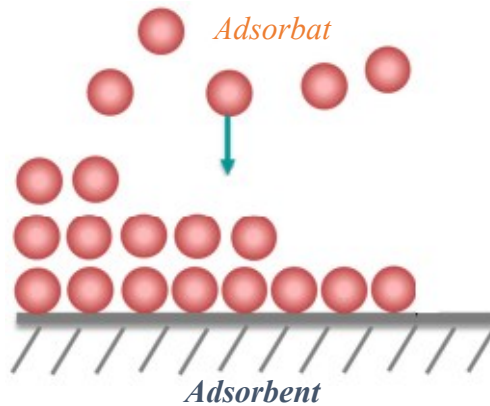
2.5.3.6 BET izotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi, gaz-katı denge sistemlerinde yaygın olarak kullanılan teorik bir fiziksel adsorpsiyon modelidir. BET modeli, çok katmanlı adsorpsiyon sistemlerini tanımlamak için Langmuir izoterminin genişletilmiş özel bir formudur. Bu model, nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verilerinden yararlanarak bir adsorbent yüzey alanını belirlemek için uygulanmaktadır ve eşitlik [2.12] ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_m C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[1 + (C_{BET} - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad [2.12]$$

Burada;

- q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).
- q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).
- C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L).
- C_s : Adsorbatın çözünürlüğü (mg/L).
- C_{BET} : BET sabiti.



Şekil 2.12 BET modeli tarafından ortaya çıkarılan adsorpsiyon mekanizması (Wang ve Guo, 2020a)

C_{BET} sabiti, adsorbat-adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşim enerjisi ile ilgilidir. BET teorisi, 0.02-0.4 bağıl konsantrasyon aralığında geçerlidir. BET izotermine, Langmuir izotermine uygulanan varsayımlar geçerlidir. Bu varsayımlara göre; adsorbent yüzeyindeki aktif konumların dağılımı düzgün ve yüzeyleri enerjisel olarak homojendir, adsorpsiyon enerjisi aynı katmanda adsorpsiyonun ilerlemesiyle değişmez ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim yoktur. Ayrıca, her katmandaki adsorpsiyon hızı o katmandaki desorpsiyon hızına eşittir. BET modelinin çok katmanlı adsorpsiyon teorisine göre, bu modele diğer basitleştirici varsayımlar eklenmiştir. Bu varsayımlara göre ise ikinci, üçüncü ve daha yüksek katmanlar, füzyon ısısına eşit olan aynı adsorpsiyon enerjisine sahiptir ve doğrudan adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden etkilenmezler. Bununla birlikte, birinci katmanın enerjisi, diğer katmanların enerjisinden farklıdır. Ayrıca konsantrasyon, doygunluk konsantrasyonuna yaklaştıkça katman sayısı sonsuza gitme eğilimindedir (Saadi vd., 2015; Wang ve Guo, 2020a).

2.5.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon prosesi sırasındaki enerji değişimi ile ilgilidir. Adsorpsiyon termodinamiği incelenerek sistemin iç enerjisi, entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri hesaplanmaktadır. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı bir proses olması termodinamik açıdan değerlendirilebilmesini mümkün kılmaktadır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için adsorpsiyon proseslerinden elde edilen deneysel veriler kullanılır (Ebelegi vd., 2020).

Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG^0): Adsorpsiyon proseslerinin doğal sürecini ve fizibilitesini değerlendirmek için kullanılır. Negatif ΔG^0 değeri, kendiliğinden oluşan adsorpsiyon sürecini gösterirken, pozitif ΔG^0 değeri kendiliğinden olmayan bir sürecin göstergesidir. Bir adsorpsiyon işlemindeki serbest enerji değişimi genellikle Gibbs denklemindeki [Denklemler 2.13] denge sabiti ile ilişkilidir. Bu denklem, sıcaklık değişimleri ile denge sabitindeki değişiklikleri ölçer (Ebelegi vd., 2020).

Entalpi Değişimi (ΔH^0): Sistemin fazladan iş yapmadığı durumda, sabit basınçta sağlanan ısı enerjisi olarak tanımlanabilir. Entalpi değişimi tipik olarak, sabit basınçta meydana gelen sıcaklık değişimi izlenerek bir kalorimetre ile ölçülür. Adsorpsiyon çalışmalarında entalpi değişimi, adsorpsiyon proseslerinin doğası ve mekanizması

hakkında fikir verir ve genellikle Van't Hoff denklemi [Denklem 2.14] ile belirlenir. Negatif ΔH^0 değeri, adsorpsiyon sürecini ekzotermik olarak tanımlarken, pozitif ΔH değeri endotermik bir süreci göstermektedir (Ebelegi vd., 2020).

Entropi Değişimi (ΔS^0): Bir adsorpsiyon işlemi sırasında entropide meydana gelen bir değişiklik, Van't Hoff denklemi [Denklem 2.14] ile belirlenebilir. Burada pozitif ΔS^0 değeri, adsorbentin adsorbata olan ilgisini gösterirken aynı zamanda adsorbent ve adsorbattaki bazı yapısal değişikliklerle katı-sıvı arayüzeyinde artan rastlantılığa işaret etmektedir (Ebelegi vd., 2020).

$$\Delta G^o = -RT\ln(K_d) \quad [2.13]$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad [2.14]$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad [2.15]$$

Burada;

R : İdeal gaz sabiti (8.314 kJ/mol K)

T : Sıcaklık (K)

K_d : Denge sabiti

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Çözeltideki adsorbataın denge derişimi (mg/L)

2.6 Rejenerasyon

Rejenerasyon; adsorbent üzerine toplanan kirlетici maddelerin desorpsiyonu veya ayrışmasına dayanan bir prodestir. Adsorbent yapısının korunarak adsorbentin maksimum performansla geri kazanılması ve tekrar kullanılabilirliğinin sağlanması, rejenerasyon prosesinin temel amaçlarıdır (Algherbawi, 2022).

Kirlетici maddelerin atık sudan giderimi için kullanılan en ideal yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentlerin düşük maliyeti, kolay üretimi ve

yüksek giderim etkinliği, adsorpsiyon yöntemini cazip kılmaktadır. Bu yöntemi daha çevre dostu ve ekonomik hale getirmek için adsorbentin rejenerasyonu oldukça önemlidir (Kulkarni ve Kaware 2014). Adsorbatın yapısı ve katı adsorbent ile etkileşime girme türü, rejenerasyon prosesinin etkinliğini belirleyen kilit faktörlerdir. Bunlara ek olarak adsorbatın yüksek miktarlarda adsorbe ve desorbe edilebilme niteliği gerek adsorpsiyon gerekse rejenerasyon işlemlerinin endüstriyel ölçekte uygulanabilme potansiyelini belirlemektedir (Zanella vd., 2014).

Kirleticilerin çevre üzerindeki etkilerine ilişkin artan endişeler ve konulan katı çevre standartları nedeniyle, tehlikeli atıkların atık sahasına boşaltılmadan önce bertaraf edilmesi giderek zorunlu hale gelmektedir (Zanella vd., 2014). Adsorpsiyon tekniği, bu kapsamda etkin ve verimli bir şekilde kullanılabilen temel bir tekniktir. Ancak bu teknikte kullanılan adsorbentlerin, doğrudan atık sahalarına veya çevreye salınması da olumsuz çevresel etkilere yol açmaktadır. Bu nedenle adsorbentlerin, adsorbe edilen kirleticilerin desorpsiyonu veya zararlı yapılarının ayrıştırılmasını kapsayan rejenerasyon işlemine tabi tutulması, kritik öneme sahiptir (Omorogie vd., 2016).

2.6.1 Rejenerasyon yöntemleri

Rejenerasyonun temel amacı, adsorbentin başlangıç adsorpsiyon kapasitesini geri kazanmak için adsorbe edilen kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır. Rejenerasyon prosesi başlıca, desorpsiyon ve dekompozisyon yöntemlerini içermektedir. Desorpsiyon; kirleticilerin adsorbent yüzeyinden adsorpsiyon ortamına aktarıldığı, kimyasal reaksiyon gerektirmeyen, kütle aktarımına dayalı rejenerasyon yöntemidir. Adsorpsiyon olayının tam tersi bir prosestir. Dekompozisyon ise kirleticilerin tamamen mineralleşmesi esaslı ayrışma reaksiyonlarını içeren, adsorbe edilen kirleticilerin ayrışmasına dayanan rejenerasyon yöntemidir (Zanella vd., 2014).

2.6.1.1 Desorpsiyon metotları ile rejenerasyon

Adsorbe edilen maddelerin, adsorbe edildikleri katı yüzeyden salınımlarını ifade eden desorpsiyon olgusu ile rejenerasyon prosesi, termal ve non-termal teknikleri kapsamaktadır. Termal rejenerasyon teknikleri arasında buhar rejenerasyonu, inert gaz rejenerasyonu, mikrodalga rejenerasyonu ve sıcak su rejenerasyonu yer almaktadır. Non-termal rejenerasyon teknikleri ise solvent rejenerasyonu, kimyasal rejenerasyon,

süperkritik CO₂ rejenerasyonu, sürfaktan rejenerasyonu, kompleksleşme rejenerasyonu ve iyon değişim rejenerasyonunu kapsamaktadır.

Termal rejenerasyon, kullanılmış adsorbentleri rejenere etmek için yüksek sıcaklığa gereksinim duyan bir desorpsiyon tekniğidir. Enerji odaklı olan bu tekniğin, diğer rejenerasyon teknikleriyle karşılaştırıldığında proses maliyeti daha yüksektir. Günümüzde endüstri kuruluşları ve fabrikalarda özellikle aktif karbonun rejenerasyonu aşamalarında yaygın olarak kullanılan termal rejenerasyon teknikleri üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada, yaklaşık 105°C'de adsorbent kurutma işlemi uygulanır. İkinci aşama, adsorbe edilen organik kirleticilerin kısmi parçalanmasını ve polimerizasyonunu içeren inert atmosferde ve yüksek sıcaklıkta (500–900°C) yürütülen desorpsiyon ve ayrıştırma işlemlerinden oluşur. Üçüncü ve son aşamada ise 800°C gibi yüksek bir sıcaklıkta oksitleyici bir gaz ile organik kalıntıların gazlaştırılması sağlanır. Son aşamada uygulanan işlem ile, bir önceki aşamada adsorbentin gözenekli yapısında oluşan yanmış organik kalıntıların uzaklaştırılması ve adsorbentin gözenekli yapısının tekrar açığa çıkması amaçlanmaktadır. Adsorbentlerin termal kararlılıklarının üzerinde çok yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması yapılarını bozarak adsorpsiyon işlemi için etkisiz hale getirebilmektedir. Bu nedenle, kullanılan adsorbentlerin gelişim aşamalarının ve termal kararlılıklarının bilinmesi, rejenerasyon işlem koşullarının belirlenebilmesi açısından oldukça önemlidir. Toluen, nitrojen, 1,2-dikloroetan, fenol, 2-metilisoborneol, süstitüe fenoller ve *p*-nitrofenol, trinitrotoluen, nitrobenzen, klorobenzen ve CP yüklü adsorbentlerin termal rejenerasyonunu içeren çok sayıda bilimsel araştırma bulunmaktadır. Özellikle enerji maliyetinin yüksek olması ve küresel karbon ayak izindeki artış, bu yöntemin dezavantajları arasındadır. Rejeneratif proseslerin maliyetini ve çevresel etkisini en aza indirmek için diğer alternatif rejenerasyon tekniklerine olan ilgi artmaktadır (Omorogie vd., 2016).

Non-termal rejenerasyon teknikleri; termal rejenerasyon tekniklerinin getirmiş olduğu bazı dezavantajları içermeyen, proses maliyeti daha düşük ve daha az enerji gerektiren, toksik etkisi indirgenmiş solvent rejenerasyonu, kimyasal rejenerasyon ve süperkritik CO₂ rejenerasyonu gibi adsorbentlerin etkin rejenere edilebildiği teknikleri içermektedir. Süperkritik CO₂ tekniği Bölüm 2.6.1.3'te detaylı olarak anlatılmıştır.

Non-termal rejenerasyon tekniklerinden kimyasal rejenerasyon tekniği; geleneksel buhar rejenerasyon tekniğine uygun maliyetli alternatif olarak geliştirilen, desorpsiyon işleminin belirli çözücüler ve/veya kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirildiği rejenerasyon tekniğidir. Kimyasal rejenerasyon üç temel prensibe dayanmaktadır: çözelti pH'ındaki değişiklik, oksidasyon yoluyla bozunma ve kompleksleşme. Süperkritik veya kritik altı koşullar altında oksitleyici olan kimyasallar kullanılarak da desorpsiyonun gerçekleştirilebildiği bu teknikte, adsorbentin kimyasal yapısı değişebilmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda başarılı sonuçlar alınmış olsa da sanayi ölçekli prosesler için büyük yatırım maliyeti söz konusudur (Omorogie vd., 2016).

Bir diğer non-termal rejenerasyon tekniği, organik çözücülerin kullanıldığı solvent rejenerasyonudur. Bu teknikte çoğunlukla, adsorbentin fiziksel ve kimyasal dokusuna zarar vermeyen aseton ve metanol gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kullanılan bazı diğer kimyasal reaktifler, derişimlerine bağlı olarak, özellikle kil, zeolit ve alüminasilikat gibi adsorbentlerin aktif gruplarıyla etkileşime girerek onların kimyasal veya fiziksel yapısını değiştirebilmektedir. Bu reaktiflerin her bir rejenerasyon döngüsünde az miktarda bile olsa silika ve/veya alümina bileşiklerinin desorpsiyon ortamına sızmasına yol açması, adsorbentteki aktif bölgelerin bu bileşiklerle tıkanması veya etkisizleşmesini sağlamaktadır. Bu durum, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına yol açmaktadır (Omorogie vd., 2016).

2.6.1.2 Dekompozisyon metotları ile rejenerasyon

Dekompozisyon teknikleri; adsorplanan kirleticileri daha az toksik yan ürünlere dönüştürmek veya tamamen mineralize etmek, adsorpsiyon kapasitesini koruyarak adsorbentin tekrar kullanılabilirlik sayısını artırmak ve adsorpsiyon sürecindeki maliyetleri azaltmak amacıyla tercih edilmektedir. İdeal bir rejenerasyon işlemi, adsorbentin yüzeyini yenilemeli ve adsorbe edilen kirleticileri ortadan kaldırarak bu maddelerin başka toksik bir faza dönüşümünü engellemelidir. Dekompozisyon teknikleri; elektrokimyasal rejenerasyon, mikrobiyolojik rejenerasyon ve ultrasound rejenerasyon olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır (Zanella vd., 2014).

Elektrokimyasal rejenerasyon; belirli bir potansiyel akımın uygulandığı bir elektrolit çözeltisi içeren elektrolitik hücre içine yerleştirilmiş doymuş bir adsorbentin rejenerasyonunu ifade eder. Elektrokimyasal rejenerasyon mekanizması, adsorbentin

adsorpsiyon kapasitesini başlangıç formuna getirmek için adsorbe edilen organik kirleticilerin elektrosorpsiyonunu ve/veya yok edilmesini içermektedir. Mikrobiyolojik rejenerasyon, güç ve enerji kaynağı olarak organik substratları kullanan mikroorganizmaların etkisiyle organik bileşiklerle yüklü adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin geri kazandırıldığı rejenerasyon metodudur. Ultrasound yöntemi ise, kavitasyon olgusu aracılığıyla giderim prosesine etki etmektedir. Kavitasyon, sıvı içerisinde mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve içe doğru çökmesi olgusu olarak tanımlanabilir. Kavitasyonun oluşturduğu sıcaklık ve basınç yükselişi gibi aşırı koşullar, suyun kimyasal bağlarını kırarak, oluşan girdapla birlikte ortamda bulunan organik kirleticileri hedefleyen oksijen radikalleri $\cdot\text{O}$, hidroksil $\cdot\text{OH}$, hidrojen $\cdot\text{H}$ ve hidroperoksil $\cdot\text{HO}_2$ gibi reaktiflerin oluşumuna neden olabilmektedir. Ultrasoundun birincil etkileri; termal, mekanik ve sonokimyasal etkilerdir (Zanella vd., 2014).

2.6.1.3 Süperkritik CO₂ rejenerasyon tekniği

Süper kritik akışkanlar (SCF), kritik değerlerinin üzerinde olan belirli sıcaklık ve basınçtaki sıvılar olarak tanımlanır. SCF, 30 yılı aşkın bir süredir farklı adsorbent türlerinden çeşitli kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Ayarlanabilir çözme gücü ve organik çözücülerde karşılaşılan çözücünün doğal uzaklaştırılma zorluğunun olmaması, SCF'leri maliyet ve zaman açısından avantajlı ve esnek kılmaktadır. SCF rejenerasyon sürecini etkileyen faktörler; sıcaklık, basınç ve solüt çözünürlüğüdür. Bu faktörlerin SCF etkinliği ve SCF tekniğine uygulanabilen çeşitli matrisler üzerine etkisi, araştırmacılar tarafından tartışılmaktadır (Omorogie vd., 2016).

Akışkanın, kritik noktanın üzerindeki basınç ve sıcaklık değerlerinin ayarlanarak akışkan özelliklerinin değiştirilebilmesi SCF'leri cazip kılmaktadır. Fizikokimyasal özellikleri ele alındığında yoğunlukları sıvılara benzerken, difüzyivite, yüzey gerilimi ve viskoziteleri gazlara benzemektedir. Gaz benzeri viskoziteleri yüksek kütle aktarımı imkanı verirken, düşük yüzey gerilimi gözenekli katılara daha fazla penetrasyon imkanı tanır. Moleküler etkileşimlerin kinetik enerji ile dengelendiği kritik basınç ve sıcaklık değerlerinde ($T_k=32.1^\circ\text{C}$, $P_k=73.8$ bar) yoğunluğa bağlı özellikler sıcaklık ve basınç değişimlerinden etkilenmektedir. Dolayısıyla süperkritik bir akışkanın çözme gücü ile yoğunluğu orantılı olduğundan basınç ve sıcaklık

değiştirilerek çözme gücü ayarlanabilmektedir. Geleneksel organik çözücülerin yoğunluğunu değiştirebilmek için yüksek basınçlara ulaşılması gerektiğinden işletme maliyeti oldukça artmaktadır (Manjare ve Dhingra 2019).

En çok kullanılan süperkritik çözücü CO₂'dir. Süperkritik CO₂; toksik ve yanıcı değildir, maliyeti nispeten düşüktür, daha yüksek kütle aktarım hızına ve yoğunluğa bağlı olarak organik bileşikler için ayarlanabilir ekstraksiyon gücüne ve düşük rejenerasyon basınç ve sıcaklığına sahiptir (Omorogie vd., 2016). Süperkritik CO₂, polar olmayan bileşikler ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler için oldukça iyi bir çözücü iken yüksek molekül ağırlıklı bileşikler ve polar bileşiklerin çoğu için iyi bir çözücü değildir. Bu tür inorganik veya yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin CO₂'de çözülmesi için ekonomik olmayan yüksek işlem basıncı gerekli olabilmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin süperkritik CO₂'deki çözünürlüğünü arttırmak için polaritesi düşük veya polar olmayan çözücüler kullanılarak çözücü polaritesi ayarlanabilir (Manjare ve Dhingra 2019).

SCF'ler kullanılarak katı matrislerden solütlerin ekstraksiyonu dört farklı mekanizma ile gerçekleşir. Bu mekanizmalar:

- i. Solüt ile katı faz arasında herhangi bir etkileşim yoksa; proses, katı matriste çözünmeyen uygun bir çözücüde solütün basit bir şekilde çözülmesidir.
- ii. Katı ile solüt arasında etkileşim varsa, ekstraksiyon işlemi çözücü varlığında desorpsiyondur ve çözücü varlığında solütün katı üzerindeki adsorpsiyon izotermi dengeyi belirler. Çoğu katı ekstraksiyon işlemi, örneğin toprak ıslahı, adsorbentlerden analitlerin desorpsiyonu ve aktif karbon rejenerasyonu bu kategoriye girer.
- iii. Üçüncü mekanizma, uçucu yağların ekstraksiyonunda meydana geldiği gibi, yukarıda belirtilen ilk iki mekanizma yoluyla hapsolmuş solütün ekstraksiyonu ile birlikte katı fazın şişmesini veya katı dokunun çözücü tarafından tahrip edilmesini içerir.
- iv. Dördüncü mekanizma, çözünmeyen solütün çözücü ile reaksiyona girdiği ve reaksiyon ürünlerinin çözünür ve dolayısıyla ekstrakte edilebilir olduğu reaktif ekstraksiyonudur.

SCF rejenerasyon tekniği, katı matrikslerden organik bileşiklerin uzaklaştırılması için etkin bir yol sağlar. Kullanılmış adsorbentlerden fenoller, etil asetat ve salisilik asit gibi birçok organik kirleticinin desorpsiyonunda SCF tekniği sıklıkla uygulanmıştır. SCF rejenerasyon tekniğinin kullanıldığı çalışmalar, SCF yoğunluğu ve viskozitesi gibi faktörlerin, adsorbe edilmiş organik kirleticilerin desorpsiyonunu etkileyen önemli faktörler olduğunu göstermektedir (Omorogie vd., 2016). Park ve Yeo (1999), yaptıkları çalışmada, kullanılmış organokillerden fenollerin desorpsiyon verimlerinin optimal koşullar altında %90'a kadar çıkabileceğini bildirmişlerdir. Ek olarak Cavalcante vd. (2005), etil asetat için %84 desorpsiyon verimliliği bildirmişlerdir. Organik adsorbatın bir adsorbentten ekstraksiyon etkinliği, organik adsorbat türüne bağlı olarak yardımcı çözücü varlığında daha da iyileştirilebilmektedir. Salgın vd. (2004), organokillerden salisilik asidin maksimum ekstraksiyon yüzdesinin, bir yardımcı çözücü eklenmeden sadece süperkritik CO₂ (scCO₂) kullanılarak yaklaşık %76 olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, yardımcı çözücü olarak hacimce %10 etanol eklenmesiyle ekstraksiyon verimliliğinin %98'e ulaşabileceğini ve kullanılmış organokillerin iyi bir şekilde rejenere edilebileceğini bildirmişlerdir. Bensebia vd. (2010) tarafından yapılan ayrı bir çalışmada, adsorbentin partikül boyutunun SCF rejenerasyonunda desorpsiyon süresinin belirlenmesinde büyük bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

2.7 Literatür Çalışmaları

Hameed (2007) tarafından yürütölen çalışmada, kesikli bir sistemde sulu çözeltiden 2,4,6-TCP'nin adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için adsorbent olarak aktif kil kullanılmıştır. Çözelti pH'ı (2–12), kirletici derişimi (30–220 mg/L) ve sıcaklığın (30–50°C) bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen TCP'nin aktif kil üzerindeki denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. TCP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH=2-6 arasında ulaşılmıştır. Ulaşılan sonuçlar, Freundlich izoterm modelinin deneysel veriler arasında en iyi korelasyonu sağladığını göstermektedir. Farklı derişimlerde elde edilen kinetik verilerin değeriendirilmesi için Pseudo birinci derece, Pseudo ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılmış ve incelenen bu modeller arasında, Pseudo ikinci derece modelinin, TCP'nin aktif kil üzerine adsorpsiyonunu açıklamak için en uygun model olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan

$\Delta H^0 = -9.37$ kJ/mol değeri ile TCP adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu, negatif ΔG^0 değeri ile de adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu bildirilmiştir.

Hameed vd. (2008) tarafından hint talaşından elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltiden 4-CP'nin adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 25-200 mg/L başlangıç kirletici derişimi aralığı ve 28°C sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH'ı, kalma süresi ve başlangıç kirletici derişimi deneysel parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Maksimum 4-CP giderimi, 1-7 başlangıç pH değeri aralığında elde edilmiş olup adsorpsiyon verimi yüksek pH değerlerinde azalma göstermiştir. Mevcut çalışmada, çözeltideki adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasındaki denge 24 saatten daha kısa sürede elde edilmiştir. Deneysel izotermi ve izoterm sabitlerini göstermek için Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. Elde edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeliyle çok iyi uyum sağladığı, adsorpsiyon prosesinin Pseudo ikinci derece modeline iyi bir korelasyonla uyduğu belirlenmiştir. Parçacık içi difüzyon modelinin sonuçları, gözenek difüzyonunun tek hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermektedir.

Li vd. (2009), salisilaldehit ve β -CD ile modifiye edilmiş kitosan (CS-SA ve CS-CD) ve EPI ile çapraz bağlı CD (EPI-CD) polimeri sentezleyerek bu fonksiyonel yapıları sulu çözeltiden fenol, *p*-nitrofenol ve 4-CP'nin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanmışlardır. Fenoliklerin adsorpsiyon izotermi için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon parametreleri değerlendirilmiştir. Kitosan- β -CD kompleksinin özellikle 4-CP için adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için pH, KCl ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. pH ve KCl'nin adsorpsiyon üzerindeki etkileri, fenollerin EPI-CD, CS-CD ve CS-SA üzerine adsorpsiyonunun elektrostatik etkileşimden ziyade sırasıyla hidrofobik etkileşim, hidrojen bağı ve π - π etkileşimi tarafından baskın olduğunu göstermektedir. İncelenen sıcaklık etkisi sonucunda ise düşük sıcaklığın fenol adsorpsiyonu için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorbent rejenerasyonu ve fenol desorpsiyonu organik çözücü etanol kullanılarak filtreleme yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Pan vd. (2011b) sentezledikleri mezogözenekli, yüksek yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahip β -CD/Atapuljit kompozitlerini sulu çözeltiden 2,4-DCP ve 2,6-DCP'nin giderimi için kullanmışlardır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde pH, sıcaklık, başlangıç derişimi, kalma süresi etkileri incelenmiştir. Ayrıca iki DCP türünün çözeltide aynı anda bulunması durumunda oluşacak adsorpsiyon etkileşimi de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile tanımlanmıştır. Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere diğer modellerden daha uyumlu olduğu ve kinetik verilerin Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon sürecine ait olduğunu gösteren parçacık içi difüzyon denkleminde uyduğu belirlenmiştir. Adsorbat derişiminin artmasıyla partikül içi difüzyon artarken, film ve gözenek difüzyonu azalmıştır. Belirlenen termodinamik parametreler, pozitif ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri ile negatif ΔG^0 değeri, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki bağlanma mekanizmasının endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Li vd. (2012) tarafından hazırlanan β -CD ve poliamidoamin (PAMAM) birimleri içeren suda çözünmeyen yeni kopolimer, sulu çözeltilerden 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecine kalma süresi, pH, tuz etkisi ve başlangıç kirletici derişimi gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Kopolimerin CP bileşiklerini adsorplama kapasitesi ve dengeye ulaşma süresinin kabul edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir. TCP çözeltisinin denge derişimi 283 K'de 10 mg/L olduğunda, TCP'nin adsorpsiyon miktarının 174.70 mg/g'a kadar çıktığı ve CP'ler için adsorpsiyon kapasiteleri $TCP > DCP > CP$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği Ho–McKay ve Weber–Morris denklemleriyle izlenmiş ve denge izoterm verilerinin, Freundlich modeli ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Adsorbatların geri kazanımı ve adsorbentin yeniden kullanımı için adsorbent, etanol ile rejenere edilmiştir.

Fan vd. (2012a) tarafından sulu çözeltilerden hidrokinolün, β -CD ile modifiye edilmiş manyetik kitosan nanopartiküllerine (CMCN) adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Çözelti pH'ının ve kalma süresinin adsorpsiyon miktarlarına etkisi tartışılmış ve hidrokinolün adsorpsiyonu için uygun proses koşulları elde edilmiştir. Denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile iyi uyum sağladığı bildirilmiştir. CMCN'nin 303 K'deki maksimum adsorpsiyon kapasitesi hidrokinol için 9.0 mmol/L'de 1.75 mmol/g olarak belirlenmiştir. Bu değerin bazı geleneksel adsorbentlerden elde edilen

kapasite değerinden çok daha fazla olduğu bildirilmiştir. Hidrokinol yüklü adsorbentler etanol ve distile su ile muamele edilerek hidrokinol desorpsiyon çalışmaları yrtlmştir. Adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için desorpsiyon sonrası CMCN, adsorpsiyon deneylerinde tekrar kullanılmış ve bu dnę 6 kere tekrarlanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesinin dört kez kullanıldıktan sonra başlangıçtaki doygunluk adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ı kadar olduğu saptanmıştır. Tüm bunlara ek olarak; CMCN tarafından hidrokinol gideriminin çözelti pH'ından etkilendiği ve ortamın asitliğine bağlı olduğu, farklı sıcaklıklardaki denge verilerinin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu, CMCN'nin aktif bölgelerinin daha yüksek konsantrasyonu nedeniyle modifiye edilmemiş kitosan ile karşılaştırıldığında hidrokinolün adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Fan vd. (2012b), CD-kitosan kompozisyonunu manyetit yüzeyine aşılayarak elde ettikleri Fe_3O_4 nanopartikülleri (CDCM), metilen mavisinin (MB) gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine CDC'nin aşılanmasının, CDCM kompozitinin MB'yi adsorplama kapasitesini artırdığı bildirilmiştir. Bunun sebebi olarak, CDCM yapısının çoklu hidroksil, karboksil, amino gruplarını içermesi ve konuk-konak etkileşimi yoluyla inklüzyon kompleksi oluşumuna imkan veren CD yapılarını barındırması olarak açıklanmıştır. MB'nin CDCM zerine adsorpsiyonunun pH ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 50. dakikada ulaşıldığı, adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile yüksek uyum sağladığı bildirilmiştir. Bu çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30°C'de 2.78 g/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sonrası adsorbent rejenerasyonu etanol ile kolayca sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesinin dört kez kullanımdan sonra başlangıçtaki doygunluk adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık %90'ına ulaştığı belirlenmiştir. CDCM manyetik adsorbentinin, etkili ve hızlı adsorpsiyon prosesi sağlaması ve basit ve uygun manyetik ayırma ile geri kazanılabilirliği nedeniyle sulu çözeltiden boyaların gideriminde evre dostu biyoadsorbent olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Li vd. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, basit bir kimyasal bağlama yöntemiyle yüksek yüzey alanına sahip manyetik siklodekstrin-kitosan/grafen oksit (CCGO) sentezlenerek hidrokinonun atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Sentezlenen nanopartiküllerin sahip olduğu yüksek manyetik doygunluk değerinin (22.35 emu/g), CCGO'nun sıvı süspansiyondan hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlayacağı bildirilmiştir. Hidrokinon giderme işleminin Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu ve kinetiğinin Pseudo ikinci dereceden hız denklemini izlediği bulunmuştur. CCGO'nun hidrokinon giderme mekanizması, CD kavitesi tarafından absorbe edilen hidrokinona ek olarak pozitif yüklü kitosan tarafından negatif yüklü hidrokinon formundaki hidrokinonun elektrostatik adsorpsiyonuna bağlanabileceği belirtilmiştir. Kullanılan CCGO kompozitinin etanol ile geri kazanılabildiği ve mevcut çalışmanın, ağır metal iyonlarının giderimi için manyetik ayrılma özelliğine sahip umut verici bir nanoyapılı adsorbent sunduğu bildirilmiştir.

Zhou vd. (2014), hazırladıkları β -CD ile modifiye edilmiş kitosan (CS-SA-CD) üzerine fenol, 2-CP, 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Yapılan çalışmada CS-SA-CD, özellikle DCP ve TCP için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. CS-SA-CD'nin fenol, 2-CP, 4-CP, DCP ve TCP adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 59.74, 70.52, 96.43, 315.46 ve 375.94 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş kitosan, saf kitosan ile kıyaslandığında daha geniş yüzey alanına (4.72 m²/g), gözenek hacmine (7.29×10⁻³ mL/g) ve ortalama gözenek çapına (59.99 Å) sahiptir. CP'lerin artan adsorpsiyonu, Cl atomu ve OH grubu arasındaki hidrojen bağının etkileşimine de atfedilmiştir. CP'lerin CS-SA-CD'ye adsorpsiyonu, Pseudo ikinci dereceden kinetik modeline ve adsorpsiyon izotermi Langmuir and Freundlich modellerine uymaktadır. İncelenen pH etkisi sonucunda nötral pH değerinde adsorpsiyon proses veriminin daha etkin olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada adsorbent rejenerasyonu etanol ile gerçekleştirilmiş olup CP'lerin desorpsiyon verimi %89'un üzerinde bulunmuştur. Rejenere edilen CS-SA-CD'nin 5 kez kullanımdan sonra adsorpsiyon veriminin %80-91 arasında olduğu bildirilmiştir.

Shen vd. (2015), yenilenebilir ve su arıtımında kullanılabilecek adsorbent oluşturmak için β -CD'yi, (3-kloropropil)trimetoksisilan ve etilendiamin bağlayıcı gruplarıyla silis jelin yüzeyine aşıl原因arak CD@Si adsorbentini hazırlamışlardır. CD@Si'nin *p*-nitrofenol adsorpsiyon performansı üzerine başlangıç pH'ı ve kalma süresinin etkisi ve adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği, yeniden kullanılabilirlik ve adsorpsiyon mekanizması sistematik olarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin çok hızlı gerçekleştiği ve adsorpsiyon dengesine, doğal pH ≥ 8.5 'te 41.50 mg/g'lık kabul edilebilir denge adsorpsiyon kapasitesiyle 5 saniyede

ulaşılabileceği saptanmıştır. *P*-nitrofenolün CD@Si üzerine adsorpsiyonunun Pseudo ikinci dereceden denklemine ve Freundlich modeline uyduğu ve kendiliğinden gerçekleşebilen ekzotermik bir proses olduğu açıklanmıştır. CD@Si ile *p*-nitrofenolün adsorpsiyon etkileşim mekanizmasının, inklüzyon kompleksinin oluşumu ve hidrojen bağı etkileşimine dayandığı bildirilmiştir. Adsorbent rejenerasyonu etanol ve su ile sağlanarak benzer adsorpsiyon koşullarında tekrar tekrar kullanıldığı belirtilmiştir. Ek olarak, CD@Si adsorbentinin geri dönüştürülebilir ve kabul edilebilir adsorpsiyon kapasitesiyle en az 5 kez tekrar kullanılabilirliği ve *p*-nitrofenol ve analoglarının sulu fazdan hızlı adsorpsiyonunda umut verici adsorbent yapısı olduğu belirtilmiştir.

Wang vd. (2015a), grafen oksit (GO) üzerine manyetik CD nanopartiküllerinin kovalent bağlanması yöntemine göre sentezledikleri manyetik siklodekstrin grafen oksit (MCG) nanokompozitlerini *p*-fenilendiaminlerin (PPD) adsorpsiyonu sürecinde adsorbent olarak kullanmışlardır. PPD'nin adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, kalma süresi ve tekrar kullanılabilirliğin etkisi ve adsorbentlerin kinetik ve izoterm parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar; MCG maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH=8 ve 45°C'de 1102.58 mg/g olduğunu ortaya koymuştur. PPD ile adsorpsiyon işleminin Pseudo ikinci dereceden kinetik denklemine ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorbent rejenerasyonu etanol ile gerçekleştirilerek adsorbentin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin beşinci döngüden sonra %81 oranında korunduğu ve giderim oranının üçüncü adsorpsiyonda %98'e ulaştığı rapor edilmiştir. Elde edilen negatif ΔG^0 değeri ile, adsorbent üzerinde PPD adsorpsiyonunun kendiliğinden gelişen bir proses olduğu değerlendirilmiştir.

Wang vd. (2015b) yaptıkları çalışmada, sentezledikleri yeni adsorbent malzeme manyetik β -CD-GO nanokompozitlerini (Fe_3O_4/β -CD/GO) sulu çözeltideki malakit yeşilinin adsorptif gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı, çözelti pH'ı gibi faktörler incelenerek adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Fe_3O_4/β -CD/GO nanokompozitlerinin iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 45°C ve pH=7'de 990.10 mg/g olduğu bildirilmiştir. Malakit yeşili ile adsorpsiyon prosesinin Pseudo ikinci dereceden kinetik denklemine ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. İncelenen adsorpsiyon termodinamiği sonucunda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve

endotermik olduğu görölmüştür. Ek olarak, adsorbentin yeniden kullanılabilirlik potansiyelinin belirlenmesi için etanol ve su kullanılarak adsorbent rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir.

Wang vd. (2016), manyetik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$ nanokompozitlerini 4-CP'nin degradasyonunda kullanılmak üzere heterojen bir Fenton benzeri katalizör olarak sentezlemişlerdir. Kompozitin katalitik kapasitesi, 4-CP bozunmasının Pseudo birinci dereceden kinetiği açısından çeşitli parametreler temelinde değerlendirilmiştir. Sonuçlar, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$ 'nin 4-CP bozunmasına yönelik Fe_3O_4 'ten daha yüksek bir katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\beta\text{-CD}$ kompozitinin sinerjistik etkiye sahip olduğu, katalitik aktivitesinin yüksek olduğu, kararlı mekanik dayanıklılığa ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğu belirtilmiştir.

Zhou vd. (2019) tarafından yürütölen çalışmada, $\beta\text{-CD}$ bazlı bir mikron altı polimerik partiköllerin (CSP'ler) sentezi ve sulu çözeltiden 2,4-DCP giderimi için adsorbent olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen CSP'lerin 2,4-DCP adsorpsiyon performansı sistematik olarak incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin, Pseudo ikinci dereceden denkleme ve Freundlich modeline iyi uyduğu belirlenmiştir ve yapılan termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Hafif asidik ve nötr pH'ın yanı sıra inorganik iyonların bir arada bulunmasının, 2,4-DCP'nin CSP'lere adsorpsiyonunu artırdığı görölmüştür. Yapılan çalışmada, 2,4-DCP için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 145 mg/g olduğu bildirilmiştir. Basit alkollerle gerçekleştirilen rejenerasyon süreçlerinin ardından CSP'ler, 5 döngü adsorpsiyon deneyinden sonra mükemmel yapısal kararlılık ve tersinirlik sergilemiştir. CSP'ler, aktif karbon ve diğör adsorbentler ile karşılaştırıldığında 2,4-DCP için yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. DeneySEL ve teorik sonuçların kapsamlı analizi sonucu $\pi\text{-}\pi$, hidrofobik ve hidrojen bağı etkileşimlerinin 2,4-DCP'nin giderim sürecini ortaklaşa yönlendirebileceğı öne sürölmüştür. Sentezinin kolaylığı, yüksek 2,4-DCP adsorpsiyon kapasitesi, dikkate değör yapısal stabilite ve yeniden kullanılabilirlik göz önüne alındığında; CSP'lerin sulu çözeltiden 2,4-DCP'nin giderimi için alternatif bir materyal olduğu değerlendirilmiştir.

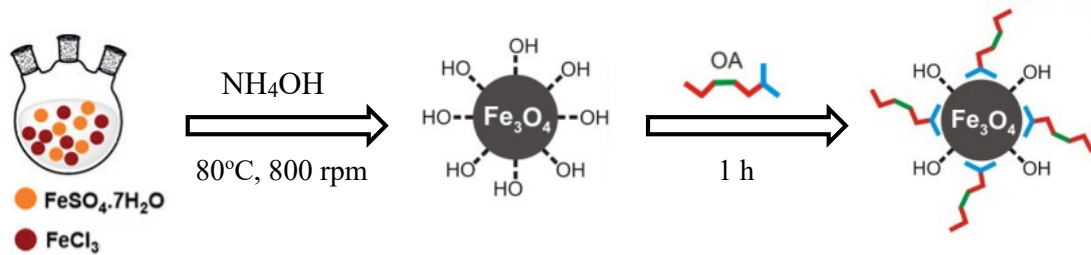
3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; FeCl_3 (Sigma-Aldrich, 157740), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 215422), NH_4OH (Sigma-Aldrich, 320145), oleik asit (Sigma-Aldrich, 27728), (3-aminopropil)trioksosilan (APTES; Sigma-Aldrich, A3648), metanol (Sigma-Aldrich, 34885, $\geq 99.9\%$), gliserol (Sigma-Aldrich, G5516), sodyum hidroksit (Merck, 106462), β -siklodekstrin (Sigma-Aldrich, C4767), epiklorohidrin (Sigma-Aldrich, 45340), aseton (Merck, 100013), metanol (Sigma-Aldrich, 24229, 99.7%) kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler, direnç değeri $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) olan deiyonize su (Milli Q, Gradient, Millipore) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2 Manyetik Demir Oksit Nanopartikül Sentezi

MIONP'lar, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzlarının bazik ortamda çöktürülmesini esas alan birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmiştir. Sentezin ilk aşamasında; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzları, $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ mol oranı 1:2 olacak şekilde tepkime kabına eklenerek deiyonize suda, oda sıcaklığında, sonikatör cihazında (Elmasonic S30H) çözülmüştür. Ardından tepkime kabı geri soğutucu sisteme bağlanarak, 80°C sıcaklık ve 800 rpm karıştırma hızında su banyosunda tepkime başlatılmış ve 30 dakika süresince NH_4OH ($30\% \text{ v/v}$) çözeltisi tepkime ortamına eklenmiştir. Baz ekleme işleminin ardından tepkime ortamına oleik asit eklenerek aynı tepkime koşulları altında bir saat süresince olgunlaştırmaya bırakılmıştır (Şekil 3.1).



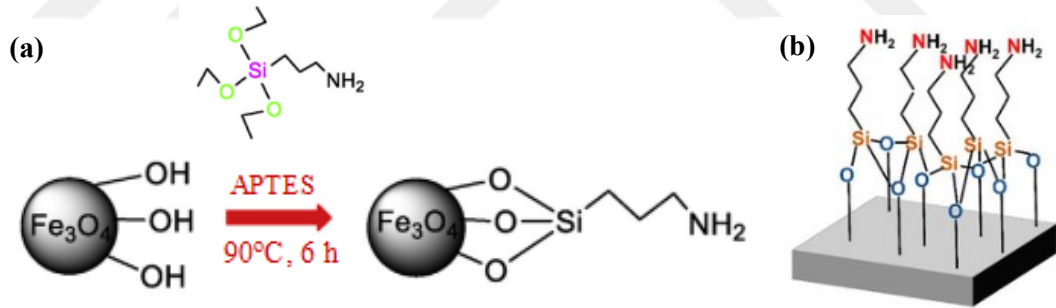
Şekil 3.1 MIONP sentez tepkimesi (Nalle vd., 2019)

Tepkime sonrasında, üretilen MIONP'lar nötral pH değeri sağlanana kadar ($\text{pH}=7$) (Sartorius PP-50 professional model) deiyonize su ile neodyum mıknatıs yardımıyla yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından MIONP'lar liyofilizatörde (Lyostar-85,

Telstar) dondurularak kurutulmuş ve 4°C'de saklanmıştır (Çakal, 2016; Salgın vd., 2021).

3.3 Manyetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu

MIONP'lar APTES ile silanlama tepkimesi sonucu yüzeyi modifiye edilerek fonksiyonel hale getirilmiştir. Sentezlenen MIONP'lar ilk olarak; APTES, metanol ve deiyonize su bulunan ortama eklenerek, oda sıcaklığında, ultrasonik su banyosunda 30 dakika boyunca sonike edilmiştir. Sonikasyon işleminin ardından tepkime ortamına gliserol eklenerek, 90°C sıcaklıktaki yağ banyosunda yüksek karıştırma hızında 6 saat süresince silanlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2a). Modifiye edilmiş MIONP'lar neodyum mıknatıs aracılığıyla çöktürülerek sırasıyla metanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından MIONP'lar vakum etüvünde (DZ-2BC II) 40°C sıcaklık ve 400 mmHg vakum basıncında kurutularak, manyetik adsorbent sentezi sürecine kadar 4°C'de saklanmıştır (Güner, 2014; Akkuş, 2015). Silanlama tepkimesi ile MIONP'ların hidroksil gruplarıyla silan moleküllerinin metoksi gruplarının reaksiyonu sonucunda Si-O bağları oluşturularak aktif yüzeye sahip MIONP'lar elde edilmiştir (Şekil 3.2b).

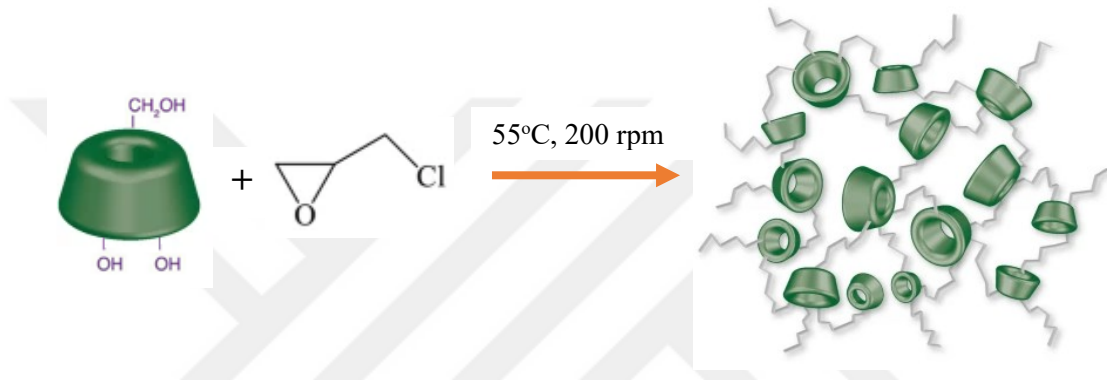


Şekil 3.2 a) MIONP'ların APTES ile yüzey modifikasyonu (Kurtan ve Baykal, 2014)
b) Bir yüzeydeki APTES'in yapısal gösterimi (Emer vd., 2023)

3.4 β-CD Bazlı Adsorbent Sentezi

Suda çözünmeyen formda ve manyetik özellikte olmayan çapraz bağlı β-CD adsorbentleri sentezlenmiştir. İlk olarak; β-CD moleküllerinin oda sıcaklığında %40 (w/v) NaOH çözeltisi içerisinde tam çözünmesi sağlanmıştır. β-CD çözeltisi 55°C'lik su banyosuna alınarak çözelti sıcaklığının dengeye gelmesi beklendikten sonra tepkime ortamına EPI eklenerek β-CD moleküllerinin çapraz bağlanma tepkimesi 200 rpm karıştırma hızı ve 55°C sıcaklıkta yürütülmüştür (Şekil 3.3). Tepkime sonucunda elde edilen jel yapıdaki polimerlerin yapısında bulunabilecek safsızlıkların

giderilmesi için yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Oluşan β -CD polimerleri ilk olarak aseton ile daha sonra pH değeri 7 olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Ardından selüloz kartuş (Whatman® Extraction Thimbles) içerisine alınarak 12 saat süreyle geri soğutuculu Soxhlet ekstraksiyon sisteminde aseton ile yıkama işlemine devam edilmiştir. β -CD polimerleri, yıkama işleminin ardından oda sıcaklığında kurutulmuş ve agat havanda öğütüldükten sonra farklı gözenek büyüklüklerine sahip eleklerden geçirilerek büyüklüklerine göre ayrılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, 150-500 μm gözenek büyüklüğüne sahip elekler arasında kalan polimerler kullanılmıştır (Salgın vd., 2016).

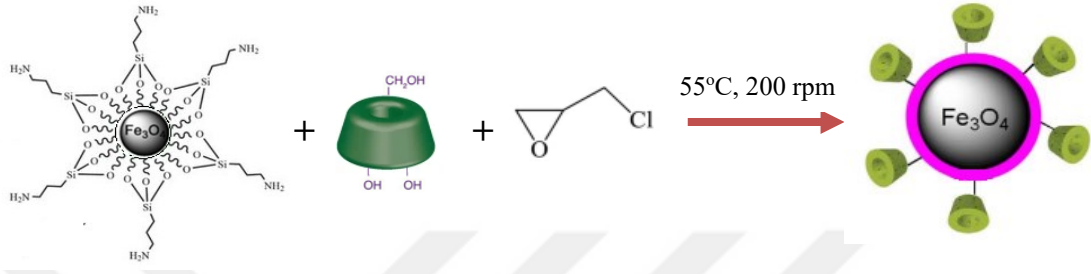


Şekil 3.3 β -CD'nin EPI ile çapraz bağlanma tepkimesi (Crini, 2021)

3.5 β -CD Bazlı Manyetik Adsorbent Sentezi

Manyetik β -CD (M- β CD) adsorbent sentezi, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü manyetik karıştırıcıda (Velp Scientifica, Arex) su banyosu içerisinde 200 rpm karıştırma hızı ve 65°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yüzeyi modifiye edilmiş MIONP ve β -siklodekstrin (β -CD) %40 (w/v) NaOH çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında, 20 dakika boyunca çözülmüştür. Tam çözünme sağlandığında, bazik ortamda hazırlanan MIONP/ β -CD çözeltisi su banyosuna alınarak termal dengenin sağlanmasının ardından tepkime ortamına, β -CD/çapraz bağlayıcı oranı 1/55 olacak şekilde çapraz bağlayıcı ajan epiklorohidrin (EPI) eklenmiştir. β -CD moleküllerinin EPI ile çapraz bağlanma tepkimesi, jel oluşumu gözlenene kadar belirtilen koşullarda sürdürülmüştür (Şekil 3.4). Tepkimenin ardından, reaksiyon ortamında bulunabilecek safsızlıkların giderilmesi için yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tepkime ürünü katı M- β CD adsorbentler, 30 dakika süresince asetonunda bekletilmiş ve önce metanol ardından deiyonize su ile yıkanarak 65°C ve 400 mmHg basınçta vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından selüloz kartuş (Whatman® Extraction

Thimbles) içerisine alınan M-βCD adsorbentler geri soğutuculu Soxhlet ekstraksiyon sisteminde 12 saat boyunca aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan M-βCD adsorbentler, agat havanda öğütülerek farklı gözenek büyüklüklerine sahip eleklerden geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, 150-500 µm gözenek büyüklüğüne sahip elekler arasında kalan M-βCD adsorbentler kullanılmıştır (Tuğ, 2018).



Şekil 3.4 M-βCD adsorbent sentezi

3.6 Adsorpsiyon Deneyleri

β-CD ve M-βCD adsorbentlerin model kirletici olarak belirlenen; 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP bileşiklerini adsorplama kapasitelerini belirlemek amacıyla laboratuvar ölçekli kesikli sistemde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Klorofenolik bileşiklerin adsorbentlere adsorpsiyon süreci 50 mL çözelti hacmine sahip ışığı geçirmeyen amber şişelerde sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlanabilen orbital karıştırıcı (Max Q4000 Barnstead, Lab-line) kullanarak incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinde reaksiyon ortamından belli periyotlarla örnekler alınarak sıvı fazlardaki CP derişimleri takip edilmiş ve dengeye ulaşma süresi ile sıvı faz denge derişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden yararlanarak adsorbentlere yüklenen CP miktarı ve adsorpsiyon verimi sırasıyla aşağıda verilen Denklem [3.1] ve Denklem [3.2] yardımıyla belirlenmiştir.

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

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad [3.2]$$

Burada; $q(t)$, t anındaki adsopsiyon kapasitesini (mg/g); C_0 , başlangıç organik kirletici derişimini (ppm); $C(t)$, herhangi bir t anında çözeltideki kirletici derişimini (ppm); V , toplam çözelti hacmini (mL); m ise başlangıç adsorbent kütlesini (g) ifade etmektedir.

Ayrıca adsorpsiyon sürecinde ortam bileşimi [başlangıç organik kirletici derişimi (C_0), adsorbent miktarı (m), ortam pH'ı] ve işletme koşullarının [karıştırma hızı (N), adsorpsiyon sıcaklığı (T), kalma süresi (t)] adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

3.7 Adsorbentlerin Süperkritik CO₂ Rejenerasyonu

Organik kirletici klorofenolik bileşikler ile yüklü β -CD ve M- β CD adsorbentlerin scCO₂ ortamında katı faza kesikli ve süperkritik faza göre sürekli olarak işletilen laboratuvar ölçekli ISCO SFX200[®] Model Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon sisteminde, 0.5 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten üretilmiş yüksek basınç kolonunda rejenerasyon süreci gerçekleştirilmiştir.

Kolonun giriş ve çıkışlarında, gözenek çapı yaklaşık 0.5 μ m olan, cam ve alüminyumdan oluşan yüksek basınca dayanıklı kompozit filtreler kullanılmıştır. Süperkritik akışkan olarak kullanılan CO₂, sıvı CO₂ tüpünden alınarak yüksek basınç şırınga pompa (ISCO, 100 DX Model, ABD.) yardımıyla yüksek basınç kolonun yerleştirildiği üniteye (ISCO, SFX 220Model, ABD) beslenmiştir. Ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genleşmeler sebebiyle CO₂'nin gaz formuna dönüşmesini engellemek ve şırınga pompaların çalışma verimini arttırmak amacıyla soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılarak pompa başlıkları 4°C'ye soğutulmuştur. Bu amaca yönelik olarak bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, ThermoElectron Co., ABD) kullanılmıştır.

SCF tarafından desorplanan klorofenolik bileşikler, içinde etanol bulunan ürün toplama kabında toplanmıştır. Yardımcı çözücü olarak etanol kullanılmıştır. İstenilen (%10 v/v) oranda scCO₂+etanol karışımının yüksek basınç kolonuna beslenmesi sağlanmıştır. Anlatılan süreçlerin tamamı, sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi aracılığıyla yürütülmüştür (Başara, 2019).

Adsorpsiyon prosesleri sonucunda klorofenolik bileşikler ile yüklenen β -CD ve M- β CD adsorbentlerin desorpsiyon yöntemiyle rejenerasyon prosesleri Çizelge 3.1'de verilen koşullarda yürütülmüştür.

Çizelge 3.1 Rejenerasyon proses parametreleri

Parametre	Değer
Örnek miktarı	0.20 g
ScCO ₂ akış hızı	2 mL/min
İşletme basıncı	40 MPa
İşletme sıcaklığı	40°C
Yardımcı çözücü	Etanol
Yardımcı çözücü derişimi	%10 (v/v)
İşletme süresi	4 saat

Ürün toplama kabında belli işletme süresi sonunda elde edilen organik kirleticilerin dengeye ulaşma süresi ile sıvı faz denge derişimleri belirlenmiştir. Sıvı faz denge derişimlerinden yararlanarak her bir durum için desorpsiyon verimleri Denklem 3.3 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon verimi} = \frac{\text{Desorplanan kirletici miktarı (mg)}}{\text{Adsorbente yüklenmiş kirletici miktarı (mg)}} \times 100 \quad [3.3]$$

3.8 Analitik Yöntemler

3.8.1 UV-vis spektrofotometre analizleri

Organik kirletici CP'lerin absorbands ölçümleri, UV-vis spektrofotometre (UV 1800, Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. Her bir CP türünün optimum dalga boyu 200-800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılarak belirlenmiştir. Ardından farklı derişimlerde CP içeren çözeltiler hazırlanarak, belirlenen dalga boyunda yapılan ölçümlerden elde edilen absorbands değerlerine karşı derişim değerleri grafiğe geçirilerek her bir CP için kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. SigmaPlot Version 10.0 (Systat Software Ltd., İngiltere) yazılımı kullanılarak elde edilen kalibrasyon doğrularının lineer regresyonu sonucu eğim (m) ve regresyon katsayıları (R²) hesaplanmıştır. Oluşturulan kalibrasyon doğruları EK'te sunulmuştur.

3.8.2 FTIR analizleri

M- β CD adsorbentlerin sentezinde kullanılan ve birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen orijinal MIONP'lar, APTES ile yüzey modifikasyonu yapılan fonksiyonel MIONP'lar ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan β -CD ve M- β CD adsorbentlerin yapısal karakterizasyonları; 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğe sahip FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma) spektrometresinde (Spectrum 100, Perkin Elmer), $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında 8 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda FTIR-ATR spektrometresi ile, adsorbentlerin adsorpsiyon prosesleri öncesi ve sonrasındaki yapısal incelemeleri yapılarak karakterize edilmiştir.

3.8.3 SEM ve EDX analizleri

Sentezlenen orijinal ve yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş MIONP'lar ile β -CD ve M- β CD adsorbentlerin yüzey morfolojileri, gözenek yapıları ve kavite boşluklarının görüntü analizleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM; Mira 3, Tescan) $10\text{--}15\text{ keV}$ voltaj aralığında yapılmıştır. Materyallerin elementel karakterizasyonları EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDX analizleri, hizmet alımı yolu ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (CÜTAM) gerçekleştirilmiştir.

3.8.4 VSM analizleri

Orijinal MIONP, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş MIONP ve M- β CD adsorbentlerin manyetik doygunluk ölçümleri, titreşimli örnek manyetometresi (VSM; PPMS, Cryogenic Limited) cihazında 298 K 'de gerçekleştirilmiştir. VSM analizleri ile manyetik adsorbentin manyetik alan uygulamasıyla tepkime ortamından geri kazanılabilirlik potansiyeli incelenmiştir. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'da (ODTÜ MERLAB) hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir.

3.8.5 XRD analizleri

XRD analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) bulunan X-ışını difraktometresi (XRD; Panalytical, Empyrean) cihazında hizmet alımı yapılarak X-ışını kırınım yöntemi ile $0.02^\circ/0.5$ saniye tarama hızı ve $0-70\ 2\theta\ (^{\circ})$ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu analizler ile M- β CD adsorbent, manyetik adsorbentin temelini oluşturan orijinal MIONP ve yüzeyi APTES ile fonksiyonelleştirilmiş MIONP'ların kristal yapıları belirlenmiştir.

3.8.6 BET analizleri

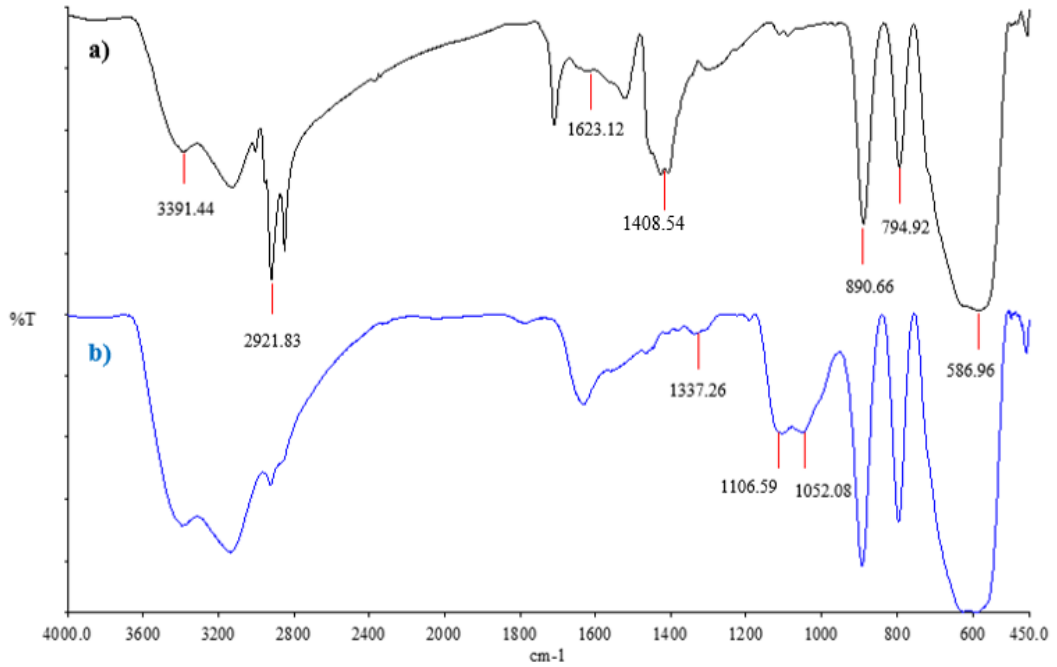
Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı analizleri yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında (Autosorb-1C, Quantachrome) $77\ K'$ de yapılmıştır. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı sırasıyla çok noktalı Brunauer, Emmett and Teller (BET), Dubinin–Radushkevich ve Kelvin denklemini temel alan Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemleri ile belirlenmiştir. BET analizleri, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Karakterizasyon Değerlendirmeleri

4.1.1 FTIR analizleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan manyetik adsorbentlerin yapısında bulunan orijinal MIONP'lar, Bölüm 3.2'de sunulduğu gibi $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 tuzları kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve yüzeyleri APTES ile modifiye edilmiştir. Sentezlenen orijinal MIONP'ların ve yüzeyi APTES ile silanlanan fonksiyonel MIONP'ların FTIR spektrumları Şekil 4.1'de sunulmuştur.

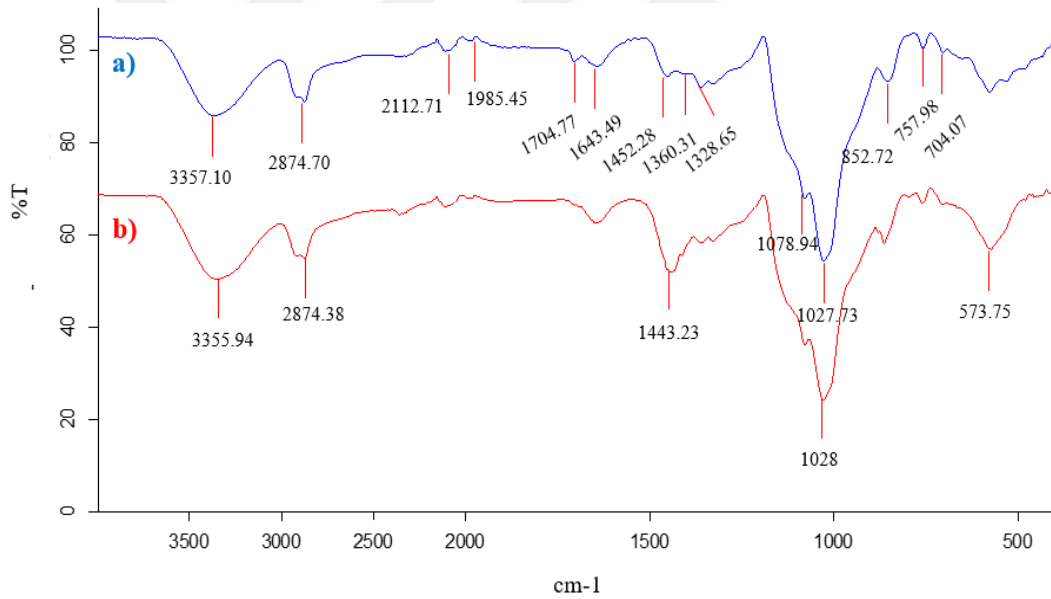


Şekil 4.1 FTIR spektrumları: a) Orijinal MIONP b) Modifiye MIONP

Şekil 4.1a'da verilen orijinal MIONP'lara ait FTIR spektrumunda; 586.96 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ve Fe_3O_4 molekülünün kristal lateks yapısının oluştuğunu gösteren titreşim bandı, manyetit yapının tetrahedral kristal kafes yapısındaki Fe-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1408.54 cm^{-1} frekansındaki absorpsiyon bandı havadaki CO_2 'den kaynaklanan C-O titreşimine aittir. 1623.12 cm^{-1} dalga sayısındaki soğurma bandı sudan kaynaklanan O-H gerilme titreşimi sonucu, 2921.83 cm^{-1} dalga sayısındaki absorpsiyon bandı ise oleik asite bağlı C-H gerilme titreşimi sonucu meydana gelmektedir. 3391.44 cm^{-1} dalga sayısındaki soğurma bandı, oleik asit veya su kaynaklı O-H gerilme titreşimine aittir. 794.92 ve 890.66 cm^{-1} dalga sayıları

arasındaki pikler ise saf maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) yapısını temsil etmektedir (Çakal, 2016; Salgın ve Salgın, 2017). Silanlanmış MIONP'ların FTIR spektrumunda (Şekil 4.1b), 1106.59 cm^{-1} ve 1052.08 cm^{-1} dalga sayılarında Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanan ve 1337.26 cm^{-1} 'de, APTES molekülündeki birincil amin grubuna ait C-N gerilmesinden kaynaklanan yeni pikler ortaya çıkmıştır. FTIR analiziyle tespit edilen bu yeni pikler, silanlama reaksiyonu sonucu MIONP yüzeyine yeni grupların başarıyla bağlandığını doğrulamaktadır. 890.66 cm^{-1} dalga sayısına ait pik şiddetinin orijinal MIONP'lara göre nispeten yüksek olması, silan gruplarının manyetik yüzeyine bağlanmasıyla oluşan Si-O-OH gerilme titreşiminin bir sonucudur (Çakal, 2016; Salgın ve Salgın, 2017).

Organik kirleticilerin giderimi amacıyla adsorpsiyon proseslerinde kullanılmak üzere sentezlenen manyetik ve manyetik olmayan adsorbentlerin ($\beta\text{-CD}$ ve $\text{M-}\beta\text{CD}$) karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir.



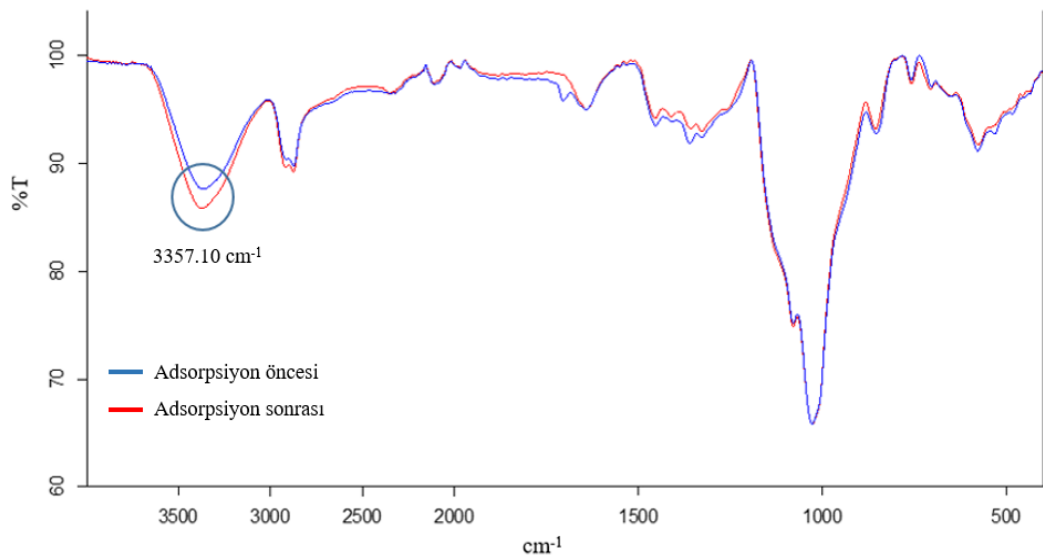
Şekil 4.2 FTIR spektrumları: a) $\beta\text{-CD}$ adsorbent b) $\text{M-}\beta\text{CD}$ adsorbent

Karşılaştırmalı FTIR spektrumundaki (Şekil 4.2a); 2874.70 cm^{-1} , 1452.28 cm^{-1} ve 1078.94 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler normal alkanların sırasıyla C-H gerilme, C-H eğilme ve CH_2Cl sallanma titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu karakteristik pikler ve $700\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bantları, EPI ile çapraz bağlanmış $\beta\text{-CD}$ polimer yapısının oluşumunu doğrulamaktadır (Li vd., 2003). 704.07 cm^{-1} , 757.98 cm^{-1} ve 852.72 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, halkasal yapının C-H deformasyon titreşimleri ve glikopiranoz birimlerinin esneme titreşimlerinden;

1704.77 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, O-H defomasyonundan; 3357.10 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1646-1328 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki pikler ve 1027.73 cm^{-1} dalga sayısına ait pik C-O-C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır ve çapraz bağlı polimerik yapıyı temsil etmektedir (Salgın vd., 2016; El-Remaily ve Soliman, 2016).

M- β CD adsorbentlerin FTIR spektrumuna (Şekil 4.2b) bakıldığında; 3355.94 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2874.38 cm^{-1} dalga sayısında normal alkan yapısından kaynaklanan C-H gerilme titreşimi, 1443.23 cm^{-1} 'de eğilme titreşimleri 1028.00 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir. 573.75 cm^{-1} dalga sayısında görülen sinyal, MIONP'ların karakteristik Fe-O gerilme titreşimine aittir. Gözlenen Fe-O gerilme titreşimi, β -CD yapısına MIONP'ların entegrasyonunu doğrulamaktadır. Şekil 4.2'de verilen FTIR spektrumlarından elde edilen veriler literatürle uyumlu olup, M- β CD adsorbent malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Tuğ, 2018).

Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan, manyetik olmayan β -CD adsorbentinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'de sunulmuştur. 3357.10 cm^{-1} dalga sayısındaki O-H gerilme titreşiminden kaynaklanan sinyal şiddetinin, CP adsorpsiyonu sonrası arttığı gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak, β -CD yüzeyine adsorbe edilen klorofenolik bileşiklere ait serbest OH grubunun varlığı söylenebilir.

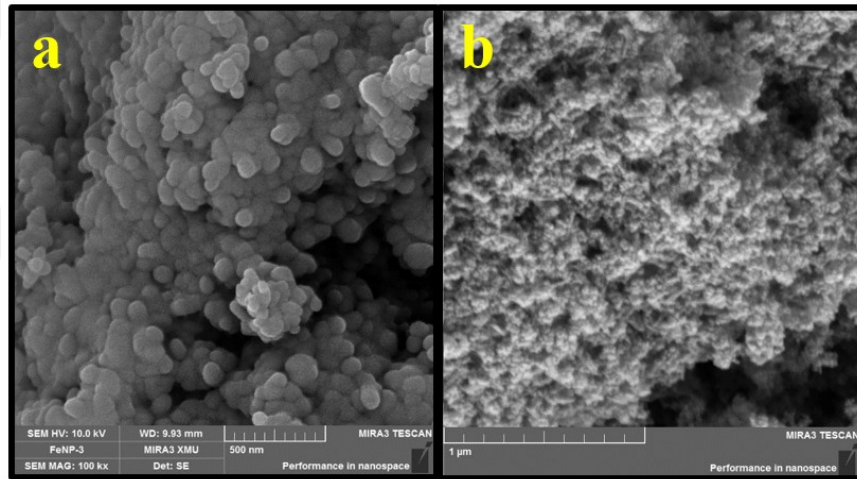


Şekil 4.3 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası karşılaştırmalı FTIR spektrumu

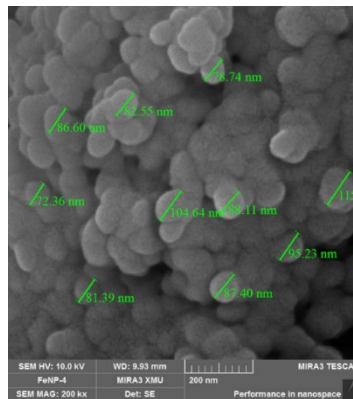
4.1.2 SEM ve EDX analizleri

Sentezlenen orijinal MIONP'lar, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş MIONP'lar ve β -CD ve M- β CD adsorbentlerin morfolojik yapıları, yaklaşık partikül büyüklükleri SEM analizleri ile gerçekleştirilmiş, elementel kompozisyonları ise EDX analizleri ile belirlenmiştir.

Orijinal MIONP ve fonksiyonel MIONP'lara ait 100 kx büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde; sentezlenen orijinal MIONP ve yüzeyi APTES ile fonksiyonelleştirilen MIONP'ların, partiküller arası etkileşimler nedeniyle yüksek aglomerasyonla birlikte küresel geometriye sahip ve tekdüze yapıda oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca orijinal MIONP'ların büyüklük dağılımları farklılık gösterse de ortalama partikül büyüklüklerinin 100 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5) (Villa vd., 2016).



Şekil 4.4 SEM görüntüleri a) Orijinal MIONP b) Fonksiyonel MIONP

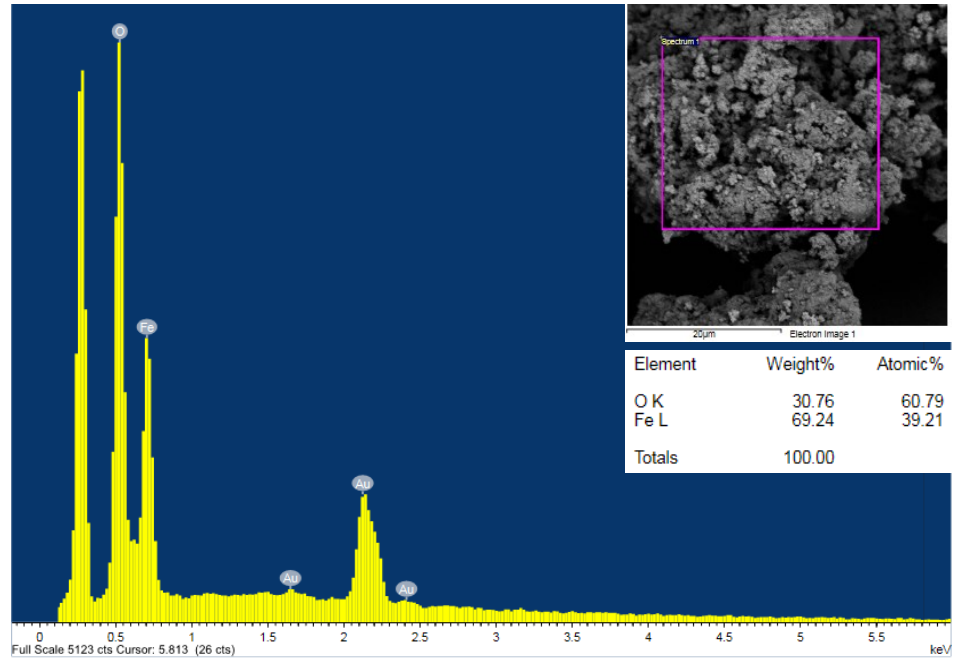


Şekil 4.5 Orijinal MIONP'ların partikül büyüklükleri

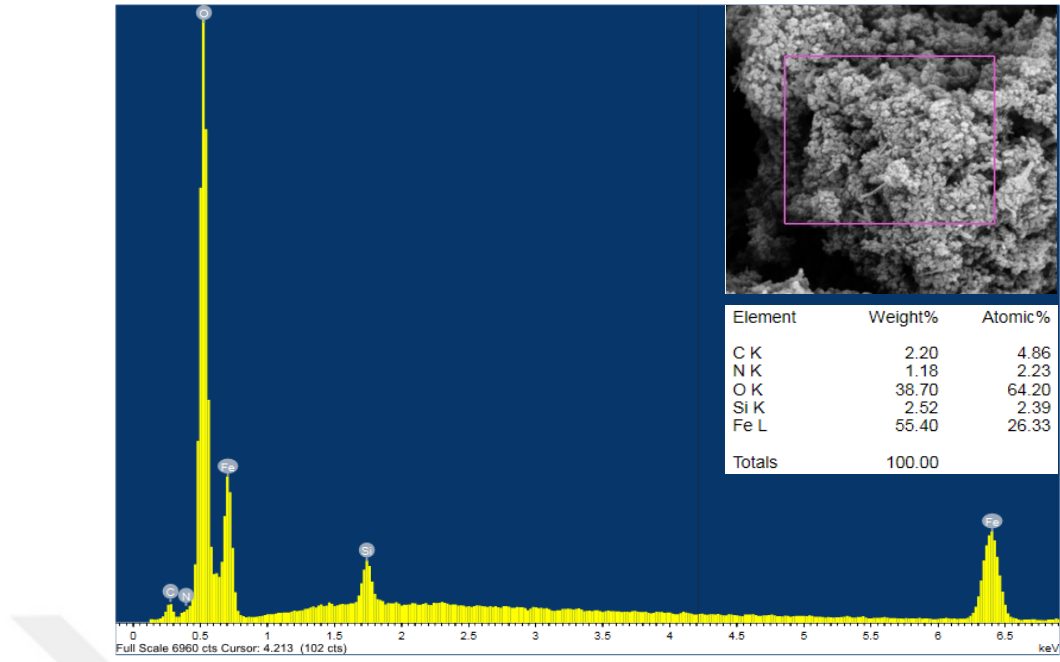
Orijinal MIONP ve fonksiyonelleştirilmiş MIONP'ların elementel yapısını gösteren EDX spektrumları ve bağıl atomik yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Spektrumlarda yer alan O ve Fe elementleri Fe_3O_4 yapısının, Si, N ve C elementleri ise fonksiyonel ajan APTES'in karakteristik elementleridir. Tüm bu veriler ışığında, birlikte çöktürme yöntemiyle Fe_3O_4 yapısının oluşturulduğu ve bu yapının yüzeyinin APTES ile başarılı bir şekilde modifiye edildiği EDX analizleriyle doğrulanmıştır (Kurtan ve Baykal 2014; Alterary ve AlKhamees, 2021; Li vd., 2022).

β -CD ve M- β CD adsorbentlerin sırasıyla 100 kx ve 1 kx yaklaşma mesafesinde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.8'de, manyetik β -CD adsorbentlerin ise EDX analizleri sonucunda elde edilen spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir.

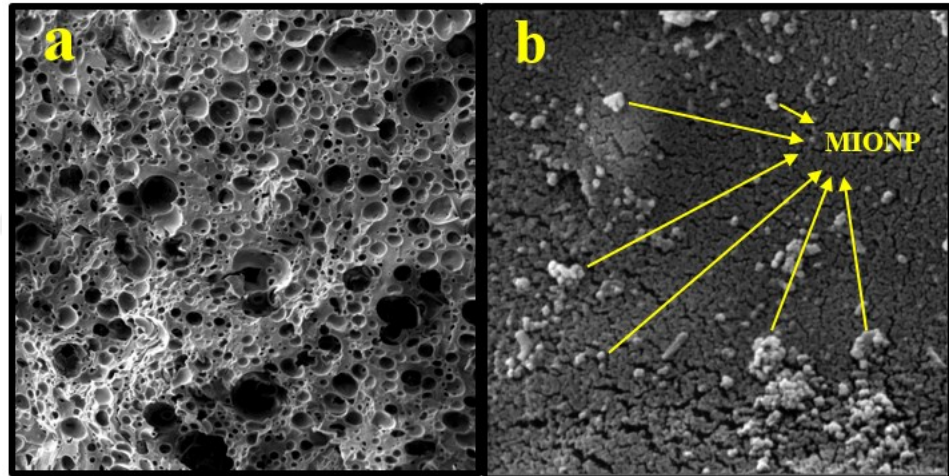
Farklı gözenek büyüklüklerine, kavitelerine ve düşük pürüzsüz yüzey morfolojisine sahip β -CD bazlı adsorbent yapıları Şekil 4.8a'da görülmektedir. M- β CD adsorbentlerin ise gözenekli ağ yapısına sahip olduğu ve MIONP'ların bu ağ yapısına entegre olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8b) (Tuğ, 2018). β -CD monomerlerinin EPI ile reaksiyonu sonucu çapraz bağlı gözenekli polimerik yapının oluştuğu, SEM analizleriyle doğrulanmıştır. Oluşan bu gözenekli yapı, adsorpsiyon için daha fazla yüzey alanı sağlamaktadır (Salgın vd., 2016; Rout ve Jena, 2022).



Şekil 4.6 Orijinal MIONP'ların EDX analizi

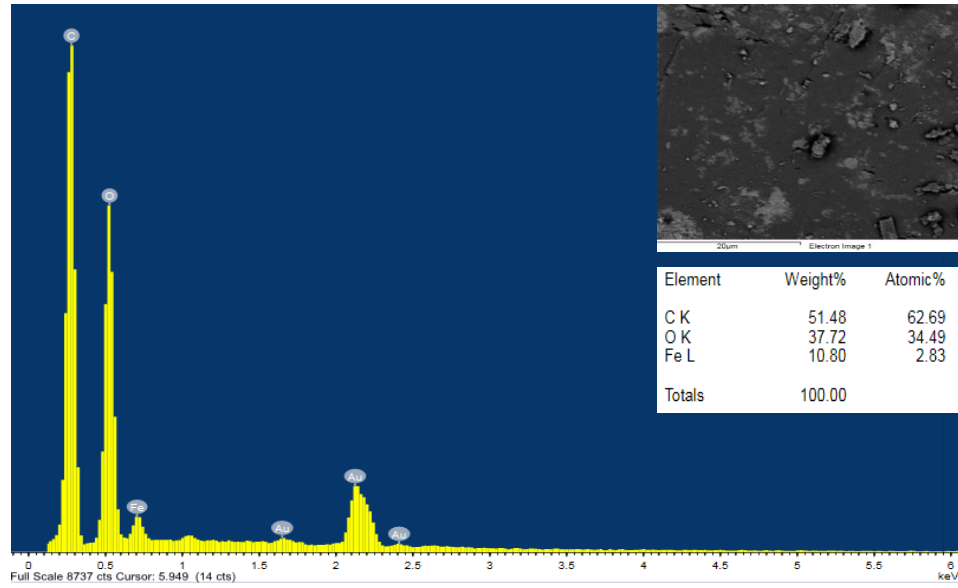


Şekil 4.7 Fonksiyonel MIONP'ların EDX analizi



Şekil 4.8 Adsorbentlerin SEM görüntüleri a) β -CD b) M- β CD

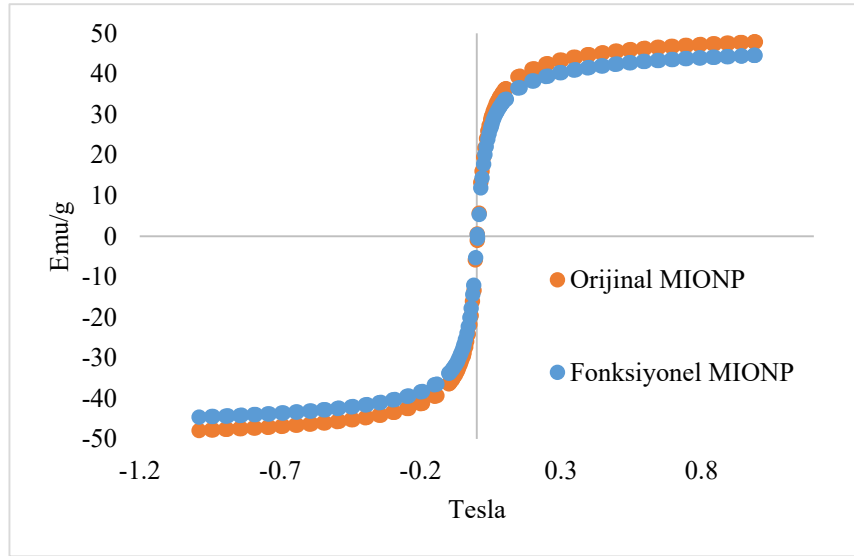
Şekil 4.9'da sunulan EDX spektrumu incelendiğinde; sentezlenen yapının C, O ve Fe elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Yapıdaki C elementi, polimerik yapıdaki β -CD'den, Fe elementi adsorbente manyetik özellik kazandıran Fe_3O_4 yapısından, O ise hem β -CD hem de Fe_3O_4 yapısından kaynaklanmaktadır. Elde edilen EDX sonuçları, M- β CD adsorbentin elementel içeriğinin doğruluğunu göstermektedir.



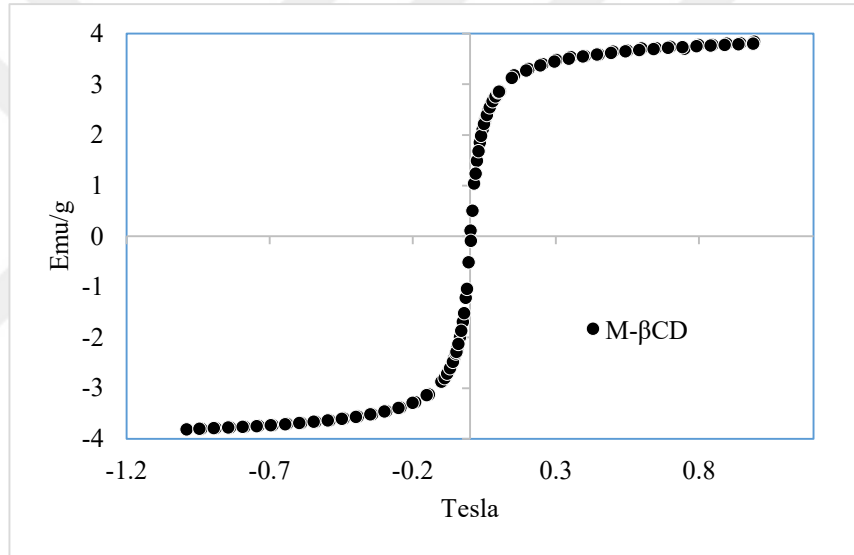
Şekil 4.9 Manyetik β -CD adsorbentin EDX analizi

4.1.3 VSM analizleri

Orijinal MIONP, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş MIONP ve M- β CD adsorbentinin manyetik özelliklerini belirlemek ve değerlendirmek amacıyla VSM analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen, orijinal MIONP ve fonksiyonel MIONP'a ait manyetik histerezis eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10'da, M- β CD adsorbentine ait manyetik histerezis eğrisi ise Şekil 4.11'de sunulmuştur. Histerezis eğrileri incelendiğinde orijinal MIONP, fonksiyonel MIONP ve M- β CD'nin manyetik doyumluk değerleri sırasıyla 47.9, 44.6 ve 3.84 emu/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen koersivite ve kalıcı manyetizasyon içermeyen S şeklindeki histeresiz eğrileri, üç materyalin de süperparamanyetik olduğunu göstermektedir. APTES ile modifiye edilmiş MIONP'ların orijinal MIONP'lara kıyasla manyetik doyumluk değerindeki azalma, Fe_3O_4 çekirdeğinin APTES ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır. M- β CD adsorbentinin elde edilen 3.84 emu/g manyetik doyumluk değeri, harici bir manyetik alan uygulanarak çözülden kolayca ayrılabilceğini göstermektedir. M- β CD'nin düşük manyetizasyon değeri, MIONP yüzeyine bağlanan β -CD kompleksinden kaynaklanmaktadır. Manyetik özelliğe sahip olmayan β -CD kompleksinin MIONP yüzeyine kovalent olarak bağlanması Fe_3O_4 çekirdeğinin manyetizmasını sınırlamaktadır. Manyetizasyondaki düşüşün ayrıca, M- β CD yapısındaki MIONP kütesinin orijinal MIONP'a göre nispeten daha düşük olmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Díez vd., 2012; Oroujeni vd., 2018).



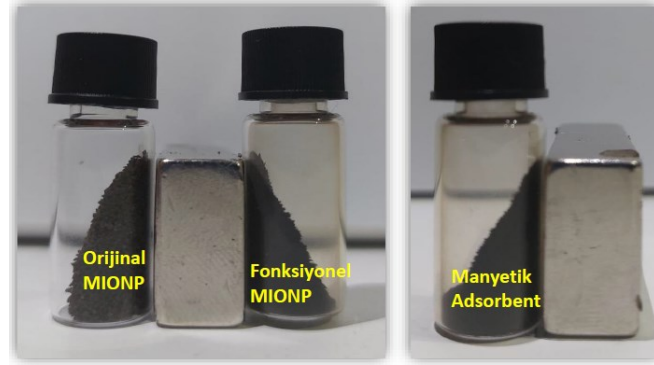
Şekil 4.10 Karşılaştırmalı manyetik histerezis eğrileri



Şekil 4.11 M-βCD adsorbentine ait manyetik histerezis eğrisi

Süperparamanyetik materyaller, manyetik alan yokluğunda kalıcı manyetik momente sahip değildir ve harici bir manyetik uygulandığında manyetik tepki gösterirler. Bu nedenle süperparamanyetizma, manyetik alan uygulanarak özellikle sulu çözeltiden manyetik adsorbentlerin kolay geri kazanımlarını sağlarken aynı zamanda tekrar kullanılabilme potansiyellerini de artırmaktadır (Wang vd., 2014; Wang vd., 2015a; Zhou vd., 2016). Çalışmada sentezlenen orijinal ve fonksiyonel MIONP'lar ile adsorpsiyon deneylerinde kullanılan M-βCD adsorbentine neodyum mıknatıs yardımıyla harici manyetik alan uygulandığında materyallerin gösterdikleri manyetik tepkiler Şekil 4.12'de sunulmuştur. Uygulanan harici manyetik alan neticesinde her üç materyalin de neodyum mıknatıs tarafından kuvvetlice çekildiği görülmektedir.

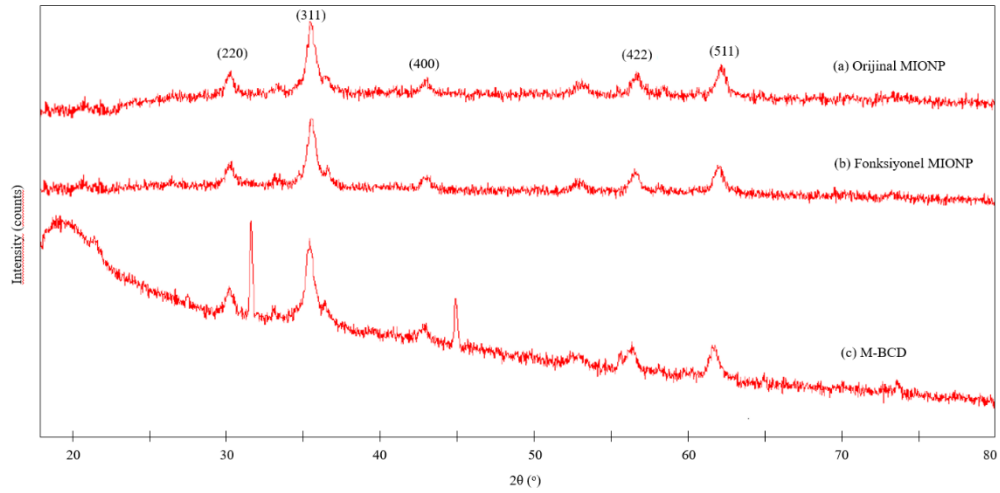
Bu durum; sergilemiş olduğu manyetik tepki sayesinde M- β CD adsorbentinin, sulu ortamdan kolaylıkla ayrılabilceğini göstermektedir.



Şekil 4.12 Manyetik materyallerin mıknatıslanması

4.1.4 XRD analizleri

M- β CD adsorbenti ile manyetik adsorbentin yapısında bulunan orijinal MIONP ve yüzeyi APTES ile modifiye edilen fonksiyonel MIONP'ların XRD analizleri sonucu elde edilen karşılaştırmalı XRD spektrumu Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 Karşılaştırmalı XRD spektrumu

Şekil 4.13a'da verilen orijinal MIONP XRD spektrumu incelendiğinde; $2\theta=30.20^\circ$, 35.62° , 43.20° , 57.25° ve 62.84° değerlerinde görülen ve miller indisleri sırasıyla (220), (311), (400), (422) ve (511) olan yüksek şiddetteki kırınım pikleri, manyetit Fe_3O_4 kristal yapısına ait karakteristik piklerdir. Tespit edilen aynı karakteristik pikler, orijinal MIONP'lar ile sentezlenen fonksiyonel MIONP (Şekil 4.13b) ve M- β CD (Şekil 4.13c) adsorbentine ait XRD spektrumlarında da görülmektedir. Bu sonuçlar, APTES ile kaplama işleminin ve M- β CD kompleks

oluşumunun, MIONP kristal yapısının korunarak gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır (Nalle vd., 2019).

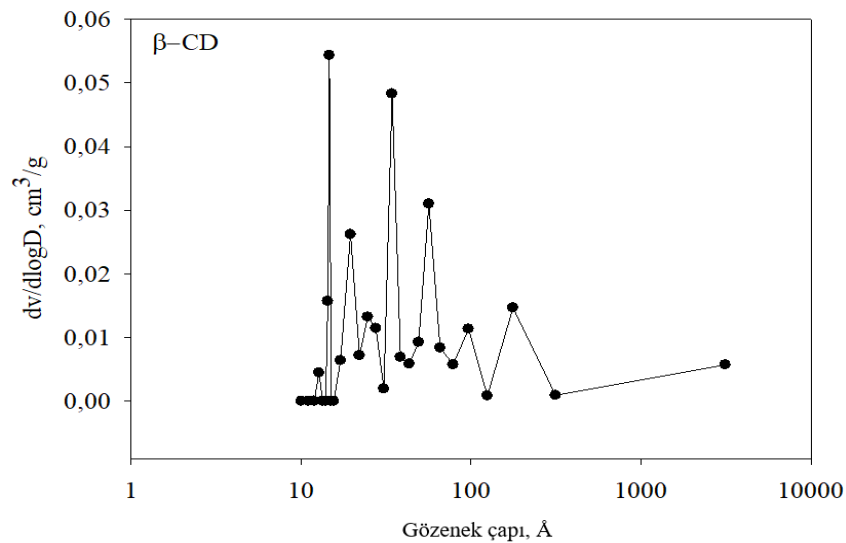
4.1.5 BET analizleri

β -CD ve M- β CD adsorbentlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları BET analizleri ile belirlenmiştir. Analizler sonucu elde edilen yüzey alanları ve gözenek hacimleri değerleri Çizelge 4.1’de sunulmuş olup β -CD ve M- β CD yapılarının yüzey alanları sırasıyla 8,114 m²/g ve 3.833 m²/g olarak bulunmuştur. M- β CD yüzey alanının manyetik olmayan β -CD formuna kıyasla düşük olması, β -CD yapısına MIONP yapılarının entegre edilmesiyle adsorpsiyon bölgelerine erişimin kısmen sınırlanmasıyla ilişkilidir (Raoov vd.,2013b; Boon vd., 2019).

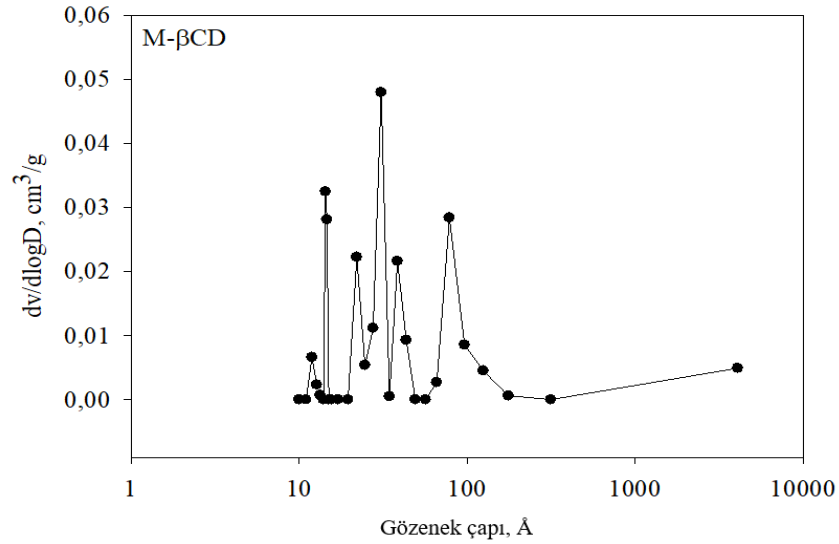
Çizelge 4.1 Adsorbentlerin BET analiz sonuçları

	Yüzey alanı (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	D _p nm
β -CD	8.114	0.0174	0.0014	8.57
M- β CD	3.833	0.0132	0.0022	13.75

β -CD ve M- β CD adsorbentlerin gözenek boyut dağılımları ise sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, adsorbent gözenek çaplarının 20-500 Å aralığında değiştiği dolayısıyla adsorbent yapıların mezo gözenekli oldukları görülmektedir (Solano-Umaña ve Vega-Baudrit, 2015).



Şekil 4.14 β -CD adsorbentinin gözenek boyut dağılımı



Şekil 4.15 M-βCD adsorbentinin gözenek boyut dağılımı

4.2 Adsorpsiyon Deneyleri

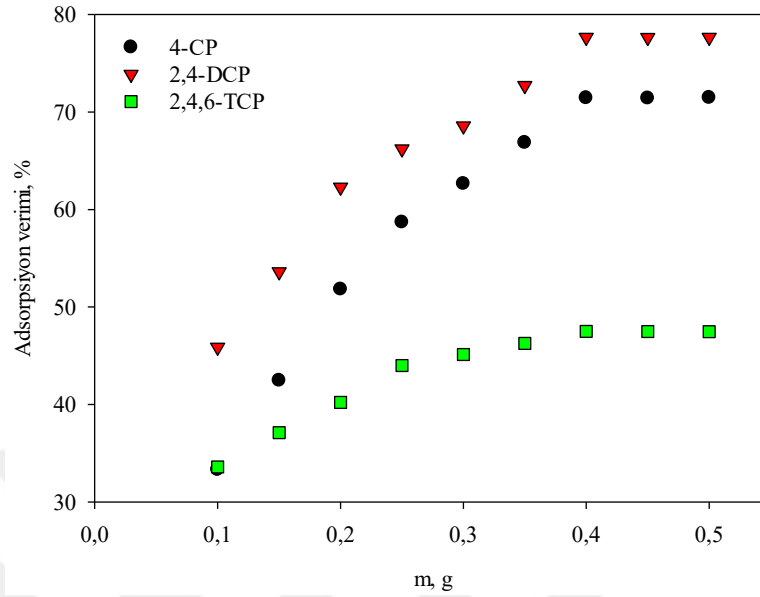
Klorofenolik bileşiklerin β-CD ve M-βCD adsorbentlere adsorpsiyon süreçleri Bölüm 3.6’da sunulduğu gibi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, manyetik olmayan β-CD adsorbenti kullanılarak adsorpsiyon proses verimi ve kapasitesi üzerine; adsorbent miktarı, başlangıç organik kirletici derişimi, başlangıç pH’ı, ortam sıcaklığı ve karıştırma hızının etkisini belirlemek için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Ardından bu optimum koşullar altında, β-CD ve M-βCD adsorbentlerin adsorpsiyon performanslarını kıyaslamak amacıyla her iki adsorbent kullanılarak birbirinden bağımsız adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş ve ulaşılan sonuçlar Bölüm 4.4’te sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_t) ve % adsorpsiyon verimi değerleri sırasıyla Denklem 3.1 ve 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri öncesinde CP çözeltilerinin doğal pH değerleri ölçülerek 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için sırasıyla 7.1, 7.1, 5.8 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon parametrelerinin etkilerinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri, CP çözeltilerinin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Adsorbent miktarı etkisi

4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP’nin β-CD adsorbentlere adsorpsiyonu sürecinde adsorbent miktarının adsorpsiyon etkinliği üzerine etkisi 9 farklı adsorbent kütlesinde ($m=0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$ g) incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri; $C_0=100$ ppm, $N=200$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $V=50$ mL ve doğal pH koşullarında

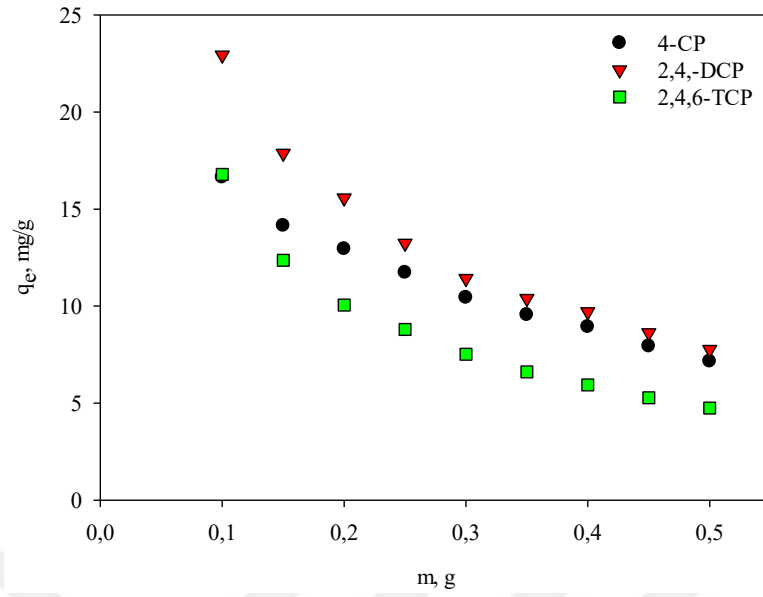
gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent kütlesi ile değişimi sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.16 Adsorpsiyon veriminin adsorbent kütlesi ile değişimi

Adsorbent miktarının 0.1 g’dan 0.4 g’a çıkarılmasıyla birlikte adsorpsiyon verimi sürekli artış göstermiş olup, 0.4 g’ın üzerinde sabit kalarak dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.16). $m=0.1$ ve $m=0.5$ g adsorbent kütleleri baz alındığında adsorpsiyon verimleri 4-CP için %33.3’den %71.48’e, 2,4-DCP için %45.87’den %77.67’ye ve 2,4,6-TCP için %33.58’den %47.46’ya yükselmiştir. Adsorbent miktarının artışıyla birlikte toplam adsorbent yüzey alanı ve aktif konum sayısının artması, CP adsorpsiyonunu kolaylaştırarak adsorpsiyon veriminin artmasını sağlamıştır (Djelloul vd., 2017).

Adsorpsiyon veriminin aksine adsorbent miktarının artmasıyla birlikte birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen CP miktarları (q_e , mg/g) azalmıştır (Şekil 4.17). Adsorbent kütlesindeki artış ($m=0.1-0.5$ g), adsorpsiyon kapasitelerinin 4-CP için 16.65 mg/g’dan 7.15 mg/g’a, 2,4-DCP için 22.93 mg/g’dan 7.77 mg/g’a, 2,4,6-TCP için ise 16.79 mg/g’dan 4.75 mg/g’a düşmesine yol açmıştır. Adsorpsiyon kapasitesindeki belirgin düşüş, adsorbent miktar artışına paralel olarak adsorbentteki doymamış aktif konum sayısının artmasından kaynaklanmaktadır (Djelloul vd., 2017). Ulaşılan sonuçlar ışığında adsorpsiyonun dengeye ulaştığı $m=0.4$ g değeri, optimum adsorbent kütlesi olarak belirlenmiştir.

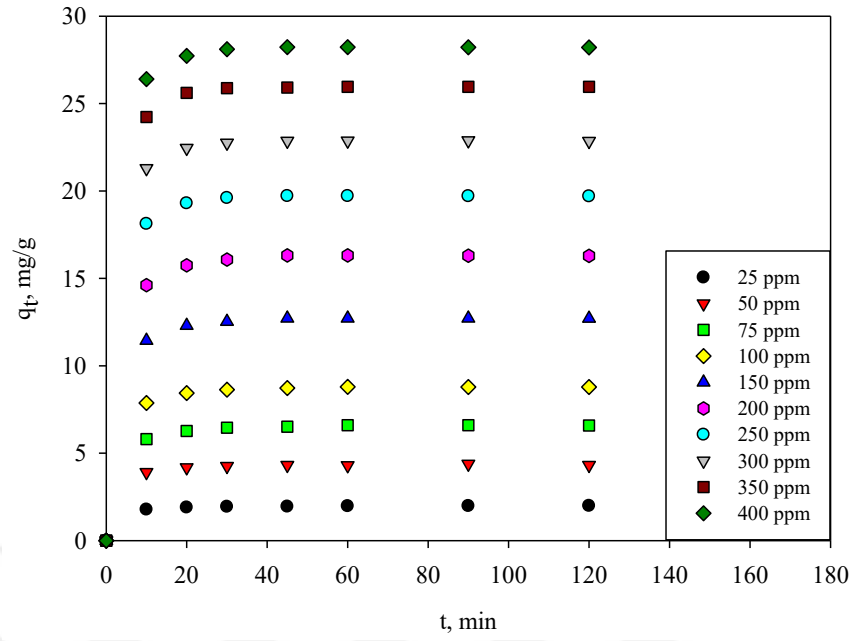


Şekil 4.17 Adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent kütlesi ile değişimi

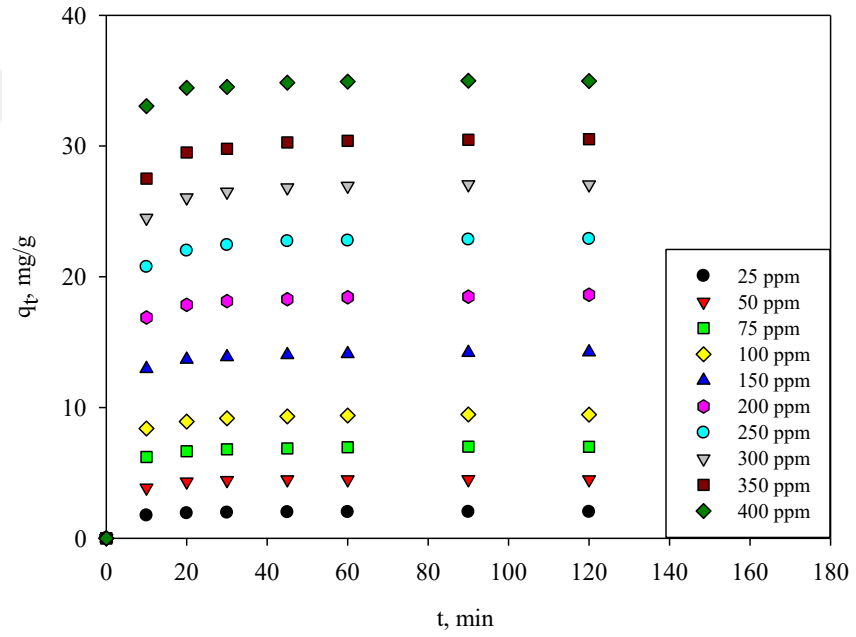
4.2.2 Başlangıç kirletici derişimi etkisi

Başlangıç kirletici derişimi ve temas süresi, CP'lerin giderimi için adsorpsiyon işlemi üzerinde en etkili parametreler arasındadır. β -CD adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç kirletici derişiminin etkisi, 25-400 ppm aralığında $T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0.4$ g, $N=200$ rpm, $V=50$ mL ve doğal pH koşullarında incelenmiştir. CP'lerin başlangıç derişimine bağlı olarak değişen adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

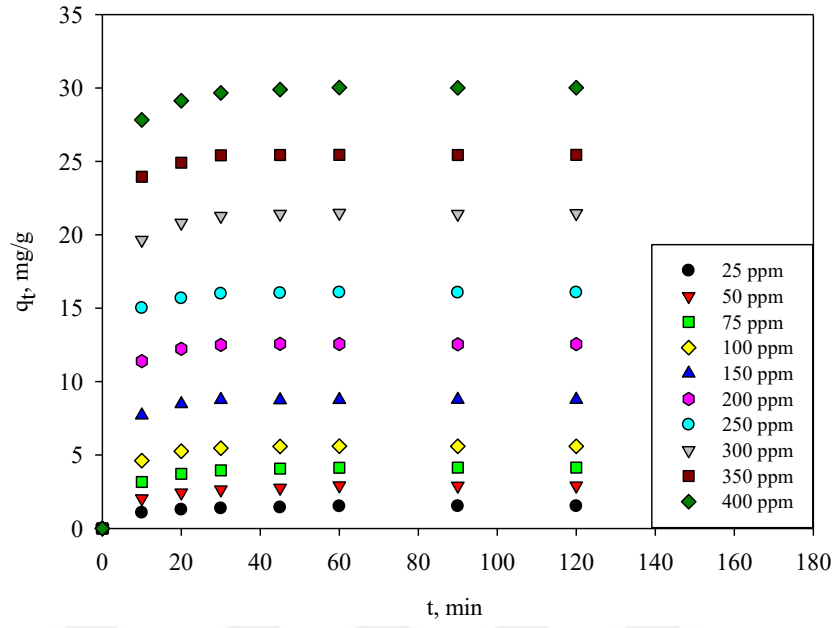
Şekiller incelendiğinde adsorbent kapasiteleri, CP'lerin tüm derişim değerlerinde hızlı bir şekilde artmakta ve ardından adsorpsiyon hızının azalmasıyla birlikte dengeye ulaştığı görülmektedir. CP adsorpsiyonu, başlangıçta hızlı gerçekleşir, denge süresine kadar yavaş ve sürekli bir şekilde artar ve ardından sabit kalır. Bunun sebebi; başlangıçta adsorbentler üzerinde çok sayıda boş aktif konumun bulunmasıyla oluşan sıvı ve katı faz arasındaki artan derişim gradyanının aktif konumların dolmasıyla birlikte azalmasıdır. Aktif konumlara yerleşen adsorbat molekülleri arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle kalan boş aktif bölgelerin doldurulması zorlaşmaktadır. Ayrıca zamanla adsorpsiyon hızındaki azalma, mevcut aktif konumların doygunluğuna ve boş aktif konumların azalmasına bağlanmaktadır. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon hızının aynı yüzey tarafından desorbe edilen miktarla eşit olduğu dinamik denge aşamasına kadar yavaş bir şekilde gerçekleşir (Garba vd., 2019).



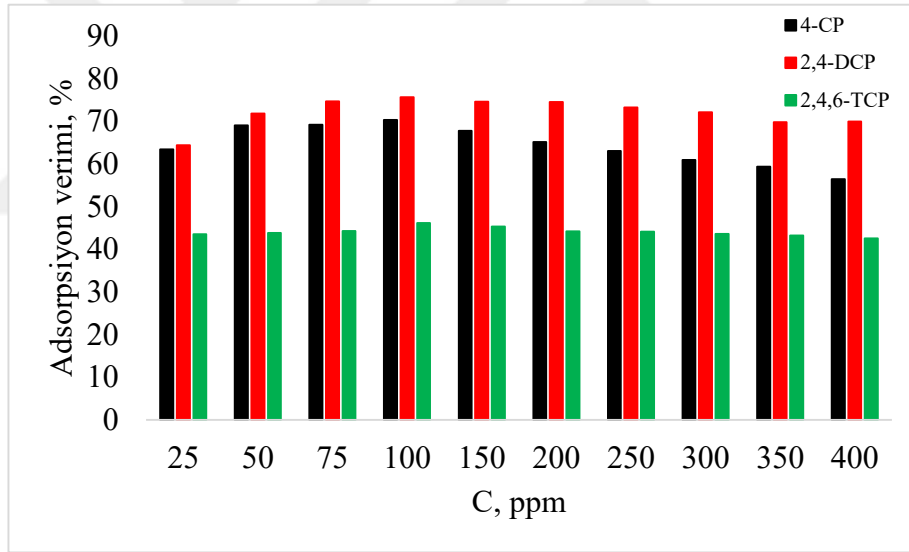
Şekil 4.18 Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (4-CP)



Şekil 4.19 Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (2,4-DCP)



Şekil 4.20 Adsorpsiyon kapasitesinin kalma süresine göre değişimi (2,4,6-TCP)



Şekil 4.21 Başlangıç kirletici derişimlerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Adsorpsiyon veriminin başlangıç kirletici derişimiyle (C_0) değişimi Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Başlangıç kirletici derişiminin 25 ppm'den 400 ppm'e yükseltilmesiyle birlikte adsorbe edilen CP miktarlarının arttığı (Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20) görülmektedir. Adsorpsiyon verimi ise başlangıç derişiminin 25'den 100 ppm'e çıkarılmasıyla artış göstermiş olup 150 ppm itibariyle bir miktar düşüş göstermiştir (Şekil 4.21). Tüm CP türleri için % adsorpsiyon verimi, C_0 derişiminin artmasıyla birlikte önce artmakta ardından azalmaktadır. Bu azalma, sabit adsorbent kütlesiyle sahip olunan belli sayıdaki aktif konumun kapasitesi kadar kirletici molekülünü

tutabilmesi ve diğer kirletici moleküllerinin serbest halde çözelti içerisinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. CP'ler için en yüksek adsorpsiyon verimine $C_0=100$ ppm'de ulaşılmıştır. Bu nedenle $C_0=100$ ppm değeri, optimum başlangıç kirletici derişimi olarak belirlenmiş ve diğer deneysel çalışmalarda sabit parametre olarak kullanılmıştır.

Djelloul vd. (2017), başlangıç kirletici derişimi etkisini inceledikleri katyonik boyaların adsorpsiyonu çalışmasında artan C_0 değerleriyle (50-250 ppm) birlikte adsorpsiyon kapasitesinin başlangıçta önemli ölçüde arttığını (12.52-53.33 mg/g) ve daha sonra çok yavaş bir şekilde dengeye ulaştığını bildirmişlerdir. Artan derişim gradyanının, sulu çözelti ile katı faz arasındaki kütle aktarım direncini azalttığı belirtilmiştir. q_t değerlerindeki artış, prosesin başlangıcında boya moleküllerinin adsorbent dış yüzeyindeki boş bağlanma bölgelerine hızlıca adsorbe olmalarına bağlanmıştır. Radhika ve Palanivelu (2006), Tan vd. (2009), Ren vd. (2011), Pan vd. (2011b), Garba ve Rahim (2016) da adsorpsiyon etkinliği üzerine başlangıç kirletici derişiminin etkisini inceledikleri çalışmalarında benzer sonuçlara ulaşmışlardır.

4.2.3 Başlangıç pH'ı etkisi

4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin β -CD bazlı adsorbente adsorpsiyon sürecine ortam pH'ının etkisi 2-12 pH aralığında incelenmiştir. Kirletici çözeltilerinin pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak sağlanmıştır. pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri; $N=200$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0.4$ g, $V=50$ mL ve $C_0=100$ ppm koşullarında yürütülmüştür. CP'lerin adsorpsiyonu sürecinde ortam pH'ının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi belirlenerek sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. Sunulan değerler, adsorpsiyon sürecinin dengede olduğu $t=120$ min kalma sürelerinde hesaplanan değerlerdir. Kalma süresi ile adsorpsiyon veriminin değişimi ve adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süreleri içeren tüm değerler 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için sırasıyla Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda CP çözeltilerinin doğal pH değerlerinde adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek değerlerine ulaşılmıştır. Doğal pH değerine sahip çözelti ortamlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP adsorpsiyon verimleri sırasıyla %71.48, 77.66 ve 45.78 olarak belirlenirken adsorbent kapasiteleri ise sırasıyla 8.75, 9.70 ve

5.72 mg/g olarak belirlenmiştir. Tüm CP bileşikleri için doğal pH değerlerine kadar olan asidik bölgede adsorpsiyon etkinliğinin pH değişiminden çok fazla etkilenmediği, doğal pH değerlerinin üzerindeki bazik bölgede ise adsorpsiyon etkinliğinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Adsorpsiyon etkinliğindeki tüm bu değişimler, CP'lerin sulu çözeltideki iyonlaşma dereceleriyle ilişkilidir. 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için pK_a değerleri sırasıyla 9.14, 7.9 ve 6.15'tir. CP bileşiklerinin yapısındaki Cl^- sayısı arttıkça pK_a değerleri azalmaktadır.



Çizelge 4.2 4-CP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi

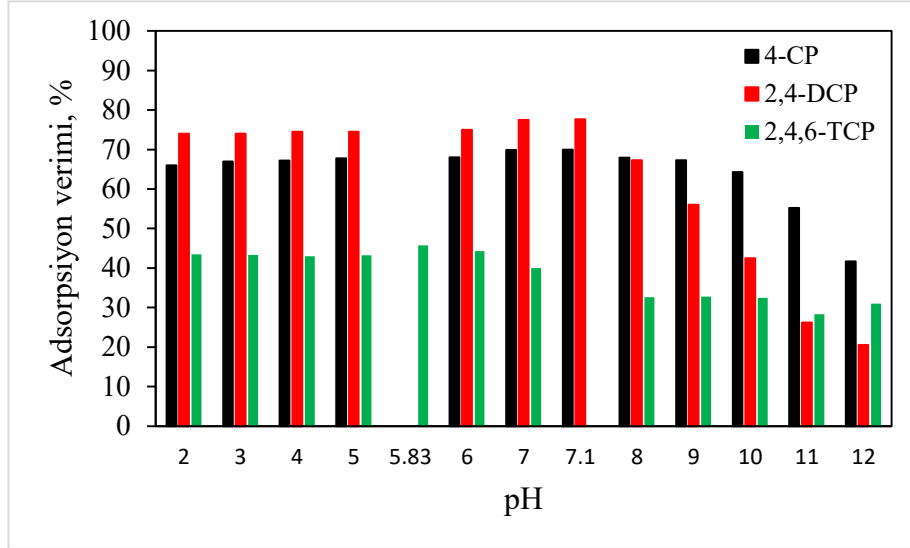
% Adsorpsiyon verimi												
t, min	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=7.1 (doğal)	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	64.46	64.75	64.10	65.07	64.54	64.50	67.16	64.37	60.95	43.19	27.16	31.21
20	65.52	66.58	66.30	66.39	67.41	66.70	69.83	67.02	65.75	49.45	31.21	32.71
30	66.17	67.02	67.12	67.21	68.02	68.60	70.86	67.34	67.12	51.85	36.61	33.01
45	66.05	67.04	67.14	67.53	68.04	69.90	71.47	67.36	67.19	56.55	42.47	35.11
60	66.07	67.04	67.14	67.61	68.04	69.80	71.47	67.52	67.19	59.47	47.27	36.91
90	66.08	67.05	67.14	67.80	68.06	69.90	71.48	67.92	67.28	64.26	55.21	41.72
120	66.08	67.05	67.15	67.80	68.06	69.90	71.48	67.94	67.29	64.27	55.22	41.72

Çizelge 4.3 2,4-DCP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi

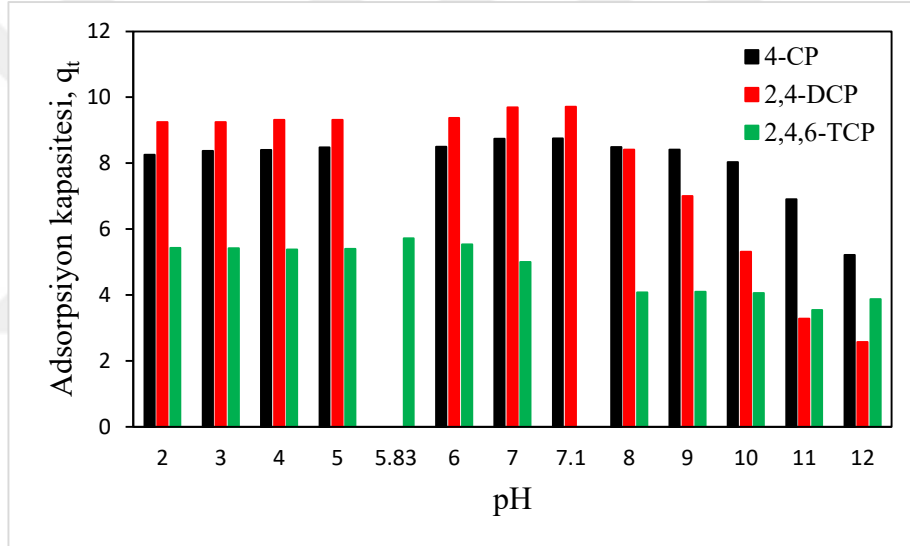
% Adsorpsiyon verimi												
t, min	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=7.1 (doğal)	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	68.46	68.08	68.14	67.00	68.85	67.52	67.73	51.80	40.84	19.98	14.93	15.17
20	72.06	71.77	72.35	71.41	72.98	72.20	72.82	57.42	47.56	24.66	18.32	17.45
30	71.89	71.69	73.66	72.80	73.91	74.42	74.62	59.26	48.98	27.40	19.95	18.12
45	73.91	73.54	74.19	73.65	74.61	75.35	75.85	62.58	50.92	31.39	21.46	18.66
60	74.09	73.85	74.58	74.11	75.16	76.70	76.84	65.16	53.16	33.56	23.21	19.19
90	74.18	73.92	74.42	74.42	75.23	77.51	77.41	67.19	56.11	39.16	25.22	19.87
120	74.00	74.00	74.50	74.50	75.00	77.50	77.66	67.28	56.01	42.47	26.22	20.54

Çizelge 4.4 2,4,6-TCP adsorpsiyon veriminin farklı pH değerlerindeki değişimi

% Adsorpsiyon verimi												
t, min	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=5.8 (doğal)	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	39.28	39.54	39.19	37.41	39.40	39.30	25.04	21.16	19.63	19.98	21.03	22.74
20	41.68	41.89	41.98	41.27	44.47	42.34	31.15	26.10	24.47	24.31	24.40	26.94
30	42.62	42.66	42.62	42.53	45.77	43.55	33.79	28.66	28.26	26.97	25.38	28.55
45	42.97	43.07	42.94	43.13	45.78	43.56	35.32	30.60	30.37	29.27	26.44	29.18
60	43.38	43.28	42.94	43.13	45.77	44.28	38.07	31.57	32.04	30.24	27.15	29.88
90	43.43	43.33	43.01	43.19	45.78	44.30	40.00	32.60	32.74	32.46	28.30	31.01
120	43.44	43.33	43.00	43.20	45.78	44.30	40.00	32.63	32.75	32.45	28.31	31.00



Şekil 4.22 Adsorpsiyon veriminin ortam pH'ı ile değişimi



Şekil 4.23 Adsorpsiyon kapasitesinin ortam pH'ı ile değişimi

CP'ler, pH değeri pK_a değerlerine eşit veya yüksek olan sulu ortamlarda iyonize olma eğilimindedir ve fenolat iyonları şeklinde sulu ortamlarda bulunurlar (Li vd., 2009). Artan pH'la birlikte CP'lerin iyonlaşma miktarı ve hidrofilikliğinin artışı nedeniyle adsorpsiyon etkinliği hızla düşmüştür (Li vd., 2012). Çözelti pH'ı, fenollerin pK_a değerlerinden düşük olduğu durumda ise CP'ler moleküler formda bulunurlar (Zhou vd., 2014). Asitliğin artması ($pH < pK_a$) ortamdaki H^+ sayısını da artırmaktadır ve nötral formda bulunan polar yapıdaki CP'ler ile negatif yüklü adsorbent arasındaki güçlü çekim kuvvetleri sebebiyle etkin bir adsorpsiyon sağlanabilmektedir (Hameed vd., 2008). Ayrıca moleküler formda bulunan CP'ler yüksek hidrofobik

özelliğindedir ve CD'nin hidrofobik boşluğu ile oluşturdukları inklüzyon kompleksleri sayesinde adsorpsiyon etkinliği artmaktadır (Li vd., 2012; Rao vd., 2014).

Literatür çalışmaları incelendiğinde, elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Han vd. (2015), fonksiyonelleştirilmiş β -CD adsorbenti ile atık sudan fenol giderimini inceledikleri çalışmalarında, artan çözelti pH'ıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını bildirmişlerdir. Çözelti pH'ının pK_a değerinden yüksek olduğu durumda, fenolik bileşiklerin hidrojen bağı yoluyla β -CD ile etkileşime girmeyen iyonize formda bulunduğunu ve dolayısıyla sudaki çözünürlüğü yüksek olan negatif fenolat iyonlarının konakçı β -CD gruplarına bağlanmalarının zayıfladığını belirtmişlerdir. Tüm bu etkilerin, yüksek pH değerlerinde düşük adsorpsiyona yol açtığı saptanmıştır.

Zhou vd. (2014), CP bileşiklerinin adsorpsiyonuna yönelik yaptıkları çalışmada 3-10 aralığında pH etkisini incelemişler ve adsorpsiyon kapasitesinin CP bileşiklerinin pK_a değerlerine kadar olan pH değerlerinde neredeyse hiç değişmediğini ancak artan pH'la birlikte azaldığını bildirmişlerdir. $pH > pK_a$ olduğunda, CP'lerin esas olarak hidrojen bağının kaybolmasına ve adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olan negatif fenolat iyonu olarak bulunmasının adsorpsiyon etkinliğini düşürdüğü ve adsorbentin, $3 < pH < pK_a$ aralığında nötr moleküler formdaki CP'lerin adsorpsiyonu için uygun olduğu belirtilmiştir.

Li vd. (2012) tarafından gerçekleştirilen araştırmaya göre adsorpsiyon miktarı, yüksek pH'ta CP'lerin iyonlaşması ve hidrofilikliklerindeki artış nedeniyle hızla düşmektedir. Bunun sonucu olarak, hidrofilik konuk moleküllerin CD molekülleriyle kompleks oluşturmaya elverişsiz olduğu ve iyonlaşmış CP'lerin CD'ler ile hidrojen bağlarının oluşumunda etkili olmadığı bildirilmiştir.

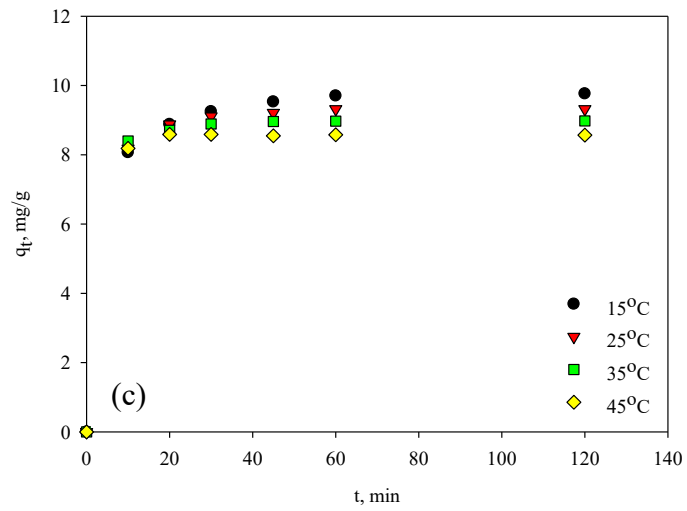
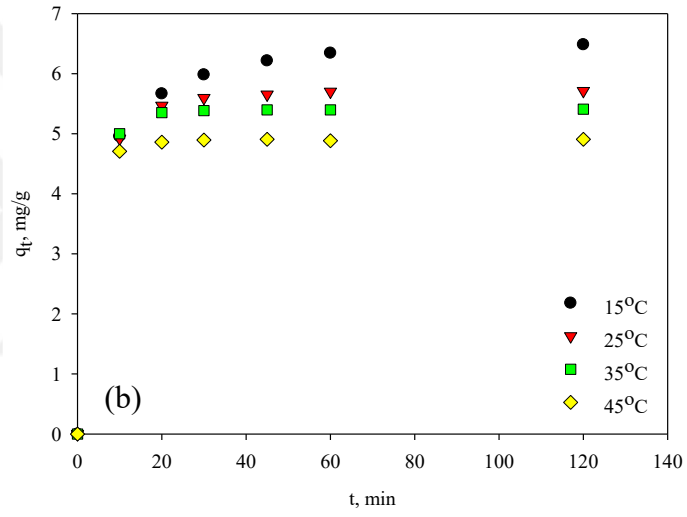
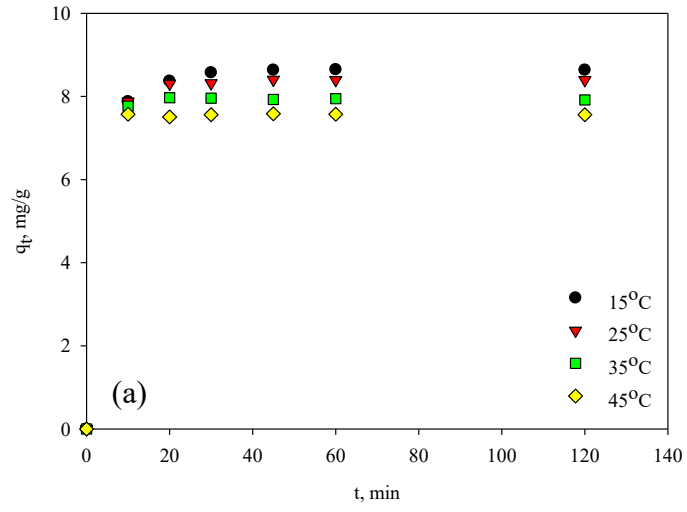
Rao vd. (2014) tarafından yürütülen çalışmada, yüksek pH'ta CP'lerin negatif yüklü olduğu ve negatif yüklü fenol ile iyonik sıvıdaki hidroksil grupları arasında itme kuvvetlerinin etkin olmasının düşük adsorpsiyona sebep olduğu bildirilmiştir. Düşük pH'lı ortamda protonlanan ve yüksek pH'lı ortamda deprotonlanan CP'lerin, hidrofobik CD kavitesi ile güçlü kompleksler oluşturamadığı belirtilerek adsorpsiyon çalışmalarının doğal pH değerlerinde yürütüldüğü belirtilmiştir.

Benzer şekilde Abay vd. (2005), doğal pH dışındaki düşük ve yüksek pH'larda çözeltilerin başlangıç derişimlerinin düşmesi sebebiyle, adsorpsiyon çalışmalarının CP'lerin sulu çözeltilerdeki doğal pH değerlerinde gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir.

Sonuç olarak; elde edilen deneysel bulgular ışığında en yüksek adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesine doğal pH değerlerinde ulaşılmıştır. Bu nedenle, diğer adsorpsiyon deneyleri ve kinetik ve izoterm çalışmalarında kullanılmak üzere optimum pH değeri olarak CP çözeltilerinin doğal pH değerleri belirlenmiştir.

4.2.4 Sıcaklık etkisi

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli parametrelerden biri olan sıcaklığın etkisi, $C_0=100$ ppm, $m=0.4$ g, $V=50$ mL, $N=200$ rpm ve doğal pH koşullarında yürütülen adsorpsiyon deneyleriyle $T=15, 25, 35$ ve 45°C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde incelenmiştir. 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için q_t - t arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24 Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla değişimi
a) 4-CP b) 2,4-DCP c) 2,4,6-TCP

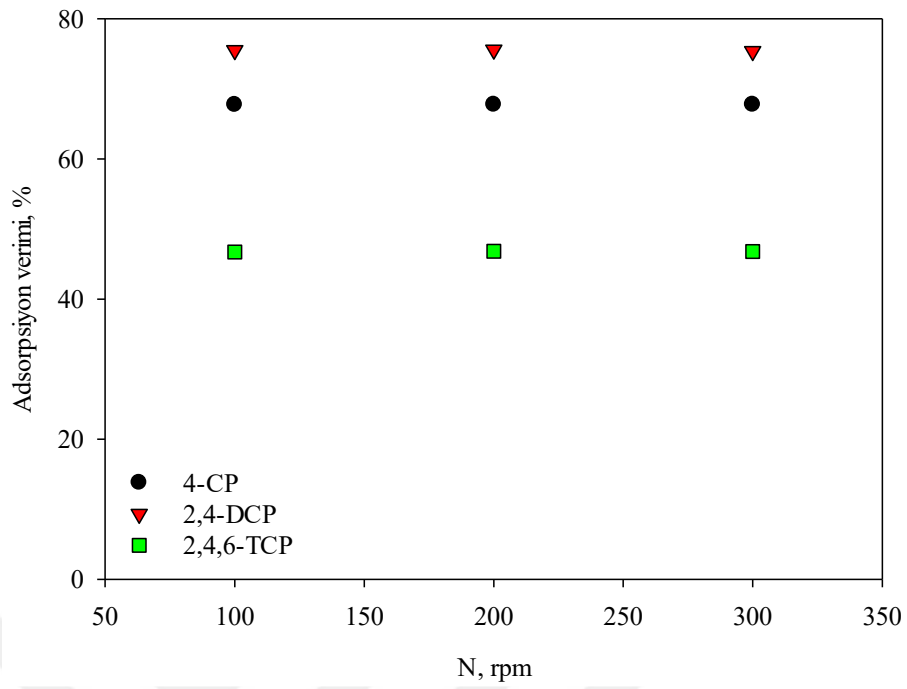
Adsorpsiyon sıcaklığının 15°C'den 45°C'ye yükseltilmesi, adsorpsiyon işleminin ekzotermik doğasını gösterecek şekilde dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (q_e); 4-CP için 8.64 mg/g'dan 7.56 mg/g'a, 2,4-DCP için 9.76 mg/g'dan 8.57 mg/g'a, 2,4,6-TCP için ise 6.48 mg/g'dan 4.91 mg/g'a düşürdüğü belirlenmiştir. Tüm CP'ler için dengeye ulaşma sürelerinin sıcaklık değişiminden etkilenmediği görülmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olduğunun göstergesidir. Bu durum, sıcaklık artışının CP molekülleri ile adsorbent yüzeyindeki aktif konumlar arasındaki adsorplama kuvvetlerinin azalmasına ve bunun sonucunda da adsorpsiyon miktarının düşmesine bağlanabilir (Yagub vd., 2014).

15°C ile 25°C'de yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen adsorbent kapasitelerinin birbirine yakın olması ve adsorpsiyon proseslerinin oda sıcaklığında yürütülmesinin işletme maliyetini ekonomik kılması bakımından adsorpsiyon prosesi için optimum sıcaklık değeri $T=25^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

4.2.5 Karıştırma hızı etkisi

Yığın sıvı fazdaki adsorbatın katı faz yüzeyinde birikme hızı, yüzey gerilimi ve sınır tabaka kalınlığı ile ilişkilidir. Karıştırma işlemi, sınır tabaka kalınlığının değiştirilmesiyle difüzyonla taşınım ve gözenek difüzyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Adsorbat-adsorbent etkileşiminin gerçekleştiği ve adsorbent yüzeyinde oluşan sıvı durgun film tabakasında moleküler düzeydeki kütle aktarım sınırlamalarını azaltmak ve bu sürecin adsorpsiyon verimi ve dengeye ulaşma süresine etkisini incelemek amacıyla karıştırma hızı etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızı etkisi; $C_0=100$ ppm, $m=0.4$ g, $T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50$ mL ve doğal pH deney koşullarında ve üç farklı karıştırma hızında ($N=100, 200$ ve 300 rpm) gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde partikül büyüklükleri $150-500\ \mu\text{m}$ arasında olan β -CD adsorbentleri kullanılmıştır. 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin β -CD adsorbentlerine adsorpsiyonu sürecinde karıştırma hızının dengedeki % adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 4.25'te, adsorpsiyon veriminin kalma süresine göre değişimi ise Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.25 Karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisi

Çizelge 4.5 Adsorpsiyon veriminin farklı karıştırma hızlarında kalma süresine göre değişimi

% Adsorpsiyon verimi									
t, min	4-CP			2,4-DCP			2,4,6-TCP		
	N, rpm			N, rpm			N, rpm		
	100	200	300	100	200	300	100	200	300
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	63.55	64.46	64.04	61.92	68.42	66.03	40.50	41.78	40.63
20	67.03	67.70	67.17	68.91	71.56	71.06	43.64	44.38	43.39
30	67.73	67.76	67.76	75.30	75.41	75.33	46.61	46.83	46.78
45	67.74	67.77	67.77	75.33	75.51	75.37	46.67	46.82	46.80
60	67.75	67.77	67.77	75.37	75.54	75.35	46.72	46.83	46.79
90	67.75	67.78	67.76	75.52	75.58	75.37	46.73	46.84	46.80
120	67.75	67.78	67.76	75.52	75.58	75.37	46.73	46.84	46.80

Elde edilen deneysel veriler sonucunda; karıştırma hızının artırılması ile katı faza adsorplanan CP adsorbatlarının dengeye ulaşma sürelerinde önemli bir değişim olmadığı ve $t=30$ min itibariyle dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında yürütülen adsorpsiyon deneylerinin ilk 10 dakikasındaki % adsorpsiyon verimi değerlerine bakıldığında 200 rpm karıştırma hızında nispeten daha yüksek verime ulaşıldığı, kalma süresi arttıkça her üç karıştırma hızında da birbirine denk sürelerde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Başlangıçta ulaşılan nispeten yüksek verim sebebiyle optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

4.3 Adsorpsiyon: Kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeleri

4.3.1 Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyon kinetiği, deneysel verilerin farklı kinetik modellere uydurularak, adsorpsiyon hızının, proses modelinin ve adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim türünün belirlenmesini sağlamaktadır. Mevcut tez çalışmasında, β -CD bazlı adsorbentlere CP türlerinin adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek ve adsorbat CP moleküllerinin aktif bölgelerdeki karakterizasyonunu belirlemek için Bölüm 2.5.2’de verilen PFO ve PSO hız denklemleri kullanılarak adsorpsiyon prosesinin kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak, 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için farklı başlangıç derişimlerinde (25-400 ppm) adsorpsiyon kapasitesi üzerine kalma süresinin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20’de yer alan veriler kullanılarak PFO ve PSO kinetik model sabitleri, lineerleştirme yöntemiyle SigmaPlot 10 yazılımı kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Ayrıca, incelenen 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP bileşikleri için en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği optimum koşullarda ($C_0=100$ ppm, $N=200$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0.4$ g, $V=50$ mL ve doğal pH) yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda değerlendirilen PFO ve PSO kinetik modellerinin grafiksel gösterimi sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de verilmiştir. Çizelge 4.6’da yer aldığı üzere $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasında doğrusal bir ilişki elde edilememiş olup hesaplanan regresyon katsayıları düşüktür. Bu nedenle çalışmadaki adsorpsiyon kinetiği PFO modeli ile tanımlanamamaktadır. Adsorpsiyon kinetiği PSO modeli ile değerlendirildiğinde elde edilen yüksek regresyon değerleri, adsorpsiyon kinetiğinin PSO model ile yüksek uyuma sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7’de yer alan PSO kinetik modeli

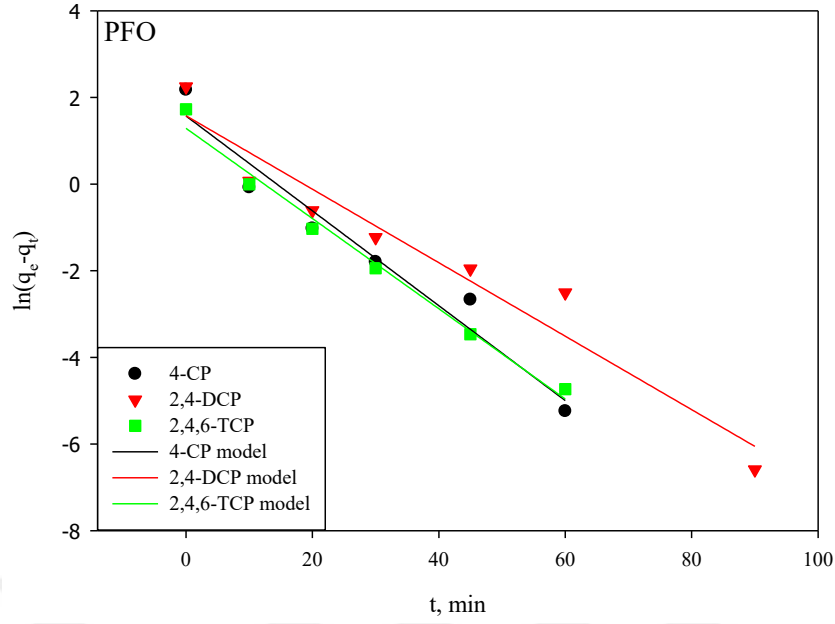
regresyon katsayılarının tüm derişim değerlerinde yüksek olması, adsorbentin çok sayıda aktif bölgeye sahip olduğunu işaret etmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürecinde etkin olan mekanizma, aktif bölgelere adsorbatın adsorpsiyonudur. Ek olarak, başlangıç kirletici derişiminin artmasıyla birlikte PSO kinetik hız sabiti değerlerinin azalması, adsorpsiyon dengesini sağlamak için daha uzun kalma süresine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6 PFO kinetik model sabitleri

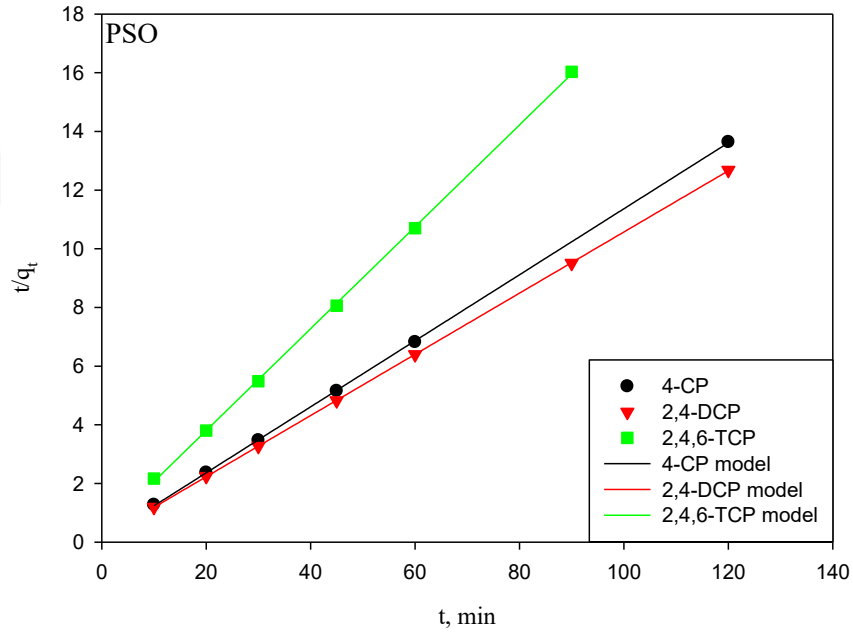
	C_0	q_e	q_e, model	k_1	R^2
4-CP	25	1.9814	0.7212	0.0746	0.8680
	50	4.3132	1.6460	0.1128	0.7606
	75	6.6103	3.6060	0.0980	0.9396
	100	8.7992	4.8153	0.1095	0.9558
	150	12.7143	10.0800	0.1646	0.9369
	200	16.3178	9.2294	0.1305	0.9432
	250	19.7147	8.0582	0.1301	0.9326
	300	22.8781	8.7565	0.1277	0.9502
	350	25.9683	8.1506	0.1201	0.9159
	400	28.2320	10.6280	0.1354	0.9301
2,4-DCP	25	2.0121	0.7672	0.0757	0.9519
	50	4.4994	1.4217	0.0817	0.9175
	75	7.1000	1.8112	0.0400	0.7424
	100	9.4665	4.8433	0.0848	0.9422
	150	14.2454	3.2478	0.0523	0.8140
	200	18.6199	3.7757	0.0452	0.7243
	250	22.8871	5.3639	0.0622	0.8542
	300	27.0624	8.8021	0.0772	0.9404
	350	30.5200	7.7067	0.0656	0.8808
	400	34.9912	10.6397	0.0981	0.9352
2,4,6-TCP	25	1.5132	1.2157	0.0724	0.9483
	50	2.9038	3.9511	0.1065	0.8491
	75	4.1466	3.1806	0.0922	0.9877
	100	5.5942	3.6240	0.1041	0.9862
	150	8.7773	2.9253	0.1075	0.7912
	200	12.5457	4.5887	0.1153	0.8647
	250	16.0600	11.4386	0.1610	0.9277
	300	21.4124	9.7288	0.1141	0.9608
	350	25.4328	7.5519	0.1214	0.8864
	400	30.0046	15.2961	0.1220	0.9510

Çizelge 4.7 PSO kinetik model sabitleri

	C_0	q_e	q_e, model	k_2	R^2
4-CP	25	1.9814	2.0016	0.4363	0.9999
	50	4.3132	4.3478	0.3050	0.9999
	75	6.6103	6.6934	0.1198	0.9999
	100	8.7992	8.8888	0.1148	0.9999
	150	12.7143	12.8205	0.0990	0.9999
	200	16.3178	16.4744	0.0722	0.9999
	250	19.7147	19.8412	0.0917	0.9999
	300	22.8781	22.9885	0.0914	0.9999
	350	25.9683	26.1096	0.0905	0.9999
	400	28.2320	28.4090	0.0804	0.9999
2,4-DCP	25	2.0121	2.0379	0.3790	0.9999
	50	4.4994	4.5537	0.1961	0.9999
	75	7.1000	7.1736	0.0816	0.9999
	100	9.4665	9.5877	0.0760	0.9999
	150	14.2454	14.3678	0.0651	0.9999
	200	18.6199	18.7617	0.0488	0.9999
	250	22.8871	23.0946	0.0462	0.9999
	300	27.0624	27.3224	0.0382	0.9999
	350	30.5200	30.7692	0.0339	0.9999
	400	34.9912	35.2112	0.0572	0.9999
2,4,6-TCP	25	1.5132	1.6020	0.1256	0.9997
	50	2.9038	3.1046	0.0617	0.9995
	75	4.1466	4.3140	0.0758	0.9997
	100	5.5942	5.7603	0.0917	0.9998
	150	8.7773	8.9047	0.1122	0.9998
	200	12.5457	12.7226	0.0996	0.9999
	250	16.0600	16.2074	0.1007	0.9999
	300	21.4124	21.7391	0.0549	0.9999
	350	25.4328	25.6410	0.0768	0.9999
	400	30.0046	30.3030	0.0423	0.9999



Şekil 4.26 Optimum koşullarda lineerleştirilmiş PFO adsorpsiyon kinetik modeli



Şekil 4.27 Optimum koşullarda lineerleştirilmiş PSO adsorpsiyon kinetik modeli

4.3.2 Adsorpsiyon izoterm modellerinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izoterm modelleri, sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı (q_e , mg/g) ile çözültide adsorplanmadan kalan madde miktarı (C_e , mg/L) arasındaki denge durumunu ifade etmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit miktardaki adsorbent ile değişen derişimlerde hazırlanmış kirlenici çözültülerinin adsorpsiyon sürecindeki denge verileri kullanılarak değerlendirilmektedir. Yapılan bu çalışmada

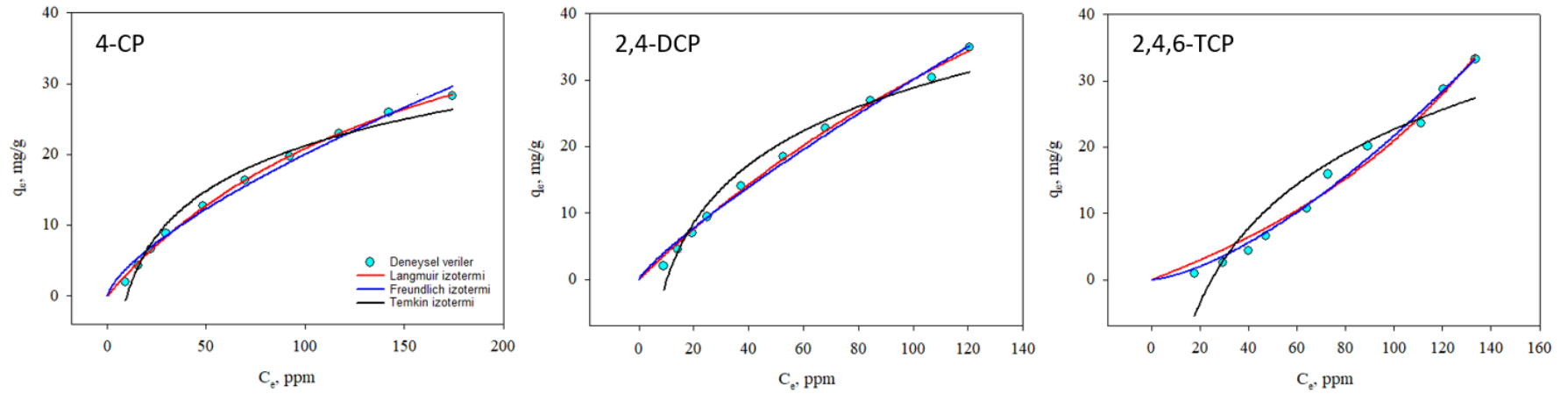
adsorpsiyon izotermi; Langmuir, Freundlich ve Temkin eşitliklerinin, sırasıyla Denklem 2.1, 2.4 ve 2.6 lineer olmayan formları kullanılarak SigmaPlot 10 yazılımı aracılığıyla değerlendirilmiştir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbent yüzeyinin homojen/heterojenliği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi tanımlanmıştır. Denge derişim değerleri C_e ve denge adsorpsiyon kapasiteleri q_e arasındaki deneysel veriler ve teorik izotermelerin uyum ilişkisi Şekil 4.28’de sunulmuştur. Hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 25-400 ppm derişim aralığında $N=200$ rpm $T=25^\circ\text{C}$, $m=0.4$ g ve doğal pH koşullarında gerçekleştirilmiştir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen deneysel veriler değerlendirildiğinde adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle uyumlu iken Temkin izoterm modeline uymamaktadır.

Yüksek regresyon değerleriyle Langmuir izoterm modeli, 4-CP ve 2,4-DCP adsorpsiyon proseslerine en uyumlu izoterm modelidir. 4-CP ve 2,4-DCP için hesaplanan $q_{\max}$ değerleri sırasıyla 56.3220 ve 113.3611 mg/g’dır. Bu sonuçlardan yola çıkarak adsorpsiyon proseslerinde; adsorbent yüzeyindeki tüm adsorpsiyon bölgelerinin homojen olduğu, adsorbentin adsorbat moleküllerine eşit afiniteye sahip olduğu ve her aktif konumun bir adsorbat molekülünü tuttuğu Langmuir modeli temel varsayımları geçerlidir (Shen vd., 2015). Ayrıca adsorbat molekülleri, adsorbentin yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır (Wang vd., 2015a). 2,4,6-TCP adsorpsiyonu için ise negatif $q_{\max}$ ve K_L değerleri elde edilmiştir. Bu negatif değerler fiziksel olarak anlamsız olup 2,4,6-TCP adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyumsuzluğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8’de verilen Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon değerleri incelendiğinde 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP adsorpsiyon deney verilerinin Freundlich izoterm modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür. Aktif konumların enerji heterojenliğini temsil eden ampirik parametre n_F değeri, tüm CP türleri için 1’den büyük olarak bulunmuştur. Heterojenlik faktörünün $n_F > 1$ olması, adsorpsiyon prosesinin fiziksel bir proses olduğunu göstermektedir. Ayrıca $1/n_F$ değerlerinin sıfıra yakın olmaması, adsorbent yüzeyinin homojen yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir (Martins vd., 2015). Elde edilen pozitif K_f değerleri, β -CD adsorbentlerin CP türleri için uygun afiniteye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8 İzoterm parametreleri

Kirlenici	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	K_f	n_F	R^2	b_t	k_t	R^2
4-CP	56.3220	0.0059	0.9985	0.7945	1.4267	0.9912	270.1735	0.1012	0.9725
2,4-DCP	113.3611	0.0036	0.9957	0.6281	1.1903	0.9920	196.5313	0.0983	0.9630
2,4,6-TCP	-41.0294	-0.0034	0.9811	0.0241	1.6769	0.9890	152.3750	0.0404	0.8836



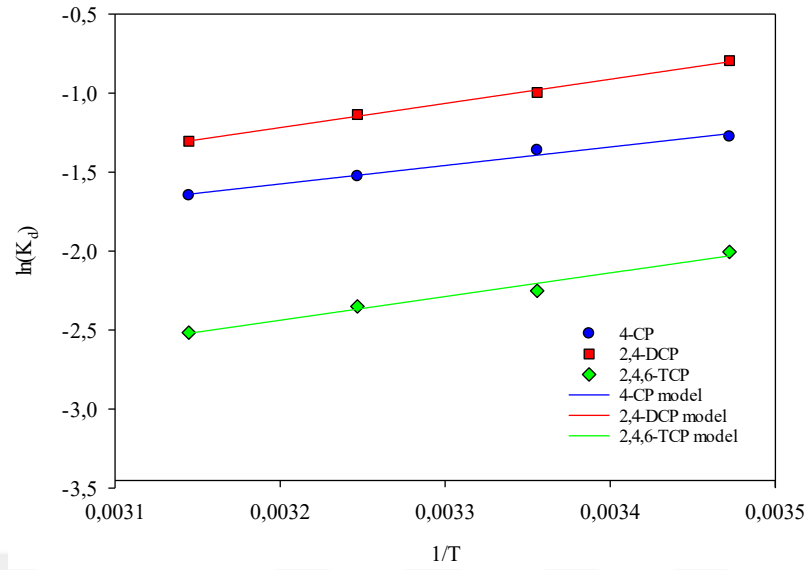
Şekil 4.28 Adsorpsiyon izoterm modellerinin uyumluluğu

4.3.3 Adsorpsiyon termodinamiğinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyon prosesinin doğası; Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) termodinamik parametreleriyle açıklanmaktadır. Bu termodinamik parametrelerin belirlenmesi için yürütülen adsorpsiyon deneyleri 15, 25, 35 ve 45°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP bileşiklerinin manyetik olmayan β -CD adsorbentine adsorpsiyonu süreçlerine ait ΔG^0 değerleri, Denklem 2.13 kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, her bir CP bileşiğinin adsorpsiyonu sürecindeki ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin belirlenmesi için Denklem 2.14 yardımıyla $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_d$ değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.29) ve sonucunda elde edilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri bulunmuştur. CP bileşiklerinin adsorpsiyon prosesleri için bulunan tüm termodinamik veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen negatif ΔH^0 değeri, adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir (Fan vd., 2012a). Ekzotermik proseslerde, adsorbe edilen adsorbat moleküllerinin sahip olduğu toplam enerjinin, yüzeye adsorpsiyon enerjisinden yüksek olması ısı enerjisinin salınımına yol açabilmektedir. Negatif ΔS^0 değeri, adsorpsiyon prosesinde entalpi değişiminin baskın olduğunu gösterirken ayrıca adsorpsiyon işlemi sırasında katı-sıvı arayüzeyinde adsorbat moleküllerinin katı fazdan sıvı faza desorpsiyonuna neden olan azalmış bir düzensizliği ifade etmektedir. Bu nedenle adsorbe edilebilecek adsorbat miktarı azalacaktır. Negatif ΔG^0 ise adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu göstermektedir (Saha ve Chowdhury, 2011).

Çizelge 4.9 β -CD adsorbentlerin CP adsorpsiyonu termodinamik verileri

Kirletici	T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
4-CP	15	-3.052	-9.728	-4.422×10^{-2}
	25	-3.370		
	35	-3.907		
	45	-4.354		
2,4-DCP	15	-1.902	-12.723	-5.084×10^{-2}
	25	-2.467		
	35	-2.907		
	45	-3.448		
2,4,6-TCP	15	-4.799	-12.468	-6.017×10^{-2}
	25	-5.579		
	35	-6.018		
	45	-6.652		

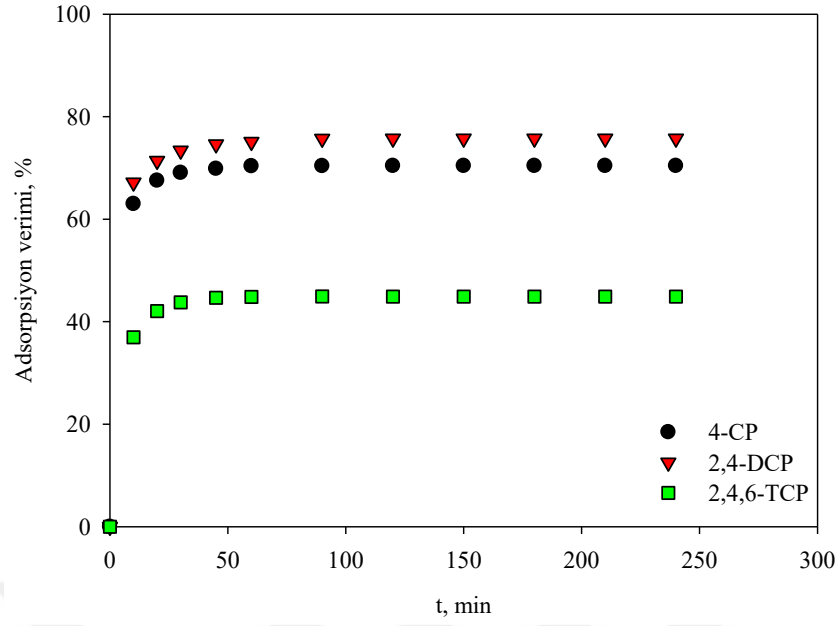


Şekil 4.29 Farklı CP derişimleri için ($1/T-\ln(K_d)$) değişimleri

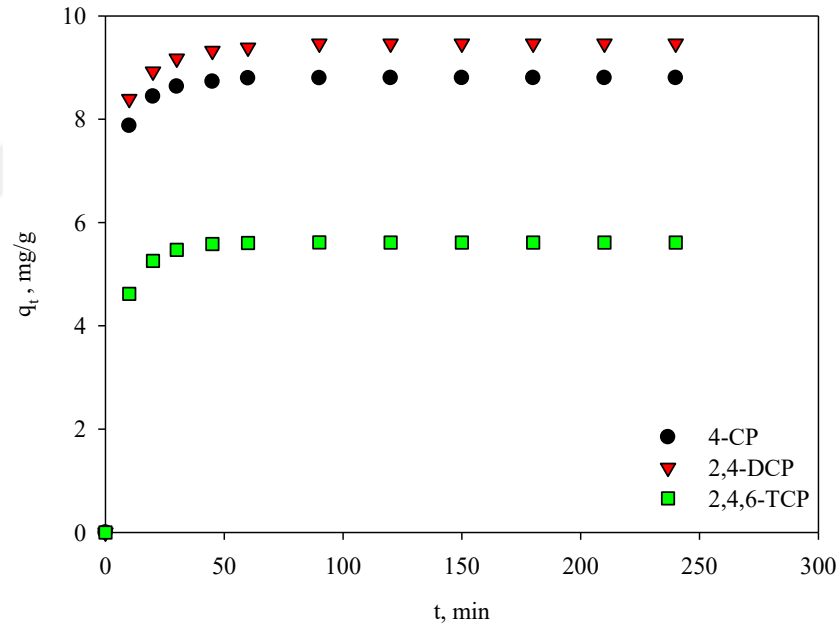
4.4 Adsorbentlerin adsorpsiyon performanslarının karşılaştırılması

Manyetik olmayan β -CD adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda belirlenen optimum koşullar altında ($N=200\text{rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=\text{doğal}$, $m=0.4\text{ g}$ ve $C_0=100\text{ ppm}$) β -CD ve M- β CD adsorbentleri üzerine CP'lerin adsorpsiyonu deneyleri gerçekleştirilerek manyetik özellikteki adsorbentin manyetik olmayan formuna kıyasla adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkinliği değerlendirilmiştir.

β -CD adsorbenti ile yrtlen adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler, $t=90\text{ min}$ itibariyle CP adsorpsiyonun dengeye ulaşarak $t=90-240\text{ min}$ kalma sürelerinde sabit kaldığını göstermektedir. 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için dengeneki ($t=120\text{ min}$) adsorpsiyon verimleri sırasıyla %70.39, 75.73, 44.89; adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 8.80, 9.47, 5.61 mg/g olarak tespit edilmiştir. % adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin kalma süreleriyle değişimi sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

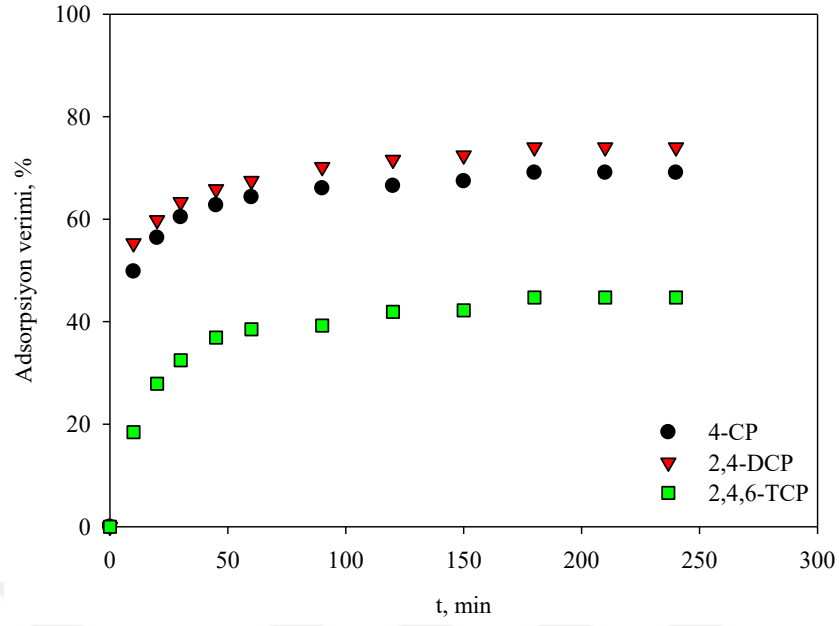


Şekil 4.30 β-CD için kalma süresi ile adsorpsiyon veriminin değişimi

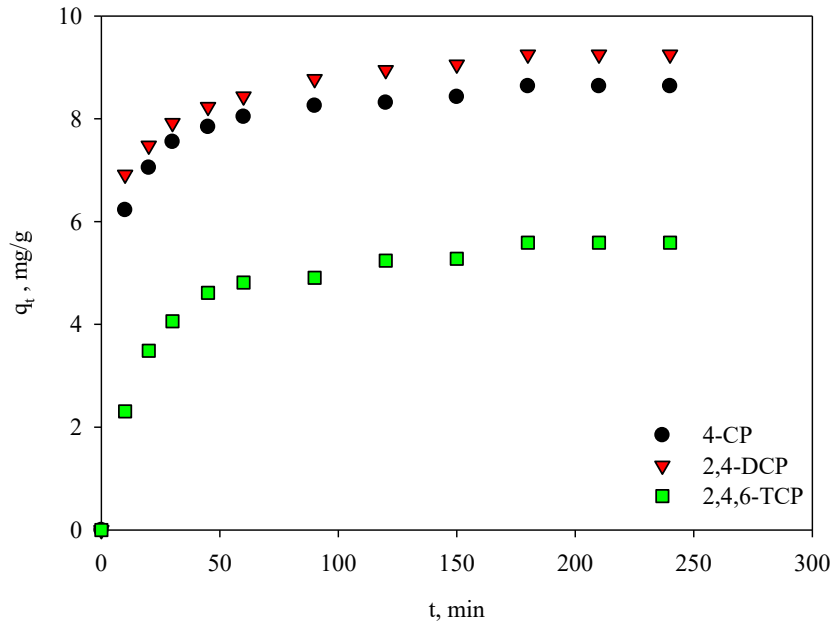


Şekil 4.31 β-CD için kalma süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

M-βCD ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde t=180 min itibariyle dengeye ulaşıldığı ve t=210 ve t=240 min kalma sürelerinde denge değerlerinin değişmediği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon proseslerinin t=240 min denge verileri incelendiğinde 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin maksimum adsorpsiyon verimleri sırasıyla %69.08, 74.01 ve 44.72 (Şekil 4.32); adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 8.63, 9.25 ve 5.59 mg/g (Şekil 4.33) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.32 M-βCD için kalma süresi ile adsorpsiyon veriminin değişimi



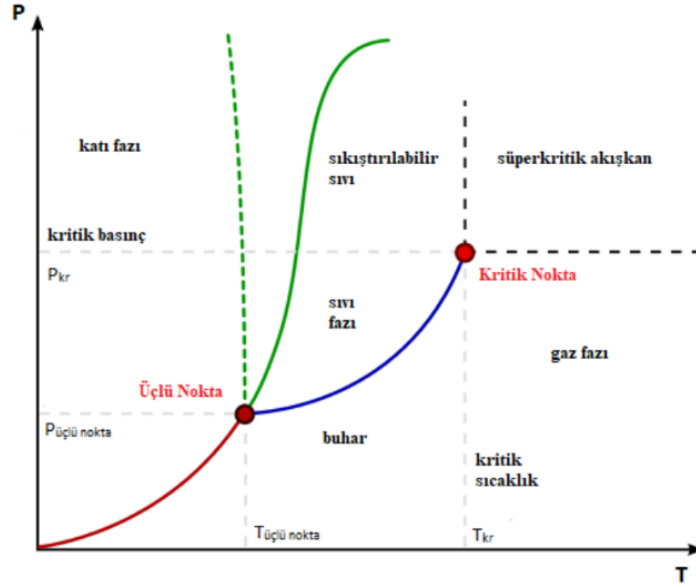
Şekil 4.33 M-βCD için kalma süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

M-βCD ile yürütülen adsorpsiyon deneylerinde daha uzun sürede dengeye ulaşılmıştır. Her iki adsorbent ile yürütülen deneylerde adsorpsiyon sürecinin dengede olduğu $t=240$ min kalma süresi baz alındığında hesaplanan % adsorpsiyon verimlerinde 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için sırasıyla yaklaşık olarak %1.31, 1.72 ve 0.17 oranında azalma (M-βCD için) olduğu görülmektedir. Her iki adsorbentin kullanıldığı adsorpsiyon süreçlerindeki denge verileri, adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon

kapasitelerinin birbirine yakınlığını ortaya koymaktadır. MIONP'ların β -CD yapısına entegre edilmesi ile, adsorbent performansı korunduğu gibi kazandırılan manyetik özellik sayesinde adsorbentin geri kazanımının kolay ve yüksek oranda sağlanabilmesine olanak tanınmıştır.

4.5 Rejenerasyon Deneyleri

CO₂, doğası gereği apolar bir moleküldür. Bu özellik, molekülün simetrik yapıya sahip olması ve oksijen atomlarının karbon atomuna eşit derecede elektronegatif olması nedeniyle ortaya çıkar. Elektronegatiflik, bir atomun diğerinden elektron çekme yeteneğini ifade eder. CO₂ molekülünde oksijen atomları, karbon atomlarından daha fazla elektronegatif olduğu için negatif ve pozitif yüklü bir uç oluşmaz. Ancak, CO₂'nin özel formu olan scCO₂, birtakım farklı özelliklere sahiptir. ScCO₂, yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında gaz ve sıvı fazın arasında bir halde bulunmaktadır (Şekil 4.34). Bu durum, CO₂'nin polarite özelliklerinin değiştirilebilmesi ve bazı durumlarda polar benzeri davranışlar sergilemesi gibi avantajları beraberinde getirmektedir. ScCO₂, birçok polar olmayan bileşiği çözebilme yeteneğine sahip olduğundan kimyasal ve endüstriyel birçok uygulamada kullanılmaktadır. Genellikle polar yapıda olan CP'ler, fenol halkası üzerinde bir veya daha fazla klor atomu içeren bileşiklerdir. Bu klor atomları, molekülün polaritesini artırabilir ve molekülü polar yapıya hale getirebilir. Özellikle klor atomlarının elektronegatifliği, molekülün bir tarafındaki yük dağılımını artırırken diğer tarafında daha az yük dağılımına neden olabilir. Ancak, spesifik klorofenolik bileşiklerin polaritesi, moleküler yapısı ve klor atomlarının konumu gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, klorofenolik bileşikler polar etkileşimlere daha yatkın olabilirler. Bu bağlamda; manyetik olmayan ve manyetik adsorbentlerin süperkritik rejenerasyon prosesleri; hem scCO₂ ile hem de scCO₂+%10 (v/v) etanol ile gerçekleştirilmiştir. CP'ler, klor atomları ve hidroksil grupları içeren organik bileşiklerdir. Hidroksil grubu (OH), polar bir fonksiyonel gruptur ve polar çözücülerle iyi etkileşime girebilir. Etanol, polar bir molekül olduğu için su ile karışabilir ve polar ve iyonik bileşikleri çözebilme yeteneğine sahiptir. Dolayısıyla, klorofenolik bileşikler gibi polar veya hidrojen bağı oluşturabilen bileşikler, etil alkolde çözünebilirler. Ancak, çözünürlük spesifik klorofenolik bileşiğin yapısına ve etil alkolün yoğunluğuna, sıcaklığına vb. faktörlere bağlı olarak değişebilir.

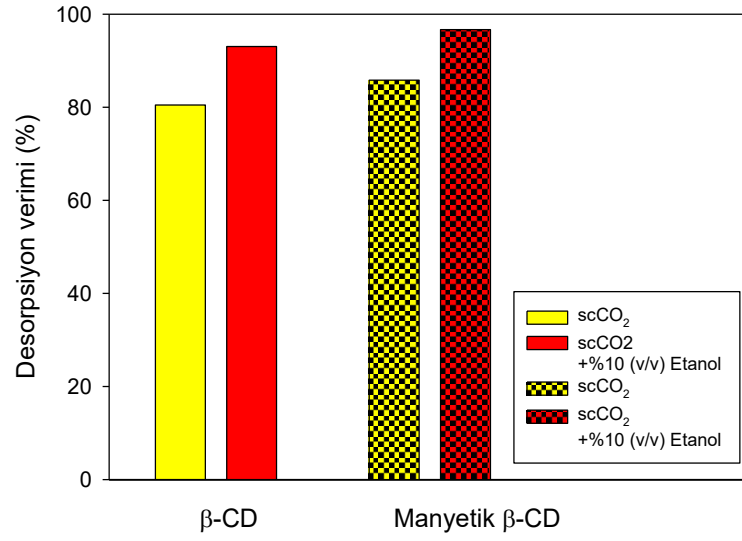


Şekil 4.34 CO₂ faz diyagramı

4.5.1 Klorofenollerin SCF ile desorpsiyonu

β -CD ve M- β CD adsorbentlerin scCO₂ ile rejenerasyon proseslerinde 2-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP ile yüklü adsorbentlerin geri kazanım süreçleri Çizelge 3.1'de tanımlanan koşullarda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun 120. dakikasında elde edilen kirletici ile yüklü adsorbentler rejenerasyon süreçlerinde kullanılmıştır.

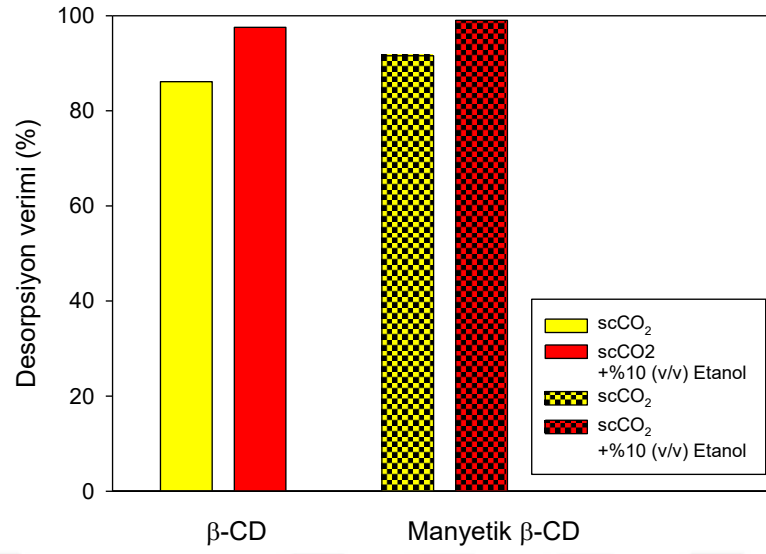
Şekil 4.35'de β -CD ve M- β CD adsorbentlere yüklü 4-CP'nin scCO₂ ve %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı durumlarda gerçekleştirilen rejenerasyon sürecinde 4 h sonunda ulaşılan % desorpsiyon verimleri gösterilmiştir. Rejenerasyon sürecinde sadece CO₂'nin kullanıldığı durumda, β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 4-CP'nin % desorpsiyon verimleri sırasıyla; %80.49 ve %85.82 olarak gerçekleşmiştir. %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı rejenerasyon sürecinde ise verim değerlerinde yaklaşık %15 oranında artış gerçekleşerek 4-CP'nin % desorpsiyon verimleri β -CD ve M- β CD için sırasıyla; %93.04 ve %96.67 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.35 β-CD ve M-βCD adsorbentlerden 4-CP'nin SCF ile rejenerasyon sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri

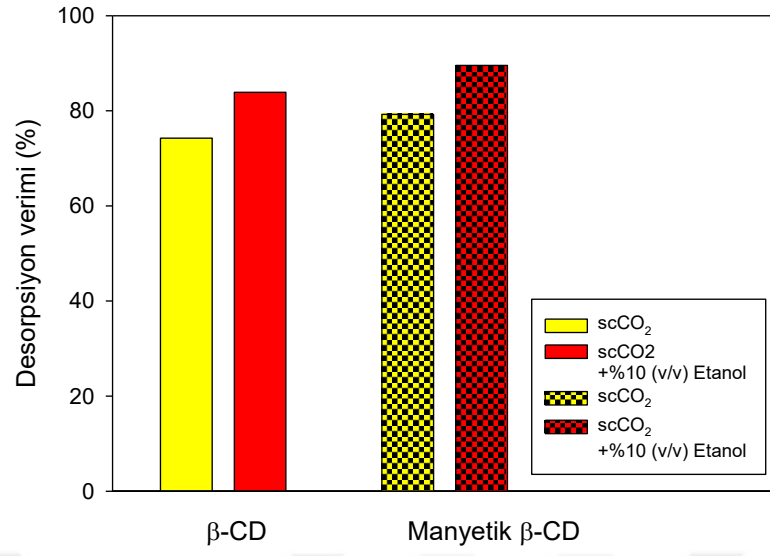
2,4-DCP ile yüklü β-CD ve M-βCD adsorbentlerin scCO₂ ve %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı durumlarda gerçekleştirilen rejenerasyon süreçlerinde 4 h sonunda ulaşılan % desorpsiyon verimleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Sadece CO₂'nin kullanıldığı rejenerasyon sürecinde β-CD ve M-βCD adsorbentlerden 2,4-DCP'nin % desorpsiyon verimleri sırasıyla; %86.14 ve %91.58 olarak bulunmuştur. %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı rejenerasyon sürecinde ise β-CD ve M-βCD için sırasıyla %97.57 ve %99.04 desorpsiyon verim değerlerine ulaşılmıştır. 4-CP ile kıyaslandığında elde edilen % desorpsiyon verimlerinin tüm koşullarda daha yüksek olduğu görülmektedir. CP'lerin scCO₂ içindeki çözünürlükleri şu sırayla gelişmektedir: 2,4-DCP > 4-CP > 2,4,6-TCP (Garlapati ve Madras, 2010).

Garlapati ve Madras (2010); fenolik bileşiklerin scCO₂ ortamındaki çözünürlüklerini, 35°C ile 45°C sıcaklık aralığında ve 8.8 MPa ile 15.6 MPa basınç aralığında incelemiştir. Çözünürlük değerleri, hem yardımcı çözücülerin yokluğunda hem de metanol ve aseton gibi iki farklı yardımcı çözücü varlığında belirlenmiştir. Yardımcı çözücülerin yokluğunda 35°C'de 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP'nin mol kesirleri çözünürlük aralığı sırasıyla (0.0113 ile 0.0215), (0.0312 ile 0.0645) ve (0.008 ile 0.0173) olarak tespit edilmiştir. CP'lerin çözünürlük değerleri; 2,4-DCP > 4-CP > fenol > 2,4,6-TCP > pentaklorofenol olarak bildirilmiştir.



Şekil 4.36 β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 2,4-DCP'nin SCF ile rejenerasyon sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri

Şekil 4.37'de, β -CD ve M- β CD adsorbentlere yüklü 2,4,6-TCP'nin 4 h'lik rejenerasyon süreci sonunda elde edilen % desorpsiyon verimleri sunulmuştur. $ScCO_2$ ile yürütülen rejenerasyon süreci sonunda β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 2,4,6-TCP'nin desorpsiyonu; %74.24 ve %79.24 verimle gerçekleşmiştir. %10 (v/v) etanolün yardımcı çözücü olarak kullanıldığı rejenerasyon sürecinde ise verim değerlerinde yaklaşık %7 oranında artış gerçekleşerek β -CD ve M- β CD için sırasıyla; %83.91 ve %89.53 desorpsiyon verim değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.37 β -CD ve M- β CD adsorbentlerden 2,4,6-TCP'nin SCF ile rejenerasyonu sürecinde elde edilen % desorpsiyon verimleri

5. SONUÇLAR

Su, ekosistemdeki tüm canlı organizmalar için temel yaşam kaynağı ve vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Dünya genelindeki su kaynaklarının insan popülasyonu ve endüstriyel faaliyetlerin hızlı artışıyla birlikte kirlenmesi, bu kaynakların sürdürülebilirliğini tehlikeye atmakta ve kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu faaliyetlerle birlikte artan çevre kirliliği de su kaynaklarının bir başka kirlilik kaynağını oluşturmaktadır. Su kirliliği, sadece insan sağlığına tehdit oluşturmakla kalmaz aynı zamanda ekosistemler, tarım ve endüstriyel faaliyetler ve ülke ekonomisine de büyük zararlar verebilir. Tüm bunlar göz önüne alındığında su kirliliği küresel anlamda çevresel bir sorun olarak öne çıkmakta ve temiz su kaynaklarına erişim ve su kirliliğinin giderimi önemli hale gelmektedir.

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin bir sonucu olarak su kaynaklarına karışabilen toksik kimyasal bileşikler olan CP'ler, su kirliliğini oluşturan temel organik kirleticiler arasındadır. CP'ler özellikle zirai ilaçlamada kullanılan pestisit grubu maddeler ve ahşap koruma maddeleri gibi çeşitli kaynaklardan ve suyun klorlanması sonucu yer altı ve yer üstü sularına sızabilmektedir. Suda çözünebilen bu bileşikler, su ekosistemleri ve su kaynaklarında önemli oranda birikerek sucul organizmalar üzerinde ciddi zararlara yol açarak suda yaşamı tehlikeli hale getirebilir. Ayrıca hormonal dengesizliklere yol açma potansiyelleri ve kanserojenlikleri ile CP'ler, ciddi bir sağlık sorunu oluşturabilir ve insan sağlığı üzerindeki etkileri endişe verici boyutlara ulaşabilir. Bu nedenle özellikle WHO ve EPA tarafından içme ve kullanma sularında klorofenolik bileşiklerin bulunma limitleri belirlenmiştir. CP'lerin su kirliliği üzerindeki etkilerini azaltmak, bu tür kirleticilerin su kaynaklarına sızmasını önlemek ve kontrollerini sağlamak için sıkı düzenlemeler ve çevresel önlemlerin alınması oldukça önemlidir.

β -CD bazlı adsorbentler, CP ve diğer organik kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılmasında etkin kullanıma sahip olmakla birlikte su kirliliğinin önlenmesi ve kirleticilerin gideriminde önemli bir rol oynamaktadır. Glikopiranoz monomerlerinden oluşan oligosakkarit yapısındaki halkalı bileşikler olan β -CD'ler, bu halkalı yapılarında bulunan ve kirleticileri içerisinde hapsedebilen özel kaviteleden oluşmaktadır. β -CD bazlı adsorbentler, sahip oldukları eşsiz yapıları sayesinde CP

bileşiklerini su ortamından kavitetlerine adsorbe ederek kirleticilerin sudan yüksek verimle uzaklaştırılmasını sağlayabilirler. Ayrıca bu adsorbent yapıların biyolojik parçalanabilirliğinin mümkün olması, çevre dostu bir çözüm olarak ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle β -CD bazlı adsorbentler ile adsorpsiyon yöntemi, endüstriyel atık suların arıtılmasında ve kirletici madde içeren su kaynaklarının temizlenmesinde etkili, verimli ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak; β -CD bazlı adsorbentlerin kullanımı ve daha yüksek verim sağlayabilmek için geliştirilmesi, su kirliliğiyle mücadelede önemli bir yer tutmaktadır.

β -CD bazlı adsorbentlerin sunmuş olduğu avantajlara rağmen kullanılan adsorbentlerin su ortamından geri kazanılmasında zorluklar yaşanmaktadır. Spesifik özelliklere sahip β -CD ile manyetik özellikteki Fe_3O_4 NP'lerden oluşturulan kompleks yapılar, bu zorlukların aşılmasında büyük rol oynamaktadır. β -CD'leri manyetik adsorbent formlarına dönüştürmek, su kirliliği giderimi için kolay ayırma, ideal adsorpsiyon kapasitesi, hızlı giderim, düşük atık oluşumu ve yeşil proses sağlanımı gibi bir dizi önemli avantajlar sunmaktadır. Manyetik adsorbentler, uygulanan bir manyetik alanla kolayca sudan ayrılabilirler. Bu durum, adsorbentlerin sudan çıkarılmasını ve yeniden kullanılmasını kolaylaştırır ve böylece işletme maliyeti azalır. β -CD'lerin manyetik partiküller ile entegrasyonu sonucu, adsorpsiyon kapasitesi korunarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlanabilir. Dolayısıyla kirleticilerin sudan uzaklaştırılma miktarı ve uzaklaştırılabilme potansiyeli artırılabilir. Manyetik adsorbentler, kirleticileri daha hızlı yakalayabilir ve sudan çekebilirler. Bu hızlı tepki, kirliliği hızla azaltma potansiyeli sunabilir. Yüksek miktarda kirletici gideriminin sağlanması ve kimyasal kullanımının minimumda tutulması, atık miktarını ve dolayısıyla zararlı çevresel etkiyi azaltır. Manyetik adsorbentler ile belirli madde grupları için hedefe yönelik yürütülebilen bir giderim prosesi, spesifik kirlilik sorunlarını hedefleme ve çözme yeteneği sağlar. Sonuç olarak, β -CD bazlı manyetik adsorbentler, su kirliliğiyle mücadelede güncel, etkili ve çevre dostu çözümler sunarak su kaynaklarını koruma ve temizleme çalışmalarına katkıda bulunabilir.

β -CD bazlı manyetik adsorbentlerin bir diğer önemli avantajı, SCF rejenerasyonu ile yeniden kullanılabilir olmalarıdır. SCF rejenerasyon tekniği, adsorpsiyon sonrası adsorbe edilen kirleticilerin adsorbent yüzeyinden desorpsiyonunu sağlamak ve adsorbentin yeniden etkin hale getirilmesi için kullanılan özel bir tekniktir. Normal sıvı ve gazların özelliklerini barındıran kritik sıcaklık ve basınç değerlerindeki

süperkritik akışkanlar, adsorbentin iç yapısına nüfuz edebilir ve adsorptif bağları zayıflatarak kirleticileri serbest bırakabilir. SCF rejenerasyonu, adsorbentin orijinal etkinliğini geri kazanmasına ve uzun ömürlü kullanımına olanak tanıyarak atık miktarını azaltır, maliyetleri düşürür ve çevresel etkiyi minimize eder. Rejenere edilen adsorbentlerin yüksek verimde tekrar kullanımlarının sağlanması ile sürdürülebilir ve etkin giderim gerçekleştirilirken aynı zamanda düşük giderim maliyeti sağlanmakta ve çevre dostu proses yürütülebilmektedir.

Doktora tez çalışmasında; 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP organik kirleticilerinin sentetik sudan adsorpsiyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan manyetik olmayan β -CD adsorbenti, ticari β -CD'nin EPI ile çapraz bağlanma tepkimesiyle sentezlenmiştir. Manyetik özellikteki M- β CD ise fonksiyonel Fe_3O_4 nanopartikülleri (MIONP) ve β -CD yapılarının EPI ile çapraz bağlanma tepkimesi sonucu elde edilmiştir. M- β CD yapısında yer alan MIONP'lar, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve yüzey modifikasyonu APTES ile sağlanmıştır. Her iki adsorbent malzemenin karakterizasyonları FTIR, SEM ve EDX, VSM, XRD ve BET analizleri ile gerçekleştirilerek, elde edilen yapılar doğrulanmıştır.

Adsorbent kütlesi, başlangıç kirletici derişimi, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve karıştırma hızının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi β -CD ile yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda incelenmiştir. İnceleme sonucunda; $T=25^\circ\text{C}$, $N=200$ rpm, $m=0.4$ g, $\text{pH}=\text{doğal}$, $C_0=100$ ppm optimum koşullar olarak belirlenmiştir. 25-400 ppm aralığında başlangıç kirletici derişimi etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen denge verileri ışığında adsorpsiyon izotermi belirlenerek literatürle uyumu değerlendirilmiştir. 4-CP ve 2,4-DCP için adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm modeline, 2,4,6-TCP için ise Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu optimum koşullarda yürütülen adsorpsiyon deneyi sonucunda; adsorpsiyon kinetiği PFO modeli ile tanımlanamamış, bu çalışmada PSO modelinin geçerli olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürecinde etkin olan mekanizma, aktif bölgelere adsorbatın adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon prosesi termodinamik açıdan incelendiğinde; elde edilen negatif ΔG^0 değeri, prosesin kendiliğinden gerçekleşebildiğini; negatif ΔH^0 değeri, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir proses olduğunu; ΔS^0 değeri ise sistemde azalan düzensizliği ifade etmektedir.

β -CD ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları kullanılarak, manyetik özelliğin adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla β -CD ve M- β CD adsorbentler ile birbirinden bağımsız iki adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denge süreçleri kalma süreleriyle değerlendirildiğinde β -CD ve M- β CD ile sırasıyla $t=90$ min ve $t=180$ min itibarıyla dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. β -CD ile 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için denge ($t=120$ min) adsorpsiyon verimleri sırasıyla %70.39, 75.73, 44.89 olarak bulunurken; M- β CD ile denge ($t=240$ min) adsorpsiyon verimleri sırasıyla %69.08, 74.01 ve 44.72 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun dengede olduğu denge verileri değerlendirildiğinde; β -CD'ye kıyasla M- β CD ile ulaşılan % adsorpsiyon verimlerinde 4-CP, 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP için sırasıyla yaklaşık olarak %1.31, 1.72 ve 0.17 oranında azalış gözlenmiştir. Ulaşılan maksimum adsorpsiyon verimleri ve BET analizleri sonucunda ölçülen adsorbent yüzey alanı değerleri birlikte değerlendirildiğinde; M- β CD'nin yüzey alanının β -CD'ye kıyasla düşük olmasına rağmen her iki adsorbent ile elde edilen adsorpsiyon verimlerinin oldukça yakın olması M- β CD için dikkate değer bir niteliklerdir.

Çalışmanın ikinci aşamasında; organik kirletici CP'ler ile yüklü β -CD ve M- β CD adsorbentlerin scCO₂ ortamında rejenerasyonu süreçleri iki farklı durumda yürütülmüştür. İlk durumda sadece scCO₂ kullanılarak her bir CP bileşiğinin her iki adsorbentten desorpsiyonları sağlanmıştır. İkinci durumda ise scCO₂ ile birlikte ortama yardımcı çözücü etanol eklenmiş ve CP'lerin desorpsiyonları sağlanmıştır. Her iki durum için % desorpsiyon verimleri belirlenerek yardımcı çözücü etanolün desorpsiyon verimine etkisi değerlendirilmiştir. Yardımcı çözücü etanol (%10 v/v) kullanıldığı durumda elde edilen desorpsiyon verimlerinin her üç CP türü için de sadece scCO₂ kullanıldığı duruma kıyasla arttığı saptanmıştır. CP'lerin desorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında; desorpsiyonu en yüksek oranda sağlanan bileşik 2,4-DCP iken en düşük desorpsiyon 2,4,6-TCP'de sağlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar; bu bileşiklerin literatürde yer alan scCO₂'deki çözünürlükleri (2,4-DCP > 4-CP > 2,4,6-TCP) ile uyumludur. Sonuç olarak, CP bileşiklerinin β -CD ve M- β CD adsorbentlerinden yüksek oranda desorbe edilebildiği görülmüştür. Elde edilen yüksek desorpsiyon verimleri, β -CD ve M- β CD adsorbent rejenerasyonun scCO₂ ile etkin bir şekilde sağlanabildiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen veriler ve ulaşılan sonuçlar;

- Manyetik ve manyetik olmayan β -CD bazlı adsorbent yapılarının, klorofenolik bileşiklerine karşı afinitesinin olduğunu,
- Yapıya manyetik özellik kazandırmanın β -CD adsorbentinin performansını önemli ölçüde etkilemediği gibi sulu ortamdan geri kazanımının hızlı ve daha kolay bir şekilde sağlanabildiğini,
- Adsorpsiyon sonrasında, scCO_2 gibi toksik atık oluşumunun az ve çevre dostu bir rejenerasyon tekniği ile adsorbent rejenerasyonunun yüksek verimle gerçekteştirilebildiğini

ortaya koymaktadır.

Doktora tez çalışması çerçevesinde elde edilen deneysel bulguların; literatüre katkı sağlamakla birlikte, atık su ve doğal su kaynaklarında bulunabilme potansiyeli yüksek olan birçok toksik bileşiğin adsorpsiyonu ve adsorbentlerin rejenerasyonu çalışmalarına ışık tutabileceği düşünölmektedir. Malzeme bilimi, nanoteknoloji ve çevre teknolojilerindeki ilerlemeler ve gereksinimler dikkate alındığında; β -CD ve M- β CD veya benzeri manyetik yapıdaki materyallerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, işlevselliklerinin artırılması açısından oldukça önemlidir. Sonuç olarak bu materyaller, daha yeşil prosesler için, birçok uygulama alanında etkili, ekonomik ve sürdürölebilir çözümler sunma potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Abay, İ., Denizli, A., Bişkin, E., and Salih, B. (2005). Removal and pre-concentration of phenolic species onto β -cyclodextrin modified poly (hydroxyethylmethacrylate–ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads. *Chemosphere*, 61(9), 1263-1272.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1999). Public health statement chlorophenols: Division of Toxicology. *Chlorophenols*, Atlanta, U.S.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2022). Toxicological profile for chlorophenols. *Chlorophenols*, 1-238. Atlanta, U.S.
- Akçakoca, E. P., ve Atav, R. (2006). Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(2), 94-99.
- Akkuş, E. (2015). Manyetik nanopartiküller ve çapraz bağlı lipaz agregatları kullanılarak yeni bir biyokatalizör geliştirilmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 72s, Sivas.
- Algherbawi, A. K. A. (2022). Sulu ortamdaki tetrasiklinin aktif karbona adsorpsiyonu. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 103s, Sivas.
- Aljamali, N. M., Khdur, R. A., and Alfatlwi, I. O. (2021). Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7(2), 1-8.
- Alomar, T., Qiblawey, H., Almomani, F., Al-Raoush, R. I., Han, D. S., and Ahmad, N. M. (2023). Recent advances on humic acid removal from wastewater using adsorption process. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103679.
- Alomari, İ. (2019). Atık sulardan endokrin bozucu bileşik bisfenol A'nın giderimi için proses geliştirilmesi. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 86s, Sivas.
- Alterary, S. S., and AlKhamees, A. (2021). Synthesis, surface modification, and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core@shell nanostructure. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 384-391.
- Attia, N. F., Abd El-Monaem, E. M., El-Aqapa, H. G., Elashery, S. E., Eltaweil, A. S., El Kady, M., Khalifa, S. A., Hawash, H. B., and El-Seedi, H. R. (2022). Iron oxide nanoparticles and their pharmaceutical applications. *Applied Surface Science Advances*, 11, 100284.
- Ayşe, A., ve Dönmez, S. (2010). Siklodekstrinler ve gıda endüstrisinde kullanımları. *Gıda*, 35(4), 305-316.
- Aytaş, B. (2008). Farklı adsorbanlar ile sulu çözeltilerden klorofenol giderimi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 71s, İstanbul.
- Başara, T. (2019). Nano/Mikro-gözenekli sistemlerden organik kirleticilerin ileri teknolojik proseslerle geri kazanımı. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 85s, Sivas.
- Bensebia, B., Dahmani, A., Bensebia, O., & Barth, D. (2010). Analysis of the kinetics of regeneration of bidispersed activated granular carbon, by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 54(2), 178-189.
- Bezerra, F. M., Lis, M. J., Firmino, H. B., Dias da Silva, J. G., Curto Valle, R. D. C. S., Borges Valle, J. A., Pereira Scacchetti, F. A., and Tessaro, A. L. (2020). The role of β -cyclodextrin in the textile industry. *Molecules*, 25(16), 3624.

- Boon, Y. H., Zain, N. N. M., Mohamad, S., Osman, H., & Raoov, M.** (2019). Magnetic poly (β -cyclodextrin-ionic liquid) nanocomposites for micro-solid phase extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in rice samples prior to GC-FID analysis. *Food chemistry*, 278, 322-332.
- Cavalcante, A. M., Torres, L. G., & Coelho, G. L. V.** (2005). Adsorption of ethyl acetate onto modified clays and its regeneration with supercritical CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, 75-82.
- Conceição, J., Adeoye, O., Cabral-Marques, H. M., and Lobo, J. M. S.** (2018). Cyclodextrins as excipients in tablet formulations. *Drug discovery today*, 23(6), 1274-1284.
- Cova, T. F., Murtinho, D., Aguado, R., Pais, A. A. C. C., and Valente, A. J. M.** (2021). Cyclodextrin polymers and cyclodextrin-containing polysaccharides for water remediation. *Polysaccharides 2021*, 2, 16–38.
- Crini, G.** (2014). A history of cyclodextrins. *Chemical reviews*, 114(21), 10940-10975.
- Crini, G.** (2020). The contribution of Franz Schardinger to cyclodextrins: A tribute on the occasion of the centenary of his death. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 97, 19-28.
- Crini, G.** (2021). Cyclodextrin–epichlorohydrin polymers synthesis, characterization and applications to wastewater treatment: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2383-2403.
- Crini, G., Fourmentin, S., Fenyvesi, É., Torri, G., Fourmentin, M., and Morin-Crini, N.** (2018). Cyclodextrins, from molecules to applications. *Environmental chemistry letters*, 16, 1361-1375.
- Criveanu, A., Dumitrache, F., Fleaca, C., Gavrilă-Florescu, L., Lungu, I., Morjan, I. P., Socoliuc, V., and Prodan, G.** (2023). Chitosan-coated iron oxide nanoparticles obtained by laser pyrolysis. *Applied Surface Science Advances*, 15, 100405.
- Czaplicka, M.** (2004). Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of the Total environment*, 322(1-3), 21-39.
- Çakal, M.** (2016). Demir nanopartikül tabanlı CLEA ile rasemik naproksenin kinetik rezolüsyonu. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 50s, Sivas.
- Çelen, N., Bilensoy, E., ve Çalış, S.** (2015). Siklodekstrinler ve biyomedikal alandaki uygulamaları. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, (1), 50-69.
- Çetintaş, H. İ.** (2022). Biyolojik temelli metal organik kafes yapıların sentezi, karakterizasyonu ve ilaç taşıyıcı sistem olarak uygulaması. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 108s, Sivas.
- Díez, P., Villalonga, R., Villalonga, M. L., and Pingarrón, J. M.** (2012). Supramolecular immobilization of redox enzymes on cyclodextrin-coated magnetic nanoparticles for biosensing applications. *Journal of colloid and interface science*, 386(1), 181-188.
- Djelloul, C., Hasseine, A., and Hamdaoui, O.** (2017). Adsorption of cationic dye from aqueous solution by milk thistle seeds: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 78, 313-320.
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D.** (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166-182.
- El-Remaily, M. A. E. A. A. A., and Soliman, A. M.** (2016). Epichlorohydrin cross-linked β -cyclodextrin: An environmental method for the synthesis of 2-arylbenzothiazoles derivatives in water. *Journal of Sulfur Chemistry*, 37(1), 70-79.
- Emer, C., Hildebrand, L. S., Friedrich, B., Tietze, R., Fietkau, R., and Distel, L. V.** (2023). In vitro analysis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with APTES as possible radiosensitizers for HNSCC cells. *Nanomaterials*, 13(2), 330.

- European Medicines Agency (EMA).** (2017). Cyclodextrins used as excipients. *Committee for Human Medicinal Products (CHMP)*, EMA/CHMP/333892/2013.
- Fan, L., Li, M., Lv, Z., Sun, M., Luo, C., Lu, F., and Qiu, H.** (2012a). Fabrication of magnetic chitosan nanoparticles grafted with β -cyclodextrin as effective adsorbents toward hydroquinol. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 95, 42-49.
- Fan, L., Zhang, Y., Luo, C., Lu, F., Qiu, H., and Sun, M.** (2012b). Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin-chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue. *International journal of biological macromolecules*, 50(2), 444-450.
- Garba, Z. N., and Rahim, A. A.** (2016). Evaluation of optimal activated carbon from an agricultural waste for the removal of *para*-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 54-63.
- Garba, Z. N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., and Yuan, Z.** (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *Journal of environmental management*, 241, 59-75.
- Garlapati, C., and Madras, G.** (2010). Solubilities of some chlorophenols in supercritical CO₂ in the presence and absence of cosolvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), 273-277.
- Ghosh, S., Badruddoza, A. Z. M., Uddin, M. S., & Hidajat, K.** (2011). Adsorption of chiral aromatic amino acids onto carboxymethyl- β -cyclodextrin bonded Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 354(2), 483-492.
- Gucbilmez, Y.** (2022). Physiochemical properties and removal methods of phenolic compounds from waste waters. *Persistent Organic Pollutants (POPs)-Monitoring, Impact and Treatment*, IntechOpen.
- Gündüz, F., and Bayrak, B.** (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Güner, B.** (2014). Manyetik rezonans görüntülemeye kontrast ajanı taşıyıcı platformu olarak süperparamanyetik demir oksit nanopartikül (SPION) sentezi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 69s, Sivas.
- Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., and Aminabhavi, T. M.** (2021). Adsorption of 4-chlorophenol by magnetized activated carbon from pomegranate husk using dual stage chemical activation. *Chemosphere*, 270, 128623.
- Hameed, B. H.** (2007). Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 307(1-3), 45-52.
- Hameed, B. H., Chin, L. H., and Rengaraj, S.** (2008). Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, 225(1-3), 185-198.
- Han, J., Xie, K., Du, Z., Zou, W., and Zhang, C.** (2015). β -Cyclodextrin functionalized polystyrene porous monoliths for separating phenol from wastewater. *Carbohydrate polymers*, 120, 85-91.
- Helal, A. S., Mazario, E., Mayoral, A., Decorse, P., Losno, R., Lion, C., Ammar, S., Hémadi, M.** (2018). Highly efficient and selective extraction of uranium from aqueous solution using a magnetic device: succinyl- β -cyclodextrin-APTES@maghemite nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 5(1), 158-168.
- Jansook, P., Ogawa, N., and Loftsson, T.** (2018). Cyclodextrins: Structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. *International journal of pharmaceutics*, 535(1-2), 272-284.

- Kamble, S. P., Mangrulkar, P. A., Bansiwala, A. K., and Rayalu, S. S.** (2008). Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 73-83.
- Karsakova, I. V., Tikhomirova, T. I., and Tsysin, G. I.** (2020). Synthesis and study of the properties of magnetic adsorbents based on hydrophobized silica. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 75, 293-298.
- Khodadust, R., Unsoy, G., Yalcin, S., Gunduz, G., and Gunduz, U.** (2013). PAMAM dendrimer-coated iron oxide nanoparticles: Synthesis and characterization of different generations. *Journal of nanoparticle research*, 15, 1-13.
- Kıvanç, B.** (2011). Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 126s, Eskişehir.
- Krstić, V.** (2021). Role of zeolite adsorbent in water treatment. In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment* (pp. 417-481). Elsevier.
- Kulkarni, S., and Kaware, J.** (2014). Regeneration and recovery in adsorption-a review. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol*, 1(8), 61-64.
- Kurtan, U., and Baykal, A.** (2014). Fabrication and characterization of Fe₃O₄@APTES@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Research Bulletin*, 60, 79-87.
- Lazo-Cannata, J. C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A. L., Romero, A., Sun-Kou, M. R., and Valverde, J. L.** (2011). Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and purification Technology*, 80(2), 217-224.
- Li, J. M., Meng, X. G., Hu, C. W., and Du, J.** (2009). Adsorption of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource technology*, 100(3), 1168-1173.
- Li, L., Fan, L., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Duan, H., and Luo, C.** (2013). Adsorbent for hydroquinone removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 58, 169-175.
- Li, N., Mei, Z., and Wei, X.** (2012). Study on sorption of chlorophenols from aqueous solutions by an insoluble copolymer containing β -cyclodextrin and polyamidoamine units. *Chemical engineering journal*, 192, 138-145.
- Li, R., Yu, J. C., Jiang, Z. T., Zhou, R. H., and Liu, H. Y.** (2003). A solid-phase fluorescent, quenching method for the determination of trace amounts of nitrite in foods with neutral red. *Journal of Food and Drug Analysis*, 11(3), 9.
- Li, X., Huang, L., Zhang, J., and Chen, J.** (2022). Preparation and characterization of APTES-assisted Fe₃O₄/CNTs composites with high decontamination and high magnetic recovery capacity. *Surfaces and Interfaces*, 31, 102017.
- Liu, D., Huang, Z., Li, M., Li, X., Sun, P., and Zhou, L.** (2020). Construction of magnetic bifunctional β -cyclodextrin nanocomposites for adsorption and degradation of persistent organic pollutants. *Carbohydrate polymers*, 230, 115564.
- Mangelings, D., Eeltink, S., and Vander Heyden, Y.** (2020). Recent developments in liquid and supercritical fluid chromatographic enantioseparations. *Handbook of Analytical Separations*, 8, 453-521.
- Manjare, S. D., and Dhingra, K.** (2019). Supercritical fluids in separation and purification: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 463-484.
- Martin Del Valle, E. M.** (2004). Cyclodextrins and their uses: A review. *Process biochemistry*, 39(9), 1033-1046.

- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A.S., Bandoch, G. F.G., Asefa, T., Visentainer, J. V., and Almeida, V. C.** (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299.
- Morin-Crini, N., and Crini, G.** (2013). Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science*, 38(2), 344-368.
- Morin-Crini, N., Fourmentin, S., Fenyvesi, É., Lichtfouse, E., Torri, G., Fourmentin, M., and Crini, G.** (2021). 130 years of cyclodextrin discovery for health, food, agriculture, and the industry: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2581-2617.
- Mourabet, M., El Boujaady, H., El Rhilassi, A., Ramdane, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., and Taitai, A.** (2011). Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 278(1-3), 1-9.
- Nalle, F. C., Wahid, R., Wulandari, I. O., and Sabarudin, A.** (2019). Synthesis and characterization of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles using oleic acid as stabilizing agent. *Rasayan J. Chem*, 12(1), 14.
- Noor, R., Maqsood, A., Baig, A., Pande, C. B., Zahra, S. M., Saad, A., Anwar, M., and Singh, S. K.** (2023). A comprehensive review on water pollution, South Asia Region: Pakistan. *Urban Climate*, 48, 101413.
- Okumuş, Z. Ç., ve Doğan, T. H.** (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi Sayı 15*, S. 561-570.
- Omorogie, M. O., Babalola, J. O., and Unuabonah, E. I.** (2016). Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: A critical review. *Desalination and water treatment*, 57(2), 518-544.
- Oroujeni, M., Kaboudin, B., Xia, W., Jönsson, P., and Ossipov, D. A.** (2018). Conjugation of cyclodextrin to magnetic Fe_3O_4 nanoparticles via polydopamine coating for drug delivery. *Progress in Organic Coatings*, 114, 154-161.
- Pan, J., Yao, H., Li, X., Wang, B., Huo, P., Xu, W., Ou, H., and Yan, Y.** (2011a). Synthesis of chitosan/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 276-284.
- Pan, J., Zou, X., Wang, X., Guan, W., Li, C., Yan, Y., and Wu, X.** (2011b). Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol from aqueous solution by β -cyclodextrin/attapulgitite composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 40-48.
- Pan, J., Zou, X., Wang, X., Guan, W., Yan, Y., and Han, J.** (2010). Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgitite composites as support. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 910-918.
- Park, S. J., and Yeo, S. D.** (1999). Supercritical extraction of phenols from organically modified smectite. *Separation science and technology*, 34(1), 101-113.
- Paswan, S. K., Kumar, P., Singh, R. K., Shukla, S. K., & Kumar, L.** (2021). Spinel ferrite magnetic nanoparticles: an alternative for wastewater treatment. *Pollutants and water management: resources, strategies and scarcity*, 273-305.
- Phouthavong, V., Yan, R., Nijpanich, S., Hagio, T., Ichino, R., Kong, L., and Li, L.** (2022). Magnetic adsorbents for wastewater treatment: Advancements in their synthesis methods. *Materials*, 15(3), 1053.

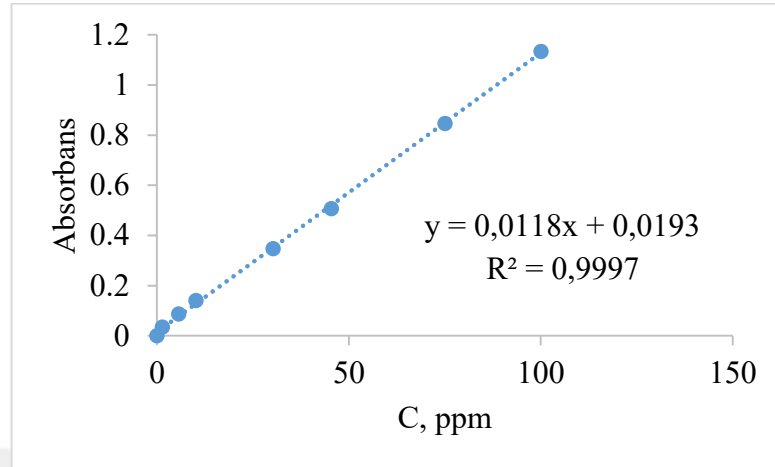
- Poulson, B. G., Alsulami, Q. A., Sharfalddin, A., El Agammy, E. F., Mouffouk, F., Emwas, A. H., Jaremko, L., and Jaremko, M.** (2021). Cyclodextrins: Structural, chemical, and physical properties, and applications. *Polysaccharides*, 3(1), 1-31.
- Ptashnyk, V., Bordun, I., Calus, D., Chabecki, P., Maksymych, V., Malovanyy, M., Borysiuk, A., and Kulyk, Y.** (2022). Nanoarchitectonics and electrochemical properties of chromium-doped supramolecular carbon material. *Applied Physics A*, 128(7), 569.
- Radhika, M., and Palanivelu, K.** (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *Journal of hazardous materials*, 138(1), 116-124.
- Raoov, M., Mohamad, S., and Abas, M. R.** (2013a). Removal of 2,4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 263, 501-516.
- Raoov, M., Mohamad, S., and Abas, M. R.** (2013b). Synthesis and characterization of β -cyclodextrin functionalized ionic liquid polymer as a macroporous material for the removal of phenols and As (V). *International journal of molecular sciences*, 15(1), 100-119.
- Raoov, M., Mohamad, S., bin Abas, M. R., and Surikumar, H.** (2014). New macroporous β -cyclodextrin functionalized ionic liquid polymer as an adsorbent for solid phase extraction with phenols. *Talanta*, 130, 155-163.
- Rashed, M. N.** (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 7, 167-194.
- Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., and Couvreur, P.** (2012). Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 5818-5878.
- Ren, L., Zhang, J., Li, Y., and Zhang, C.** (2011). Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal. *Chemical engineering journal*, 168(2), 553-561.
- Rout, D. R., and Jena, H. M.** (2022). Synthesis of novel epichlorohydrin cross-linked β -cyclodextrin functionalized with reduced graphene oxide composite adsorbent for treatment of phenolic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(48), 73444-73460.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., and Fard, N. E.** (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 787-799.
- Saha, P., and Chowdhury, S.** (2011). Chapter 16: Insight into adsorption thermodynamics, Mizutani, T. (Ed.), *Thermodynamics*, ISBN 978-953-307-544-0, Rijeka, Croatia.
- Salgın, U., Yıldız, N., & Çalimli, A.** (2004). Desorption of salicylic acid from modified bentonite by using supercritical fluids in packed bed column. *Separation science and technology*, 39(11), 2677-2694.
- Salgın, S., Salgın, U., and Ayluğtarhan, M.** (2016). Synthesis of β -cyclodextrin-epichlorohydrin nanospheres: Its application for removal of *p*-nitrophenol. *American Chemical Science Journal*, 16, 1-10.
- Salgın, S., and Salgın, U.** (2017). Bioconjugation of magnetic iron oxide nanoparticles and cross-linked enzyme aggregates: Characterization and comparison of CLEAs and magnetic CLEAs. *Current Nanoscience*, 13(2), 149-158.
- Salgın, S., Salgın, U., and Soyer, N.** (2021). Investigation of magnetic iron oxide nanoparticle properties with coprecipitation methods under different reaction conditions. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 11(1), 75-83.

- Selvaraj, R., Pai, S., Vinayagam, R., Varadavenkatesan, T., Kumar, P. S., Duc, P. A., and Rangasamy, G. (2022). A recent update on green synthesized iron and iron oxide nanoparticles for environmental applications. *Chemosphere*, 136331.
- Shen, H. M., Zhu, G. Y., Yu, W. B., Wu, H. K., Ji, H. B., Shi, H. X., She, Y. B., and Zheng, Y. F. (2015). Fast adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solution using β -cyclodextrin grafted silica gel. *Applied Surface Science*, 356, 1155-1167.
- Solano-Umaña, V., & Vega-Baudrit, J. (2015). Micro, meso and macro porous materials on medicine. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2015, 6, 247-256.
- Sulaiman, R., Adeyemi, I., Abraham, S. R., Hasan, S. W., and AlNashef, I. M. (2019). Liquid-liquid extraction of chlorophenols from wastewater using hydrophobic ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 294, 111680.
- Syed, M. M., Hossain, M. S., Karim, M. R., Uddin, M. F., Hasan, M., and Khan, R. H. (2023). Surface water quality profiling using the water quality index, pollution index and statistical methods: A critical review. *Environmental and Sustainability Indicators*, 100247.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 473-482.
- Tatarchuk, T., Soltys, L., and Macyk, W. (2023). Magnetic adsorbents for removal of pharmaceuticals: A review of adsorption properties. *Journal of Molecular Liquids*, 122174.
- Tian, B., Xiao, D., Hei, T., Ping, R., Hua, S., and Liu, J. (2020). The application and prospects of cyclodextrin inclusion complexes and polymers in the food industry: A review. *Polymer International*, 69(7), 597-603.
- Tilkan, E. (2007). Poliklorlu fenolik bileşiklerinin deniz sedimentlerindeki davranışı. *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 83s, Muğla.
- Tuğ, E. (2018). Manyetik demir oksit tabanlı siklodekstrin nanoadsorbentlerin sentezi. *Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 59s, Sivas.
- Turrina, C., Klassen, A., Milani, D., Rojas-González, D. M., Ledinski, G., Auer, D., Sartori, B., Cvirn, G., Mela, P., Berensmeier, S., and Schwaminger, S. P. (2023). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for their application in the human body: Influence of the surface. *Heliyon*, 9(6).
- Url-1 <<https://ecampusontario.pressbooks.pub/proctech2ce3labmanual/chapter/experiment-7-adsorption/>>, alındığı tarih: 15.07.2023.
- Url-2 <<https://collegedunia.com/exams/adsorption-chemistry-articleid-148>>, alındığı tarih:18.07.2023.
- Vatansever, Ö. (2015). Sudan organik kirleticilerin giderimi için siklodekstrin nanosünger sentezi ve membranlara uygulanması. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 68s, Sivas.
- Villa, S., Riani, P., Locardi, F., and Canepa, F. (2016). Functionalization of Fe₃O₄ NPs by silanization: Use of amine (APTES) and thiol (MPTMS) silanes and their physical characterization. *Materials*, 9(10), 826.
- Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., and Chen, X. (2015a). Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β -cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466, 166-173.

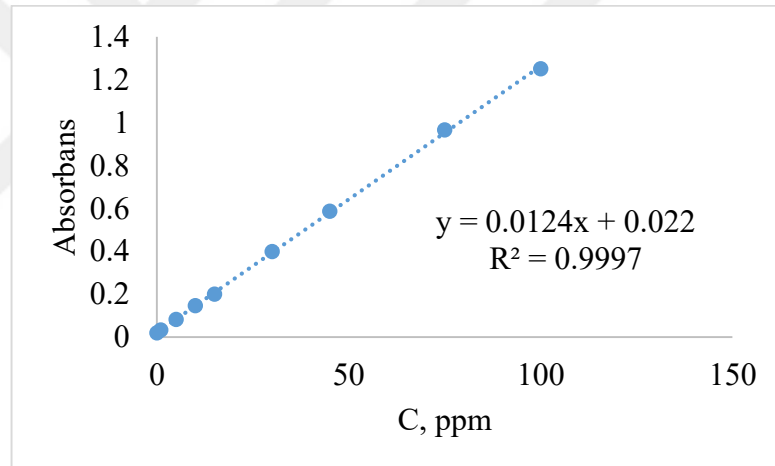
- Wang, D., Liu, L., Jiang, X., Yu, J., Chen, X., and Chen, X.** (2015b). Adsorbent for *p*-phenylenediamine adsorption and removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin. *Applied surface science*, 329, 197-205.
- Wang, H., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Hu, X. J., Hu, X., Li, T. T., Li, H. Y., Wang, Y. Q., and Jiang, L. H.** (2014). Grafting of β -cyclodextrin to magnetic graphene oxide via ethylenediamine and application for Cr(VI) removal. *Carbohydrate polymers*, 113, 166-173.
- Wang, J., and Guo, X.** (2020a). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Wang, J., and Guo, X.** (2020b). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.
- Wang, M., Fang, G., Liu, P., Zhou, D., Ma, C., Zhang, D., and Zhan, J.** (2016). $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \beta\text{-CD}$ nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 113-122.
- World Health Organization (WHO).** (2003). Chlorophenols in drinking water. *Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 2*. WHO/WSH/03.04/47.
- World Health Organization (WHO).** (2017). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum*. ISBN 978-92-4-154995-0.
- Wu, W., He, Q., and Jiang, C.** (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, 3, 397-415.
- Wüpper, S., Lüersen, K., and Rimbach, G.** (2021). Cyclodextrins, natural compounds, and plant bioactives—a nutritional perspective. *Biomolecules*, 11(3), 401.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., and Ang, H. M.** (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Zanella, O., Tessaro, I. C., and F  ris, L. A.** (2014). Desorption-and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. *Chemical Engineering & Technology*, 37(9), 1447-1459.
- Zhang, Y., Wang, W., Li, Q., Yang, Q., Li, Y., Du, J.** (2015). Colorimetric magnetic microspheres as chemosensor for Cu^{2+} prepared from adamantane-modified rhodamine and β -cyclodextrin-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ via host-guest interaction. *Talanta*, 141, 33-40.
- Zhou, L. C., Meng, X. G., Fu, J. W., Yang, Y. C., Yang, P., and Mi, C.** (2014). Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. *Applied Surface Science*, 292, 735-741.
- Zhou, L., Xu, Z., Yi, K., Huang, Q., Chai, K., Tong, Z., and Ji, H.** (2019). Efficient remediation of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using β -cyclodextrin-based submicron polymeric particles. *Chemical Engineering Journal*, 360, 531-541.
- Zhou, Y., Sun, L., Wang, H., Liang, W., Yang, J., Wang, L., and Shuang, S.** (2016). Investigation on the uptake and release ability of β -cyclodextrin functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles by methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 170, 83-89.
- Zhu, L., Deng, Y., Zhang, J., and Chen, J.** (2011). Adsorption of phenol from water by *N*-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin. *Journal of colloid and interface science*, 364(2), 462-468.

EKLER

EK-1 4-CP için kalibrasyon doğrusu grafiği



EK-2 2,4-DCP için kalibrasyon doğrusu grafiği



EK-3 2,4,6-TCP için kalibrasyon doğrusu grafiği

