

**YÜZEY BASKILANMIŞ BAKTERİYEL SELÜLOZ  
NANOFİBERLER İLE FENOL UZAKLAŞTIRILMASI**

**PHENOL REMOVAL WITH SURFACE IMPRINTED  
BACTERIAL CELULOSE NANOFIBERS**

**RECEP YEŞİLÖZ**

**PROF. DR. NECDET SAĞLAM  
TEZ DANIŞMANI**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü  
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

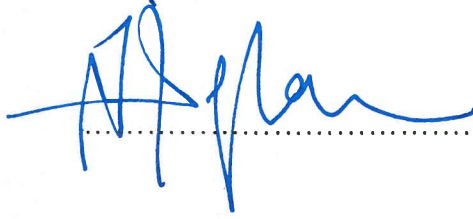
2016

Recep YEŞİLÖZ'ün hazırladığı "Yüzey Baskılanmış Bakteriyel Selüloz Nanofiberler ile Fenol Uzaklaştırılması" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

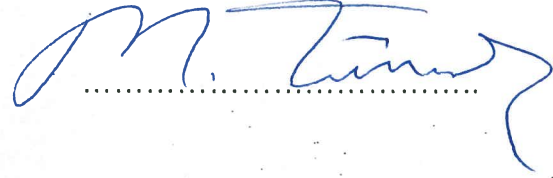
Prof. Dr. Adil Denizli  
Başkan



Prof. Dr. Necdet SAĞLAM  
Danışman



Doç. Dr. Mustafa TÜRK  
Üye



Doç. Dr. Memed Duman  
Üye



Yard. Doç. Dr. Mesut ŞAM  
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA** tezi olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Sevgili Eşime...*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki 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,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

17/06/2016

Recep YEŞİLÖZ

## ÖZET

# YÜZEY BASKILANMIŞ BAKTERİYEL SELÜLOZ NANOFİBERLER İLE FENOL UZAKLAŞTIRILMASI

**Recep YEŞİLÖZ**

**Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necdet SAĞLAM**

**Haziran 2016, 128 sayfa**

Bu çalışmada, atıksulardan fenolün yüksek seçicilik ve kapasite ile giderimi amacıyla moleküler baskılama tekniği ile fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiber membranlar hazırlanmıştır. N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin metil ester (MAPA) fonksiyonel monomeri spesifik tanıma bölgeleri oluşturmak için sentezlenmiştir. MAPA monomeri ile fenol molekülü arasında önkomples oluşumundan sonra hidrofobik ve elektrostatik etkileşimleri kullanılarak BC ile MAPA-Fenol önkomplesi ile baskılanmış nanofiber membran(BC-MIP) hazırlanmıştır. BC-MIP nanofiberler farklı yüzde toplam monomer oranlarında, farklı monomer/hedef molekül mol oranlarında ve farklı polimerizasyon sürelerinde hazırlanmıştır. BC-MIP nanofiberler FTIR-ATR, SEM, yüzey alanı (BET), elemental analiz ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Adsorplanan fenol moleküllerinin BC-MIP nanofiber yapısından uzaklaştırılması için 0.1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH, sıcaklık ve iyonik şiddet parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Uygun denge izotermi Langmuir izotermi olarak belirlenmiştir. BC-MIP nanofiber membranların seçiciliğinin değerlendirilmesi için hedef moleküle benzer yapıda olan hidrokinon ve katekol kullanılmıştır. Elektrostatik etkileşimlerin de spesifik bağlanma bölgeleri hazırlanmasında katkısının olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hedef molekülü baskılama işleminin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Ergene havzasından alınmış atıksu örneğinde BC-MIP

nanofiberler ile fenol adsorpsiyonu için çalışılmıştır. Çalışma sonucunda atıksu örneğinden BC-MIP nanofiberler kullanılarak % 91 oranında fenol uzaklaştırması gerçekleştirilmiştir. BC-MIP nanofiberlerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır ve adsorpsiyon kapasitelerinde 10 kez kullanım sonrasında kayda değer oranda bir azalma saptanmamıştır.

**Anahtar kelimeler:** Moleküler baskılanmış polimerler, yüzey baskılama, fenol giderimi, bakteriyel selüloz nanofiberler.

## **ABSTRACT**

### **PHENOL REMOVAL WITH SURFACE IMPRINTED BACTERIAL CELLULOSE NANOFIBERS**

**Recep YEŞİLÖZ**

**Doctor of Philosophy, Nanotechnology and Nanomedicine**

**Department**

**Supervisor: Prof. Dr. Necdet SAĞLAM**

**June 2016,128 pages**

In the present study, we aimed the removal of phenol from waste water with high specificity and adsorption capacity via fenol imprinted bacterial cellulose nanofibers. N-methacryloyl-(L)-Amido Phenylalanine (MAPA) functional monomer was synthesized to create specific binding sites. After the complexation between MAPA and fenol, the preorganized complex was prepared with BC-MAPA functional monomer and phenol template molecules via electrostatic and hidrofobic interactions. BC-MIP nanofibers were prepared in the presence of different amounts of %w total monomer, monomer/template ratio and polymerization time. BC-MIP nanofibers were characterized by FTIR-ATR, surface area analysis (BET), elemental analysis, SEM and contact angle measurements. In order to desorp the adsorbed fenol from the polymer network, 0.1 M NaOH solution was used. Adsorption studies were performed with respect to pH, temperature and ionic strength and the adsorption capacity was evaluated spectrophotometrically. The suitable equilibrium isotherm was determined as Langmuir isotherm. To evaluate the selectivity of the BC-MIP nanofibers, similar molecules were utilized as non-template molecules, which were hydrochinon and catecol. Electrostatic interactions were found to contribute for the fabrication of specific recognition binding sites. The results present the successful imprinting of the template fenol with high adsorption

capacity. BC-MIP nanofibers were applied to real waste water samples from Ergene River, phenol removal efficiency was reported up to 91 %. Finally, BC-MIP nanofibers were used 10 times for the reusability experiments and the findings showed that there was a negligible decrease in adsorption capacity.

**Keywords:** Molecular imprinted polymers, surface imprinting, phenol removal, bacterial cellulose nanofibers.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında benden desteğini esirmeyen, bilgi ve birikimlerinden her zaman yararlandığım sayın hocalarım Prof. Dr. Necdet SAĞLAM ve Prof. Dr. Adil DENİZLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarında bana bilgi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen değerli hocalarım, sayın Yard. Doç. Dr. Fatma YILMAZ'a, sayın Dr. Ali DERAZSHAMSHIR'e, sayın Dr. Emel TAMAHKAR'a en derin saygılarımı sunuyor ve teşekkür ediyorum.

Beni bu hayatta her zaman destekleyen, her koşulda arkamda duran ve beni bu günlere getiren sevgili annem, babam, ablalarım ve abime sonsuz minnet ve şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak bu zor çalışma sürecinde yükümü paylaşan, sabır ve destekleri ile pes etmememi sağlayan, fedakar eşime, kayınvalideme, her türlü yorgunluğumu bir gülüşü ile alan sevgili kızım ve oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

*Recep YEŞİLÖZ, Ankara*

*Haziran, 2016*

# İÇİNDEKİLER

|                                                                          | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                                               | i            |
| ABSTRACT .....                                                           | iii          |
| TEŞEKKÜR.....                                                            | v            |
| ÇİZELGELER .....                                                         | ix           |
| ŞEKİLLER .....                                                           | x            |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                             | xiii         |
| 1.GİRİŞ.....                                                             | 14           |
| 2.GENEL BİLGİLER.....                                                    | 17           |
| 2.1 Fenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....                       | 17           |
| 2.2 Fenol Kullanım Alanları .....                                        | 20           |
| 2.3. Fenol Toksisitesi.....                                              | 23           |
| 2.4. Fenol ve Türevlerinin Gideriminde Kullanılan Arıtım Yöntemleri..... | 26           |
| 2.4.1. Adsorpsiyon .....                                                 | 26           |
| 2.4.2. Elektrokimyasal Arıtım .....                                      | 26           |
| 2.4.3. Kimyasal Oksidasyon .....                                         | 26           |
| 2.4.3.1. Ozon İle Fenol Oksidasyonu .....                                | 27           |
| 2.4.4. İleri Oksidasyon Prosesleri.....                                  | 27           |
| 2.4.5. Biyolojik Arıtım.....                                             | 28           |
| 2.5. Moleküler Baskılama Tekniği .....                                   | 29           |
| 2.5.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Aşamaları.....                     | 30           |
| 2.5.1.1. Ön-Kompleks Oluşumu .....                                       | 31           |
| 2.5.1.2. Polimerizasyon İşlemi .....                                     | 31           |
| 2.5.1.3. Hedef(Kalıp) Molekülün Uzaklaştırılması.....                    | 32           |
| 2.5.2. Moleküler Baskılama Tekniğinin Avantajları.....                   | 32           |
| 2.5.3. Moleküler Baskılama Yaklaşımları .....                            | 35           |
| 2.5.3.1. Kovalent Yaklaşım .....                                         | 35           |
| 2.5.3.2. Non-Kovalent Yaklaşım .....                                     | 37           |
| 2.5.3.3. Yarı Kovalent Yaklaşım .....                                    | 38           |
| 2.5.3.4. Yüzey Baskılama Yöntemi .....                                   | 38           |
| 2.5.4. Moleküler Baskılamayı Etkileyen Faktörler.....                    | 39           |
| 2.5.4.1. Hedef Molekül.....                                              | 39           |
| 2.5.4.2. Fonksiyonel Monomerler .....                                    | 40           |

|          |                                                                                                    |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.4.3. | Çapraz Bağlayıcılar .....                                                                          | 42 |
| 2.5.4.4. | Çözücüler .....                                                                                    | 44 |
| 2.5.4.5. | Başlatıcılar .....                                                                                 | 45 |
| 2.5.5.   | Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğinin Uygulama Alanları .....                                   | 46 |
| 2.6.     | Selüloz.....                                                                                       | 49 |
| 2.6.1.   | Bakteriyel Selüloz.....                                                                            | 50 |
| 2.6.2.   | Selüloz Üreten Bakteriler.....                                                                     | 51 |
| 2.6.3.   | Bakteriyel Selüloz Biyosentezi .....                                                               | 52 |
| 2.6.4.   | Bakteriyel Selüloz Üretim Yöntemleri .....                                                         | 53 |
| 2.6.5.   | Statik (Durgun) Kültür .....                                                                       | 53 |
| 2.6.6.   | Çalkalamalı Kültür .....                                                                           | 54 |
| 2.6.7.   | Dönen Disk Reaktörler.....                                                                         | 55 |
| 2.6.8.   | Hava Kaldırmalı Reaktörler .....                                                                   | 55 |
| 2.6.9.   | Bakteriyel Selüloz Kullanım Alanları.....                                                          | 56 |
| 2.7.     | Nanoteknoloji .....                                                                                | 58 |
| 2.7.1.   | Nanoteknolojinin Su Arıtımında Kullanımı .....                                                     | 59 |
| 3.       | MATERYAL VE YÖNTEMLER .....                                                                        | 62 |
| 3.1.     | Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                                                       | 62 |
| 3.2.     | Bakteriyel Selüloz (BC) Nanofiber Membranların Üretilmesi .....                                    | 62 |
| 3.3.     | <i>N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin metil ester (MAPA) Monomerinin Sentezi.....</i>             | 63 |
| 3.4.     | Bakteriyel Selüloz- N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin (MAPA)-Fenol kompleksinin Hazırlanışı..... | 63 |
| 3.3.     | Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                                  | 65 |
| 3.3.1.   | Şişme Testleri .....                                                                               | 65 |
| 3.3.2.   | FTIR-ATR ile Yapı Analizi .....                                                                    | 65 |
| 3.3.3.   | Elemental Analiz İncelemesi .....                                                                  | 65 |
| 3.3.4.   | Temas Açısı Ölçümleri.....                                                                         | 66 |
| 3.3.5.   | Nanofiber Membranların SEM ile Yüzey Analizi .....                                                 | 66 |
| 3.3.6.   | Nanofiber Membranların BET ile Yüzey Analizi .....                                                 | 66 |
| 3.4.     | Adsorpsiyon Çalışmaları.....                                                                       | 66 |
| 3.5.     | Seçicilik Çalışmaları .....                                                                        | 67 |
| 3.6.     | Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....                                                      | 68 |
| 3.7.     | Atıksu Örneği İle Çalışma.....                                                                     | 69 |

|        |                                                                     |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.     | BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                           | 70  |
| 4.1.   | Bakteriyel Selüloz Nanofiberlerin Üretimi .....                     | 70  |
| 4.2.   | Karakterizasyon Çalışmaları .....                                   | 72  |
| 4.2.1. | MAPA-Fenol Ön-kompleks Karakterizasyonu .....                       | 72  |
| 4.2.2. | Şişme Testleri.....                                                 | 73  |
| 4.2.3. | FTIR-ATR ile Yapı Analizi .....                                     | 75  |
| 4.2.4. | Elemental Analiz İncelenmesi .....                                  | 76  |
| 4.2.5. | Temas Açısı Ölçümleri.....                                          | 77  |
| 4.2.6. | Nanofiberler MembranlarınTaramalı Elektron Mikroskopisi Analizi.... | 79  |
| 4.2.7. | Yüzey Alanı Analizi .....                                           | 83  |
| 4.3.   | Adsorpsiyon Çalışmaları.....                                        | 83  |
| 4.3.1. | Monomer-Hedef Molekül Oranı Etkisi .....                            | 84  |
| 4.3.2. | Toplam Monomer Oranı Etkisi .....                                   | 85  |
| 4.3.3. | pH Etkisi .....                                                     | 86  |
| 4.3.4. | Adsorpsiyon Süresi Etkisi.....                                      | 87  |
| 4.3.5. | Fenol Derişiminin Etkisi .....                                      | 88  |
| 4.3.6. | Sıcaklık Etkisi .....                                               | 90  |
| 4.3.7. | İyonik Şiddet Etkisi .....                                          | 91  |
| 4.3.8. | Adsorbent Miktarının Etkisi .....                                   | 92  |
| 4.4.   | Adsorpsiyon İzotermi.....                                           | 92  |
| 4.5.   | Adsorpsiyon Kinetik Model Çalışmaları .....                         | 98  |
| 4.6.   | Termodinamik Çalışmalar .....                                       | 102 |
| 4.7.   | Seçicilik Çalışmaları.....                                          | 103 |
| 4.8.   | Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....                       | 105 |
| 4.9.   | Atık Su Örneği İle Çalışma .....                                    | 106 |
| 4.10.  | Literatür ile Karşılaştırma .....                                   | 107 |
| 5.     | SONUÇLAR.....                                                       | 111 |
|        | KAYNAKLAR .....                                                     | 115 |
|        | ÖZGEÇMİŞ.....                                                       | 124 |

## ÇİZELGELER

|                                                                                                                  | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 2.1. Fenol ve 2-3-4 klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri.....                                       | 18           |
| Çizelge 2.2. Fenolün temel fiziksel özellikleri .....                                                            | 19           |
| Çizelge 2.3. Bazı fenol ve türevlerinin kullanım alanları .....                                                  | 21           |
| Çizelge 2.4. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol konsantrasyonları .....                                  | 22           |
| Çizelge 2.5. Atıksu Arıtma Tesislerinde Öngörülen Deşarj Sınır Değerleri .....                                   | 25           |
| Çizelge 2.6. Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Değerleri.....                                    | 25           |
| Çizelge 2.7. Bazı Endüstri Kuruluşlarında Alıcı Ortama Fenol Deşarj Sınır Değerleri .....                        | 25           |
| Çizelge 2.8. MIP sentezinde sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerler.....                                      | 41           |
| Çizelge 2.9 MIP Sentezinde Sık Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar .....                                              | 43           |
| Çizelge 2.10. MIP sentezinde sıklıkla kullanılan bazı başlatıcılar.....                                          | 46           |
| Çizelge 2.11 Nanoselüloz malzemelerin sınıflandırılması .....                                                    | 50           |
| Çizelge 3.1. MIP hazırlamada kullanılan MAPA ve Fenol oranları .....                                             | 64           |
| Çizelge 4.1: BC ve BC-NIP nanofiberlerin elemental analiz sonuçları .....                                        | 77           |
| Çizelge 4.2: MAPA monomerinin BC nanofiber yapısına katılma yüzdesi .....                                        | 77           |
| Çizelge 4.3 BC, BC-NIP ve BC-MIP nanofiberlerin temas açısı ölçümleri.....                                       | 77           |
| Çizelge 4.4. MIP ve NIP nanofiber membranların fiziksel özellikleri .....                                        | 83           |
| Çizelge 4.5. Fenol adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon değerleri ve korelasyon katsayıları..... | 97           |
| Çizelge 4.6. BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler için birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri.....                  | 102          |
| Çizelge 4.7. MIP nanofiberlerin termodinamik parametreleri.....                                                  | 103          |
| Çizelge 4.8 Fenol, Hidrokinon ve Katekol moleküllerin K, K <sub>d</sub> ve K' değerleri.....                     | 104          |
| Çizelge 4.9 Fenol uzaklaştırılması için kullanılan MIP sorbentlerin karşılaştırılması .....                      | 107          |

## ŞEKİLLER

### Sayfa

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Fenolün moleküler yapısı .....                                                                                                                          | 18 |
| Şekil 2.2 Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması .....                                                                                                   | 31 |
| Şekil 2.3 Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki moleküler baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması .....                                           | 34 |
| Şekil 2.4. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi.....                                                                                                  | 36 |
| Şekil 2.5. Yüzey baskılamanın şematik gösterimi .....                                                                                                             | 39 |
| Şekil 2.6 Selüloz Polimerinin Moleküler Yapısı .....                                                                                                              | 49 |
| Şekil 2.7. <i>Acetobacter xylinum</i> 'un SEM görüntüsü.....                                                                                                      | 51 |
| Şekil 2.8. <i>Acetobacter xylinum</i> tarafından sentezlenen selülozun biyokimyasal yolu .....                                                                    | 52 |
| Şekil 2.9. Çalışmamızda durgun kültür ortamında üretilmiş <i>Acetobacter xylinum</i> kökenli bakteriyel selüloz .....                                             | 54 |
| Şekil 2.10. Çalkalamalı ortamda üretilmiş bakteriyel selüloz.....                                                                                                 | 54 |
| Şekil 2.11. Dönen disk reaktörde üretilmiş bakteriyel selüloz.....                                                                                                | 55 |
| Şekil.2.12 Nanoboyutta bazı örnekler .....                                                                                                                        | 58 |
| Şekil 2.13 Nanomalzemelerin arıtım ve saflaştırmada kullanım alanları .....                                                                                       | 60 |
| Şekil 3.1 MAPA monomerinin oluşum reaksiyonu.....                                                                                                                 | 63 |
| Şekil 3.2 Kalibrasyon Doğrusu .....                                                                                                                               | 67 |
| Şekil 4.1 <i>Acetobacter xylinum</i> kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC <sub>1</sub> 'in görünümü .....                                              | 70 |
| Şekil 4.2 <i>Acetobacter xylinum</i> kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC <sub>2</sub> 'nin görünümü .....                                             | 70 |
| Şekil 4.3 <i>Acetobacter xylinum</i> kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC <sub>3</sub> 'ün görünümü .....                                              | 71 |
| Şekil 4.4. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmış BC <sub>1</sub> ,BC <sub>2</sub> , ve BC <sub>3</sub> hazırlanmış nanofiber membran örnekleri..... | 71 |
| Şekil 4.5 MAPA ve farklı mol oranlarda MAPA-fenol komplekslerinin spektrofotometrik optik yoğunluk değerleri .....                                                | 72 |
| Şekil 4.6 MAPA monomerindeki fenilalanin ile fenol arasındaki olası etkileşimler                                                                                  | 73 |
| Şekil 4.7 MAPA ile modifiye edilmiş farklı haftalarda üretilmiş BC-NIP'lerin yüzde şişme oranları.....                                                            | 74 |
| Şekil 4.8. Üç haftalık BC ve BC-NIP ve BC-MIP'in yüzde şişme oranları.....                                                                                        | 74 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.9 MAPA monomerinin FTIR-ATR spektrumu.....                                                       | 75  |
| Şekil 4.10 BC ve 1, 2, 3 haftalık BC-MIP nanofiber membranların FTIR-ATR spektrumu .....                 | 76  |
| Şekil 4.11 BC nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü.....                                               | 78  |
| Şekil 4.12 BC-NIP nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü. ....                                          | 78  |
| Şekil 4.13 BC-MIP nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü. ....                                          | 78  |
| Şekil 4.14 1 haftalık BC SEM görüntüleri .....                                                           | 80  |
| Şekil 4.15 2 haftalık BC SEM görüntüleri .....                                                           | 80  |
| Şekil 4.16 3 haftalık BC SEM görüntüleri .....                                                           | 80  |
| Şekil 4.17 3 haftalık BC-MIP SEM görüntüleri.....                                                        | 81  |
| Şekil 4.18 3 haftalık BC-MIP SEM görüntüleri.....                                                        | 81  |
| Şekil 4.19 3 haftalık BC-NIP SEM görüntüleri .....                                                       | 82  |
| Şekil 4.20 3 haftalık BC-NIP SEM görüntüleri .....                                                       | 82  |
| Şekil 4.21 BC-MIP nanofiberlerin farklı monomer/hedef molekül oranlarında adsorpsiyon kapasiteleri.....  | 85  |
| Şekil 4.22 BC-MIP nanofiberlerin farklı kütlece toplam monomer oranlarında adsorpsiyon kapasiteleri..... | 86  |
| Şekil 4.23 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi ....                       | 87  |
| Şekil 4.24 BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların fenol adsorpsiyonuna sürenin etkisi .....             | 88  |
| Şekil 4.25 Nanofiber membranların fenol adsorpsiyonuna fenol derişiminin etkisi                          | 89  |
| Şekil 4.26 MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....                               | 90  |
| Şekil 4.27 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna NaCl konsantrasyonu etkisi .....                   | 91  |
| Şekil 4.28 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi .....                  | 92  |
| Şekil 4.29 BC-MIP nanofiberler için Langmuir İzotermi .....                                              | 94  |
| Şekil 4.30 BC-NIP nanofiberler için Langmuir İzotermi .....                                              | 94  |
| Şekil 4.31 BC-MIP nanofiberler için Freundlich İzotermi .....                                            | 96  |
| Şekil 4.32 BC-NIP nanofiberler için Freundlich İzotermi.....                                             | 96  |
| Şekil 4.33 BC-MIP nanofiberler için yalancı birinci derece grafiğı .....                                 | 99  |
| Şekil 4.34 BC-NIP nanofiberler için yalancı birinci derece grafiğı.....                                  | 99  |
| Şekil 4.35 BC-MIP nanofiberler için yalancı ikinci derece grafiğı.....                                   | 101 |
| Şekil 4.36 BC-NIP nanofiberler için yalancı ikinci derece grafiğı .....                                  | 101 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.37 Fenol baskılanmış ve baskılanmamış nanofiberlerin seçicilik çalışmaları .....                    | 105 |
| Şekil 4.38 BC-MIP nanofiberlerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ..... | 106 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                 |                                                     |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| AIBN            | 2,2'-azobis(izobütironitril)                        |
| Q               | Adsorpsiyon kapasitesi                              |
| atm             | Atmosfer                                            |
| K <sub>d</sub>  | Dağılım katsayısı                                   |
| MIP             | Moleküler Baskılanmış Polimer                       |
| BC              | Bakteriyel selüloz nanofiberler                     |
| MAPA            | N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin                 |
| BC-NIP          | Fenol baskılanmamış bakteriyel selüloz nanofiberler |
| BC-MIP          | Fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiberler   |
| UV-Vis          | Ultraviyole görünür spektroskopi                    |
| SEM             | Taramalı elektron mikroskobu                        |
| TS              | Türk Standartları                                   |
| TSE             | Türk Standartları Enstitüsü                         |
| US EPA          | Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı     |
| WHO             | Dünya Sağlık Örgütü                                 |
| IARC            | Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı                |
| Q               | Adsorpsiyon kapasitesi                              |
| atm             | Atmosfer                                            |
| cm              | Santimetre                                          |
| cm <sup>2</sup> | Santimetrekare                                      |
| °C              | Santigrat Derece                                    |
| g               | Gram                                                |
| M               | Molar                                               |
| mg              | Miligram                                            |

## 1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan nüfus, gelişen ve büyüyen endüstri ve hızlı teknolojik gelişmeler, çevre kirliliği artışına ve insan sağlığına önemli tehdit oluşturmaktadır. Su kirliliği çevre kirliliğine ve insan sağlığına tehdit oluşturan kirliliklerin başında yer almaktadır. Farklı endüstriyel faaliyetler neticesinde çevreye salınan karmaşık yapıları kimyasallar, havaya, suya, toprağa karışarak canlı sağlığını önemli derecede tehlikeye düşürmektedir.

Hızlı Teknolojik gelişmeler, sanayileşme, düzensiz şehirleşme, aşırı nüfus artışı ve bilinçsiz tüketimin artması önemli çevre problemlerini ortaya çıkarmıştır. Hızlı sanayileşme ile beraber atık miktarı hızla artmakta ve ortaya çıkan atıkların giderimi için yeterli arıtım tesislerinin bulunmaması sebebi ile çevre kirliliği dünya ile birlikte ülkemizde de önemli sorunlardan biri haline gelmiştir [1].

Sanayi ve endüstri kuruluşları ile konutların kullanımı sonucu ortaya çıkan sular, sağlığa zararlı, biyolojik ve kimyasal maddeler içerdikleri için “atıksu” olarak tanımlanmaktadır. Petrokimya ve rafineri tesisleri, boya ve tekstil sanayii, plastik sanayii, kömür fırınları gibi endüstrilerden kaynaklanan atık su kirliliğinin önlenmesi ve arıtımı için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu endüstrilerin atıksularında, organik maddeler, özellikle fenol ve türevleri bolca yer almaktadır.

Fenol ve fenol bileşikler halk sağlığı, çevre kirliliği ve su kirliliği yaratan önemli bir atık türüdür. Fenol ve bileşikler demir-çelik endüstrisi, petrol ve petrokimya sanayii ve tesisleri, kömür işleme tesisleri, fenol üretimi, pestisitler, boyalar, çözücüler, ilaçlar, ahşap endüstrisinde kullanılan kimyasallar, kâğıt endüstrisi ve birçok kimyasal üretim endüstrisinin en önemli hammaddelerinden birisidir [2]. Toksik özelliğe sahip bu organik maddeler dikkatli arıtım gerektiren kirlleticiler arasındadır. Bu nedenle endüstriyel atıksulardan zararlı fenol ve türevlerinin giderimi çözülmesi gereken önemli bir problemdir [3].

Son on yılda birçok araştırma ilaçlar ve kişisel bakım ve temizlik ürünlerinden kaynaklı endokrin bozucu bileşiklerin, yüzey suları, içme suları ve atıksularında iz seviyede bulunduğunu raporlamaktadır. Bu çeşit kirleticilerin çevre ve insan sağlığına etkileri üzerine ilgi artmakta, su ve atıksudan arıtımı öncelikli hale gelmektedir. Geleneksel arıtım prosesleri bu çeşit bileşiklerin arıtımında sınırlı ve yetersiz kalmaktadır. Bu alanda daha verimli ve elverişli yeni teknolojilere ihtiyaç

duyulmaktadır. Fenol ve bazı bileşikleri Avrupa Birliği yasal düzenlemeleri ve Amerika Çevre Ajansı(EPA) düzenlemelerinde endokrin bozucu kirleticiler sınıfında yer almaktadır [4].

Fenoller 0,001 mg/L düşük konsantrasyonda içme suyunda önemli koku ve tat sorunları oluşturmakta ve organizmalara zarar vermektedir. Fenolün 1 ppb'den yüksek konsantrasyonları sudaki organizmaları olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple atıksularda bu limitlerin altında fenol bulunup bulunmadığının kontrolü yapılmalıdır. Fenoller yüksek toksik etkisi, yüksek oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik parçalanma özelliklerinden dolayı Amerika Çevre Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birincil kirletici olarak belirlenmiştir. Amerika Çevre Ajansı (EPA) düzenlemelerinde yüzey sularının 0,001 mg/l'den az fenol içermesi gerektiği belirtmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standartlarına göre izin verilen fenol limit değeri fenol türevlerine göre değişmekle beraber sıklıkla kullanılan 2,4,6-Triklorofenol için limit değer 0,002 mg/L'dir. Bir başka fenol bileşiği olan Pentaklorofenol için 0.009 mg/l limit değer olarak belirlenmiştir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) 2,4,6-triklorofenol ve Pentaklorofenol'ü Grup 2B (insanlara muhtemel karsojenik) olarak sınıflandırmıştır [5-8].

Yapılan çalışmalarda fenol içeren atıksuların insanlar tarafından kullanılması halinde kılcal damarların hasar görmesine yol açarak, ölüme neden olabileceği belirtilmiştir [9].

Fenollü bileşiklerin birçoğunun canlılara toksik etkisi nedeni ile tehlikeli kirleticiler arasında sınıflandırılmaktadır. Fenol ve türevlerinin alıcı su ortamlarına deşarj edilmeden önce arıtımı önem arz etmektedir. Çevre kalitesi ve halk sağlığına olan zararlı etkilerinden dolayı bu tür spesifik kirleticilerin deşarjından önce fenol konsantrasyonunun kabul edilebilir sınır değerlere getirilmesi gerekmektedir. Tüm bu zararlı etkilerinden dolayı proseslerden ya da atıklardan fenollerin uzaklaştırılması önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Fenol ve bileşiklerinin atıksulardan uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan geleneksel yöntemler; aktif karbon adsorpsiyonu, biyosorpsiyon, biyolojik arıtım, iyon değiştirme, kimyasal oksidasyon ve çözücü ile ayırma gibi arıtım yöntemleridir [10].

Moleküler baskılanmış polimerler iz seviyede kirleticilerin arıtımında birçok avantaj sunmaktadır. Bu tekniğin en büyük avantajı bir veya birden fazla hedef bileşiğin

aynı anda spesifik olarak giderilmesine yönelik tasarlanabilmesidir. Bu özellik fenol adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbon vb. spesifik olmayan diğer teknolojilere karşı önemli bir avantajdır. MIP ile büyük miktarlarda iz seviyede olmayan kirletici elementlerin arıtımında da kullanılması mümkündür [4].

MIP ile arıtım diğer geleneksel arıtım yöntemlerine göre de oldukça ekonomiktir. Yapılan bir çalışmada 1 gr ağırlığında 1,2 Amerikan doları maliyetli MIP ile 3810 L kontamine atıksuyun giderildiği, çok sık kullanılan aktif karbonun 1 gr miktarının maliyeti 0,9 Amerikan doları iken 190 L kontamine atıksuyun arıtılabildiği görülmüştür. Aynı maliyetle aktif karbona göre MIP kullanarak yapılan arıtım 3556 L fazla atıksuyun arıtımını gerçekleştirebilmektedir [11].

Tez çalışmalarında fenol'ün yüksek seçicilik ve yüksek kapasite ile saflaştırılması amacıyla Fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiber membranlar hazırlanmış ve hazırlanan moleküler baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiber membranlarla sulu çözeltiden yüksek seçicilikte fenol giderimi tasarlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Fenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

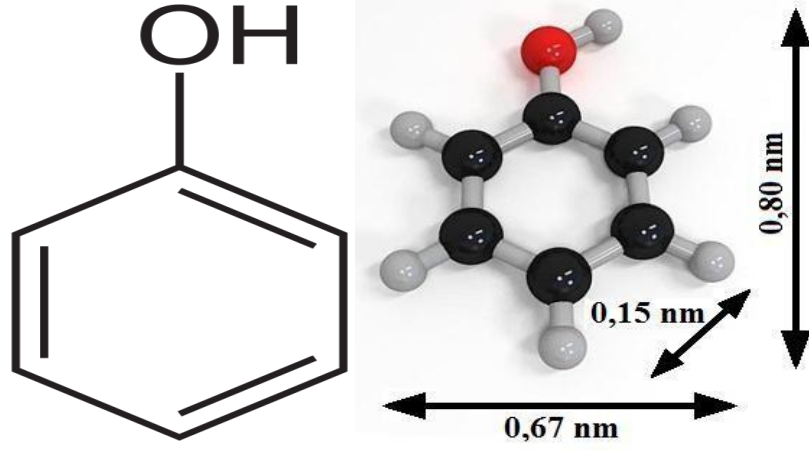
Fenoller direk benzen ya da benzenoid halkaya bağlı bir hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bu grubun en basit bileşeni  $C_6H_5OH$  formülüyle gösterilmektedir ve oldukça önemli ve sık kullanılan bir endüstriyel kimyasal olan fenoldür. Fenoller, birbirlerinin reaktivitesini etkileyen aromatik halka ve hidroksil gruptan oluşan fonksiyonel bileşiklerdir. Bu karşılıklı etkileşim fenollerin bazı yararlı ve farklı özelliğinin oluşmasına sebep olmaktadır [12].

Hidroksil grubunun doğrudan benzen halkasına bağlandığı  $ArOH$  genel formülü ile belirtilen bileşiklere fenol denir. Formülde  $Ar$  fenili ifade etmektedir. Fenol aromatik alkollü bir bileşik olup, monohidroksibenzen grubunun en basit üyesidir. Bu nedenle fenol, hidroksibenzenin özel ismidir. Ayrıca hidroksibenzenden türemiş bileşik sınıflarının da genel ismidir [13, 14].

Fenol,  $C-O-H$  arasında  $109^\circ$  açı içeren düzlemsel yapıdadır. Genel olarak  $sp^3$  hibritleşmiş karbon bağları  $sp^2$  hibritleşmiş karbon bağlarından uzundur ve bu durum fenolde de bu şekildedir. Rezonans yapısında fenoldeki karbon-oksijen bağının kısalığı kısmi çift bağ özelliğinin sebebi olarak yorumlanmıştır. Oksijen üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti aromatik halkayla birleşir ve bu, kısmi çift bağın oluşumuna sebep olur. Rezonans yapısından da görüleceği üzere fenollerin birçok özelliği polarizasyonu ifade etmektedir. Fenollerdeki hidroksil protonu alkollerden daha asidik, hidroksil oksijeni ise alkolden daha az baziktir. Fenoldeki aromatik halkaya gerçekleştirilen elektrofil saldırılar, benzendekinden daha hızlıdır. Bu durum özellikle hidroksil grubunun para- ve orto- pozisyonunda halkanın elektronca daha zengin olduğunu göstermektedir [12]. Şekil 2.1’de fenolün iki boyutlu kimyasal yapısı ve şekil 2.2.’de fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı verilmektedir.

Fenollerin fiziksel özellikleri fenol bileşiklerinin suyla ve diğer fenol molekülleri ile hidrojen bağı oluşturmaya olanak sağlayan hidroksil grubuyla doğrudan ilgilidir. Bu sebeple fenoller yüksek kaynama ve erime noktalarına sahip ve suda çözünürlükleri yüksek bileşiklerdir. O-nitrofenol gibi bazı orto- pozisyonunda yerine geçen (substituent) içeren fenoller meta- ve para- izomerleriyle karşılaştırıldığında daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Bu durum sıvı fazdan buhar fazına geçiş

için ihtiyaç olan enerjinin kısmen karşılanmasını sağlayan hidroksil grubu ve yerine geçen arasındaki molekül içi hidrojen bağından kaynaklanmaktadır [12]. Çizelge 2.1 ve 2.2’de Fenol/ 2-3-4 klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri, verilmektedir [14].



Şekil 2.1 Fenolün moleküler yapısı [15]

Çizelge 2.1. Fenol ve 2-3-4 klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri [14]

| Adı                         | Formül                                  | Molekül yapısı | Erime noktası (°C) | Kaynama noktası (°C) | Yoğunluk     | Sudaki Çöz. (g /100 g su, 25°C) |
|-----------------------------|-----------------------------------------|----------------|--------------------|----------------------|--------------|---------------------------------|
| Fenol                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH        |                | 43.0               | 182                  | 1.058 (20°)  | 9.3                             |
| 2-klorofenol (o-klorofenol) | 1,2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH  |                | 8.0                | 176                  | 1.263 (20°C) | 2.8                             |
| 3-klorofenol (m-klorofenol) | 1,3- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH |                | 33.0               | 214                  | 1.268 (25°C) | 2.60                            |
| 4-klorofenol (p-klorofenol) | 1,4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH  |                | 43.0               | 220                  | 1.265 (40°C) | 2.70                            |

Çizelge 2.2. Fenolün temel fiziksel özellikleri [14]

| Özellikler                                                 | Değerler                                          |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Ticari adı                                                 | Karbolik asit, fenik asit, fenik alkol            |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                                   | 94.144                                            |
| Molar hacim (cm <sup>3</sup> /mol)                         | 90                                                |
| Kaynama noktası (°C)                                       | 182                                               |
| Erime noktası (°C)                                         | 43                                                |
| Otomatik tutuşma sıcaklığı (°C)                            | 715                                               |
| Parlama noktası (°C)                                       | 79                                                |
| Yanma noktası                                              | 85°C                                              |
| Sıvı yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )                        | 1.058 (20°C)                                      |
| Sulu çözelti pH'ı                                          | 6.0                                               |
| Suda moleküler dağılma gücü (cm/sec)                       | 6.0 x 10 <sup>-4</sup>                            |
| Buhar basıncı (mm Hg)                                      | 0.41 (25°C)                                       |
| Bağıl buhar yoğunluğu                                      | 3.24 (air=1)                                      |
| Doygun hava içindeki hacim yüzdesi                         | 0.046 % (25°C)                                    |
| Doygun havanın yoğunluğu                                   | 1.00104 (air=1)                                   |
| Hava su ayırma katsayısı, Kaw (25°C)                       | 2.5 x 10 <sup>-5</sup>                            |
| Log Kow                                                    | 1,46                                              |
| Koku eşik değeri                                           | 0.047 ppm - % 100 tepki<br>0.006 ppm - duyarlılık |
| Dönüşüm faktörü                                            | 1 ppm (v/v) = mg/m <sup>3</sup> x 0.260           |
| Dipol moment                                               | 1.450007                                          |
| Aşırı serbest enerji (kJ/mol)                              | 10                                                |
| Aşırı entalpi (kJ/mol) [S/D]*                              | 1/8                                               |
| Aşırı entropi (J/mol K) [S/D]*                             | -9 / -2                                           |
| Asidite sabiti, pKa (25°C'da, H <sub>2</sub> O içerisinde) | 10.02                                             |

[S/D]\* *Doygun sulu çözelti*

## 2.2 Fenol Kullanım Alanları

Fenol, ilk olarak F. Runge tarafından 1839 yılında kömür katranından ayrıştırılmıştır. Adi fenol taşkömürü katranında, başka fenolik bileşikleri ile birlikte bir miktar bulunur ve taşkömürü katranından elde edilebilir, aynı zamanda “karbolik asit” adı ile bilinir [16].

Fenol, I. Dünya Savaşı yıllarında, benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi ile ilk defa sentetik olarak elde edilmiştir. İlk zamanlarda fenol sentezi için tek kaynak olarak kömür katranı kullanılmıştır. Kömür katranı içinde doğal olarak bulunan fenol, organik materyallerin doğal ayrışma prosesinde oluşmaktadır. Bunun yanında insan ve hayvansal atıklarında ve bazı gıdalarda doğal olarak ortaya çıkabilmektedir ayrıca protein metabolizmasından endojen olarak üretilmektedir [5].

Aromatik yarı uçucu bir hidrokarbon olan fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesidir. Fenol 1-7000 mg/l arasındaki konsantrasyonlarda birçok endüstri (petrokimya, plastik, dezenfektan, tekstil, antioksidan sanayii, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, kok fırınları, patlayıcı ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretimi, kâğıt hamuru, kâğıt beyazlatma tesisleri, reçine, pestisid, uçak bakım ve dökümhane işletmeleri, azot çalışmaları, çözücü endüstrileri, cam elyaf fabrikaları, demir-çelik endüstrisi ve eczacılık endüstrileri) atıksularında yer almaktadır [17].

Fenolün dünyadaki yıllık üretimi 3 milyon tonun üzerindedir. Aynı zamanda fenol plastiklerin en önemli bileşenlerindendir. Fenol, Dünya’da en fazla fenolik reçine üretimi, kauçuk işleme, yalıtım ve yüksek sürtünmeye dayanıklı yapı malzemelerinin üretiminde yer almaktadır. Boya ve ilaç sanayiinde kullanılan klorofenoller, antioksidan, reçine, plastikleştiriciler ve deterjan üretiminde hammadde olarak yer alan alkil fenoller ve yüzey aktif maddelerde fenolden elde edilmektedirler [2, 18]. Bazı fenol ve türevlerinin kullanım alanları çizelge 2.3’de görülmektedir. Çizelge 2.4’de Ana atığı fenol olan sanayiiler ve bu sanayilerde oluşan atık fenol konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı fenol ve türevlerinin kullanım alanları [19]

| <b>Fenol/Türevi</b>          | <b>Kullanım Alanları</b>                                                                                                       |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fenolik reçineler            | Kâğıt sanayi, Kauçuk işleme sanayi<br>Kalıplama<br>Tabaka haline getirilmiş reçineler<br>Bağlayıcı olarak, İzolasyon malzemesi |
| Bisfenol A                   | Epoksi Reçineler, Polikarbonat reçineler<br>Fenoksi reçineler, Polisülfon reçineler<br>Korozyona dirençli poliestерler         |
| Klorofenoller                | Boya sanayi, İlaç sanayi                                                                                                       |
| Sikloheksanon                | Adipik asit Kaprolaktam Çözücü olarak                                                                                          |
| Alkil fenoller               | Fenolik reçineler, Anti oksidanlar,<br>Plastikleştiriciler                                                                     |
| Oktil fenoller               | Yüzey aktif maddeler, Plastikleştiriciler<br>Antioksidanlar                                                                    |
| Dallanmış Nonil fenol        | Yüzey aktif maddeler, Yağlama yağı katkıları<br>Fenolik reçineler                                                              |
| Sodyum fenat                 | Pikrik asit, Salisilik asit<br>Aspirin, Boya, İlaç                                                                             |
| Anisol                       | İnsektisit, Parfüm, Çözücü<br>Boya, İlaç Patlayıcılar                                                                          |
| 2,4-Diklorofenoksiasetikasit | Esterler, Amin tuzları, Herbisitler                                                                                            |
| Dallanmış Dodesil Fenol      | Yağlama yağı katkıları<br>Yüzey aktif maddeler                                                                                 |

Çizelge 2.4. Endüstriyel atıksulardan kaynaklanan fenol konsantrasyonları [19]

| Endüstriyel kaynaklar                                   | Fenol konsantrasyonu (mg/L) |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Petrol Rafinerileri                                     | 40-185                      |
| Petrokimya Tesisleri                                    | 200-1220                    |
| Plastik Fabrikaları                                     | 600-2000                    |
| Tekstil Endüstrisi                                      | 100-150                     |
| Deri Endüstrisi                                         | 4.4-5.5                     |
| Kömür Ocakları (fenolsüzleştirme olmaksızın)            | 600-3900                    |
| Kömür Dönüşümü Tesisleri                                | 1700-7000                   |
| Kömür Katranı                                           | 300                         |
| Kömür (fenol arıtımı olmaksızın)<br>(fenol arıtımı ile) | 28-12.000<br>4.5-150        |
| Demir Endüstrisi                                        | 5.6-9.1                     |
| Kauçuk Endüstrisi                                       | 3-10                        |
| Selüloz ve Kağıt Endüstrisi                             | 22                          |
| Ahşap Koruma Endüstrisi                                 | 50-953                      |
| Fenolik Reçine İmalatı                                  | 1600                        |
| Cam Elyaf İmalatı                                       | 40-2564                     |
| Mineral Yağ Endüstrisi                                  | 50-600                      |
| Benzen Saflaştırma                                      | 210                         |
| Azot                                                    | 250                         |
| Boya imalatı                                            | 1.1                         |

### 2.3. Fenol Toksisitesi

İşyerlerinde üretim süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle doğrudan teması ya da havaya karışması sonucunda inhalasyon yolu ile ya da bazı tıbbi ürünlerin (pastil ve merhem gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenol maruziyeti yaşamaktadırlar. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahiptir Ağız ya da deri yoluyla fenole maruz kalındığında deriye, gözlere ve mukozaya büyük oranda zarar verdiği bilinmektedir. Bu zararlı etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden daha süreler) maruziyet etkisi olarak bilinmektedir. Kronik maruziyet (365 günden daha fazla süre) sonrasında oluşan etkiler ise ileri derecede kilo kaybı, iştahsızlık, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşması, sindirim sisteminde tahriş, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğer ve böbrekte hasar ve sinir sistemi negatif etkilere maruz kalabilmektedir [6, 20].

Absorbe edilen fenolün kandan süzülmesi sırasında böbreklere verdiği zarar bazı durumlarda ölümcül etkiler oluşturabilir. Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın kahverengi, yeşil ve çoğunlukla siyah renkli olmasıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda da ağız yoluyla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında gelişme bozukluğu, büyüme geriliği ve kilo kayıpları bulguları tespit edilmiştir [21].

Amerika İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH) ile Avrupa Mesleki Sağlık ve Güvenlik Ajansı (OSHA) fenol'ün işyerlerinde TWA (8 saatlik belirlenen referans zaman için hesaplanan veya ölçülen zaman ağırlıklı ortalama) maruziyet değerini 5 ppm (19 mg/m<sup>3</sup>) olarak belirlemiştir. Deri yolu ile maruziyet sınır değeri 15 dakika için 15.6 ppm (60 mg/m<sup>3</sup>) belirlenmiştir [22].

Fenol ve ilgili bileşikler alıcı ortamda oksijen azalmasına sebep olarak sucul yaşam ve insan üzerinde toksik etki yarattığı için fenol ve onun birçok türevi tehlikeli kirletici olarak belirtilmektedir.

Ayrıca, içme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda, kötü koku ve tada sahip kanserojen klorofenoller oluşur. Klorofenoller düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösterirler ve yüksek derecede çevre kirliliği oluştururlar. Bu sebeple suların deşarjından önce bu tür atıksuların arıtılması zorunludur [23].

Fenoller yüksek toksik etkisi, yüksek seviyede oksijen ihtiyacı ile düşük biyolojik parçalanma özelliği sebebi ile Amerika Çevre Ajansı (EPA) ve Avrupa Birliği yasal düzenlemelerinde birincil kirletici sınıfında tanımlanmıştır. Amerika Çevre Ajansı (EPA) düzenlemelerinde yüzey sularının 0,001 mg/l'den az fenol içermesi gerektiği belirtilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standartlarına göre izin verilen fenol limit değeri fenol türevlerine göre değişmekle beraber sıklıkla kullanılan 2,4,6-Triklorofenol için limit değeri 0,002 mg/L'dir. Bir başka fenol bileşiği olan Pentaklorofenol 0.009 mg/l limit değeri olarak belirlenmiştir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) fenol ve türevlerini Grup 2B (insanlara muhtemel karsinogenik) olarak sınıflandırmıştır. Fenoller 0,001 mg/L düşük konsantrasyonda içme suyunda önemli koku ve tat sorunları oluşturmakta ve organizmalara zarar vermektedir [5-8].

Yaklaşık 2 mg/L'lik fenol konsantrasyonları canlı sağlığına yönelik zararlı etkilerinden dolayı deniz faunası üzerinde zararlı etki gösterdiği bilinmektedir. 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 4 gün içinde su canlılarının yaşamının ölümüyle sonuçlanmaktadır. Balıklar için öldürücü konsantrasyon değerleri, sıcaklık, suda kalma süresi, canlı türü, mineral ve suda çözünmüş oksijen değeri ile geniş bir aralıkta değişmektedir. Toksik fenollerin özellikle bir büyük grubu, klorlu fenoller ve bütün yaşam formlarına toksik özellik gösteren klorofenol bileşikleridir. Klorofenollerin toksisitesi klorlama derecesi ile artmaktadır. Örneğin, pentaklorofenol konsantrasyonu vücut dokusunda 100 mg/kg'a ulaştığı zaman insan, hayvan ve balıklarda ölümcüldür. Klorofenoller kimyasal potansiyellerindeki artışla gıda zinciri yoluyla da birikebilmektedir[24, 25]. Çizelge 2.5, 2.6 ve 2.7'de T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (Resmi Gazete Tarih: 31.12.2004 Sayı: 25687)'nde belirlenen bazı standartlar verilmiştir. Bu yönetmeliğe göre piknik eğlence amacı ile kullanılan deniz ve kıyı sularının taşınması gereken şartlar ve sınır değerler temel alındığında fenol miktarı 0.005 mg/L'nin altında olmalıdır. Deniz suyunun kalite kriterlerine bakıldığında ise fenol miktarı 0,001 mg/L seviyelerinde olmalıdır.

Fenol mikroorganizmalar için de zehirleyici etkiye sahiptir. Fakat fenole dirençli bakteriler tarafından bakteriyel zincir içerisinde biyolojik parçalanmaya uğratılabilirler. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise, daha fazladır [2].

Çizelge 2.5. Atıksu Arıtma Tesislerinde Öngörülen Deşarj Sınır Değerleri

| Madde           | Kanalizasyon Sistemleri<br>Tam Arıtımı Yapılan<br>Atıksu Arıtım Tesisleri | Kanalizasyon Sistemleri<br>Derin Deniz Deşarjı Yapılan<br>Atıksu Arıtım Tesisleri |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Fenol<br>(mg/l) | 20                                                                        | 10                                                                                |

Çizelge 2.6. Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Değerleri

|                                    | Su Kalite Sınıfları |      |     |       |
|------------------------------------|---------------------|------|-----|-------|
| Su Kalite Parametreleri            | I                   | II   | III | IV    |
| Fenolik maddeler (uçucu)<br>(mg/L) | 0.002               | 0.01 | 0.1 | > 0.1 |

Çizelge 2.7. Bazı Endüstri Kuruluşlarında Alıcı Ortama Fenol Deşarj Sınır Değerleri

| Endüstri Tipi                          | Alıcı Ortama Deşarj Limiti<br>(mg/l) |                                 |
|----------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
|                                        | Kompozit<br>Numune<br>(2 Saat)       | Kompozit<br>Numune<br>(24 Saat) |
| Kömür Hazırlama, Enerji İmal Tesisleri | 1                                    | 0,5                             |
| Tekstil Endüstrisi                     | 1                                    | 0,5                             |
| Kimya Endüstrisi                       | 2                                    | 1                               |
| Petrol Endüstrisi                      | 2                                    | 1                               |

## **2.4. Fenol ve Türevlerinin Gideriminde Kullanılan Arıtım Yöntemleri**

### **2.4.1. Adsorpsiyon**

Fizikokimyasal arıtım prosesleri, yüksek konsantrasyondaki fenollü bileşikler arıtım başarısı sınırlıdır. Bu nedenle fenollü atıksu arıtımında en yaygın kullanılan metotlardan birisi aktif karbon yüzeyine adsorpsiyondur.

Toz ya da granül halindeki aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olmasından dolayı sudaki kirleticileri uzaklaştırabilmektedir. Fenol gibi organik moleküllerin adsorpsiyonunda da önemli bir kapasitesi bulunmaktadır. Fakat kullanılmış karbonun kimyasal ve termal rejenerasyonu ile oluşturulduğu için çok pahalı bir yöntemdir. Aktif karbonun yüksek maliyetinden dolayı daha ekonomik, pratik ve verimli adsorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır [23]. Aktif silika, uçucu kül, bentonit, toprak, pirinç kabuğu vb. malzemeler organik kirleticilerin adsorpsiyonu için büyük ölçüde kullanılmaktadır [3, 17].

Son yıllarda, çeşitli tipteki mikroorganizmaların ağır metal adsorpsiyonunda başarı ile kullanılmaktadır. Bu tür adsorpsiyon işlemine "biyosorpsiyon", bu kapsamda kullanılan adsorbentlere de "biyosorbent" olarak tarif edilmektedir [2].

### **2.4.2. Elektrokimyasal Arıtım**

Elektrokimya endüstriyel atıksu arıtımına yeni ve farklı yaklaşımlar getirmektedir. Elektrokimyasal arıtım, kirletici konsantrasyonu düşük, çok toksik atıklar için cazip bir arıtım metodu olarak gözükmektedir. Elektrokimyasal arıtmada kullanılan ana reaktif elektrondur ve herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden reaksiyon elektrotlar ile işletilmektedir. Elektrokimyasal arıtım tekniği çoğunlukla kullanılan anodun tipine bağlı olsa da, atıksuyun özelliklerine ve işlem şartlarına da bağlıdır ve son yıllarda pilot ölçekli fabrikalarda denemeleri sürmektedir [1].

### **2.4.3. Kimyasal Oksidasyon**

Kimyasal oksidasyon, bir bileşik yapısında veya serbest olarak bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyişle değerliğinin arttırılması ile sağlanır. Bazı kimyasal arıtım yöntemleri ile (ozon veya hidrojen peroksit ile işlem, ultraviyole ışın,) sudaki klorlu hidrokarbonlar parçalanabilmektedir. Fakat bu süreçlerin yüksek işletme giderlerine rağmen oluşan düşük arıtım verimleri kullanım alanlarını sınırlı tutmaktadır [17].

#### **2.4.3.1. Ozon İle Fenol Oksidasyonu**

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz fazında bulunan ozon, oksijenin bir allotropudur. Ozon ve klor ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyonun fenol içeren bazı toksik organik bileşikler için etkili ve verimli olduğu bilinmektedir. Ozonun oksidasyon kapasitesi yüksektir. Büyük molekülü organik maddeleri, küçük moleküllere ayırabilmektedir.

Fenolün diğer kimyasal oksidanlarla yapılan giderimine göre ozonlama ile yapılan giderim oldukça avantajlı gözükmeyle beraber, ozonun yalnız başına kullanılmasının da bazı sakıncaları vardır. Mesela ozon tek başına çoğu refraktör maddeyi parçalayamamakta ve kararlı hale dönüştürememektedir. Ozon tek başına kullanıldığı zaman fenolle reaksiyonu daha hızlı gerçekleşmesine rağmen reaksiyon tam olarak yürümektedir. Bu durumda farklı modifikasyonlarla (biyolojik arıtmıla birlikte veya UV ışınları ile) farklı arıtım gereksinimleri karşılanabilir [26].

#### **2.4.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri**

Günümüzde atıksularda yer alan kalıcı ve toksik organik maddelerin birikmesi ve birikim sonucu oluşturduğu çevre kirliliği önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu tip atıksuların gideriminde, kirletici maddelerin biyolojik olarak parçalanamaması sebebi ile geleneksel biyolojik arıtma yöntemleri arıtmada başarısız olmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu vb.) etkin arıtım sağlamlarına rağmen, kirleticilerin bir ortamdan başka ortama taşınması bu yöntemlerin dezavantajıdır. İleri oksidasyon prosesleri İOP, bu tip kirleticilerin gideriminde oldukça etkili metodlar olarak son yıllarda değer kazanmıştır. İOP etkili hidroksil radikallerinin oluşmasına dayanan bir metottur. Zararlı ve kalıcı özelliğe sahip organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilen bir yöntemdir. Hidroksil radikalleri neredeyse hiçbir organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek, uygun reaksiyon şartlarında organik kirleticinin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır [18].

#### 2.4.5. Biyolojik Arıtım

Birçok atık türünün arıtılmasında en sık kullanılan metodlardan birisi de biyolojik arıttır. Doğada kendiliğinden var olan bu arıtım yöntemi, çok miktarda atığın hızlı ve kontrollü olarak arıtılmasını olanak sağlamaktadır. Biyolojik arıtım aerobik ve anaerobik arıtım olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Biyolojik arıtım proseslerinde aktif çamur, stabilizasyon havuzları, lagünler ve oksidasyon hendekleri, damlatmalı filtreler gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır.

Aerobik ve anaerobik havalandırılmalı stabilizasyon tankı, fakültatif stabilizasyon tankı, havalandırılmalı lagün sistemleri, akışkan yataklı biyoreaktörler, yukarı akışlı anaerobik çamur yatakları gibi farklı biyolojik arıtım prosesleri klorofenollü atıksuları arıtmak için halihazırda kullanılmaktadır. Fenollü bileşikler ve özellikle klorlu fenolik bileşikler yapı olarak herbisit ve pestisitlere benzemeleri ve biyolojik parçalanmaya olan dirençleri sebebi ile biyolojik arıtım prosesleriyle gidermek çok zordur [27].

Fakat fenol farklı biyokimyasal arıtım yöntemleri ile atıksulardan giderilebilmektedir [28]. Mesela, biyodegradasyon için koşulların uygun olmaması halinde çoğu ortamda fenol ve klorlu fenoller kalıcı özellik göstermesine rağmen, klorofenollerin toprakta ve yeraltı sularında biyolojik olarak parçalanması için biyolojik yöntemlerden faydalanılmaktadır [29].

Biyolojik arıtım canlı mikroorganizmaların aktivitesine ihtiyaç duyar. Farklı mikroorganizmalar besin olarak atık materyali kullanmaktadır ve doğal metabolik proseslerle daha basit maddelere dönüşüm sağlamaktadır.

Fenollerin yüksek konsantrasyonlardaki toksik etkisi biyolojik arıttırda karşılaşılan en büyük problemlerden birisi olmakla beraber, son yıllarda yapılan çalışmalarda yüksek aşılama hacmiyle fenolün toksik etkisi azaltılmış ve fenolün arıtım hızı artırılmıştır. İzole edilmiş *C. Tropicalis* 'in saf kültürleri ile yapılan bir çalışmada 66 saatlik bir sürede tuzlu ortamda 2000 mg/l derişimdeki fenolün tamamen giderilebileceği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [30].

Fenollerin toksisitesinin giderilmesinde enzimlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Enzimler normal kimyasal katalizörlerden farklı olarak, reaksiyonları sulu çözeltilerde normal sıcaklık ve pH, düşük sıcaklık gibi koşullarda katalizleyebilen, bu şekilde ısıya duyarlı substratların bozunma ihtimalini, prosesteki enerji

gereksinimlerini ve korozyon etkilerini azaltabilen katalizörlerdir. Bunlarla birlikte enzimler istenmeyen yan ürünlerin daha az oluşmasını sağlamakta, bu sebeple materyal maliyetini düşürerek ürün ayrıştırma işlemlerinin daha kolay yapılmasına katkı oluşturmaktadırlar. Enzimlerin mikroorganizma kullanımına görede bazı avantajları bulunmaktadır. Mesela mikrobiyal metabolizmanın inhibitörleri enzimleri etkilemez ve enzimler aktif mikroorganizma için ölümcül olabilecek koşullarda dahi kullanılabilirler. Klorlu fenollerini daha az toksik etkiye sahip metabolitlere parçalayan enzimlerin kullanılması bu bileşiklerin kontrol edilmesinde etkili bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Ancak enzimlerin hangi ürünü oluşturduğu belirlenmelidir. Çünkü istenmeyen toksik ürünlerin oluşmasına da neden olabilirler Enzimlerin avantajlı yanlarına rağmen endüstriyel uygulamaları oldukça kısıtlıdır, izolasyonları ve saflaştırılmaları zor ve pahalıdır [30].

## **2.5. Moleküler Baskılama Tekniği**

Moleküler baskılama yeni bir bilim alanı değildir ve baskılamayla ilgili çalışmalar 1930'lara dayanmaktadır. Bu tarihlerde M.V. Polyakov isimli bilim adamı silika jeller hazırlamış ve bu jelleri bir çözücü ile birlikte hazırladığında silikanın bu çözücüye tercihli olarak bağlandığını gözlemlemiştir. Polyakov 1950'lere kadar bu çalışmaları yapmasına rağmen çalışma sonuçları Doğu Avrupa'nın dışına nadir olarak çıkabilmiştir. Sonraki yıllarda silikanın kullanıldığı çalışmalar daha etkili olmuştur.

1949 yılında Linus Pauling ve Frank Dickey'in içinde bulunduğu bir grup araştırmacı, boya varlığında hazırladıkları silika jellerle ilgili deney sonuçlarını yayımlamışlardır. Dickey, boya şablonu uzaklaştırıldıktan sonra silikanın diğer boyaların varlığında aynı boyayı tekrar bağladığını tespit etmiştir. Silika baskılama çalışmaları 1950 ve 1960'lı yıllara kadar devam etmiş fakat bu alanda sınırlı sayıda yayın yapılmıştır. Bununla birlikte, 1972 yılında Guenter Wulf ve çalışma grubu moleküler baskılanmış organik polimeri başarıyla hazırladıklarını açıkladıklarında moleküler baskılama alanında önemli bir adım sayılabilecek bir değişim gerçekleşmiştir. Wulf, gliserik asitin enantiyomerlerini ayırt edebilecek kapasiteye sahip organik yapıdaki moleküler baskılanmış polimeri günümüzde kovalent etkileşimler vasıtasıyla hazırlamıştır. 1981 yılında Mosbach ve Arshady kovalent olmayan etkileşimleri kullanarak organik moleküler baskılanmış polimerleri hazırladıklarını bildirmişlerdir.

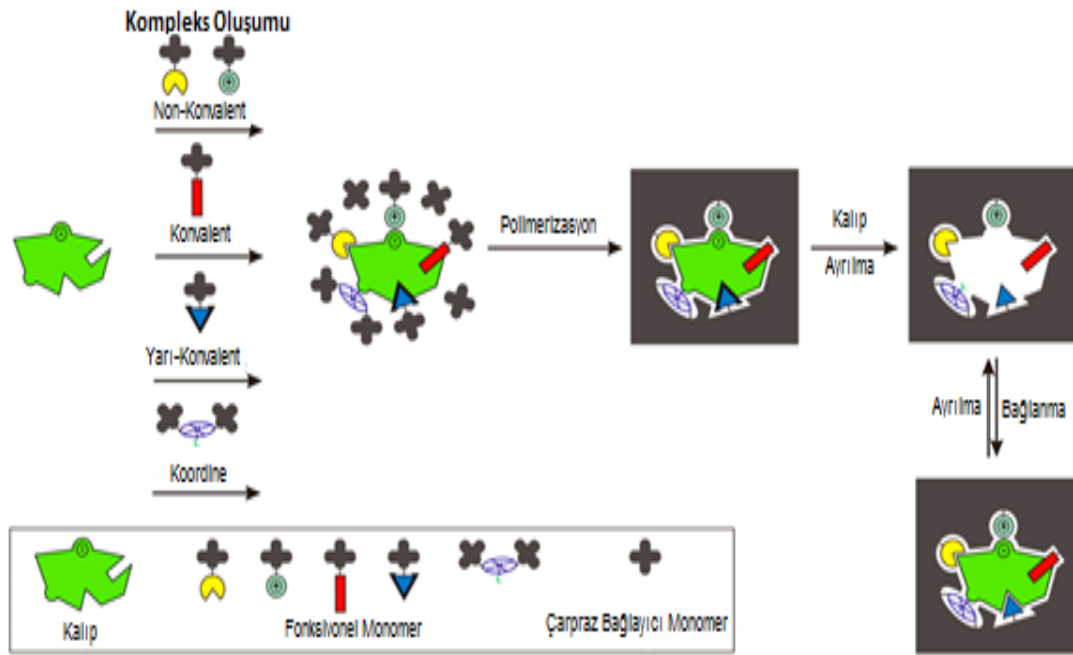
Kovalent olmayan yaklaşım, 1990'lı yıllarda moleküler baskılamada büyük bir çığır açmış ve birçok çalışma bu yöntem ile yapılmıştır. Günümüzde ise hem kovalent hem de kovalent olmayan yaklaşım tartışılmaya devam etmektedir. Ancak, her iki yaklaşımın da avantaj ve dezavantajları olduğu kabul edilmektedir. 1995' te Whitcombe ve arkadaşları her iki yöntemin avantajlarını birleştiren başka bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Bu yaklaşım, polimerizasyon basamağında kovalent etkileşime, yeniden bağlanma aşamasında ise kovalent olmayan etkileşimlere dayandırılmıştır [31].

### **2.5.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Aşamaları**

Moleküler baskılama, hedef moleküle yüksek spesifite gösteren malzemelerin üretilmesinde kullanılan ve gelişen bir teknoloji dalıdır [32].

Moleküler baskılama tekniği, sentetik polimer matriksinde hedef moleküle fonksiyonel ve yapısal olarak uygun boşlukların oluşması temeline dayanan bir tekniktir. Moleküler baskılanmış polimerler (MIP) tanımlanan hedef molekülleri yüksek seçicilik ile ayırıştırabilen malzemelerdir. Moleküler baskılama tekniği, saflaştırma ve ayırma sistemlerinde güvenilir bir teknik olarak kabul edilmektedir [31, 33-35].

Moleküler baskılama yöntemini üç adımda tanımlamak mümkündür [36]. İlk olarak hedef molekül, fonksiyonel monomerler ile ilk olarak kompleks oluşturur. Çapraz bağlayıcı monomerler aracılığı ile polimerizasyon gerçekleşir. Yıkama işlemi ile hedef molekül uzaklaştırılır. Bu işlemler sonrası polimerik yapıda hedef moleküle özgü seçici bağlanma bölgelerine sahip boşluklar oluşur. Fonksiyonel monomerler ve hedef molekül arasındaki kompleks oluşumu kovalent veya kovalent olmayan (non-kovalent) etkileşimler ile gerçekleşebilmektedir. Fonksiyonel monomerler ile hedef molekülün bağlanması non-kovalent (elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve koordinasyon bağı oluşumu gibi) etkileşim yolları ile gerçekleşebilir. Uygun çözücüler yardımı ile polimerizasyon sonrası hedef molekülün polimer yapısından uzaklaştırılması sağlanır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler yukarıda belirtilen etkileşimlerle bağlanmaktadır. Non-kovalent baskılama bir çok molekülün baskılanma işleminde diğer baskılama yöntemlerine göre daha etkili bir yaklaşımdır [35-37]. Şekil 2.2'de Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması görülmektedir.



Şekil 2.2 Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması [38]

### 2.5.1.1. Ön-Kompleks Oluşumu

Polimerleşmeye uygun ve fonksiyonel gruplar içeren monomerler, hedef moleküle kovalent yada non-kovalent etkileşimler ile bağlanmakta ve ön-kompleks oluşturmaktadır. Ön-kompleks oluşumunda, hedef molekül çevresinde fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu sonucu polimerik bir yapı oluşur. Moleküler baskılama işleminde hedef molekülün kimyasal özellikleri ve üç boyutlu yapısı önemli bir yer tutmaktadır. Bu aşamada hedef molekül ile monomer arasındaki bağlanma işlemi, elektrostatik etkileşimler, van der waals, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile gerçekleşmektedir.

### 2.5.1.2. Polimerizasyon İşlemi

Monomer-hedef molekül kompleksi, fonksiyonel monomer ve uygun bir çapraz bağlayıcının da katılımı ile polimerizasyon işlemi gerçekleşir. Farklı bir deyişle çapraz bağlayıcı ile oluşan fonksiyonel monomer-hedef molekül kompleksi polimerleştirilir. Böylelikle hedef molekülün elde edilen 3 boyutlu yapı içinde baskılama işlemi gerçekleştirilmiş olur.

### **2.5.1.3. Hedef(Kalıp) Molekülün Uzaklaştırılması**

Polimerik yapının içinde hedef molekülün yerine geçecek kavitelerin oluşması için, hedef molekülün polimer yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir. Hedef molekül uzaklaştırılması işleminde fonksiyonel monomer ile hedef molekül arasındaki etkileşimden daha güçlü bir etkileşim etkisi olan bir ajan seçilmeli ve kullanılmalıdır. Bu kaviteLER hedef molekülün yapısını, boyutunu ve fizikokimyasal özelliklerini tanıyarak, etkin ve seçici olarak hedef moleküle bağlanmaktadır. Bu işlem sonrası uygun bir yıkama ajanı ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek hedef molekülün polimer yapısından uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilir.

### **2.5.2. Moleküler Baskılama Tekniğinin Avantajları**

Moleküler baskılanmış polimerler bazı avantajları sebebi ile yoğun araştırmalara konu olmaktadır bunlar;

- a) Seçicilik ve afinitelerinin doğal reseptörlere yakın ölçüde olması,
- b) Doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması,
- c) Hazırlanma işleminin ve farklı uygulamalara uyumlarının kolay olması,
- d) Asitler, bazlar ve organik çözücülere karşı safsızlık,
- e) Düşük üretim maliyeti ve ön hazırlık kolaylığı

Bu avantajları gözönüne alındığında moleküler baskılama tekniğinin, sıklıkla kullanılan farklı özellikte tasarlanmış malzemelerin hazırlanması için gelecek vaad eden bir teknik olarak görülmektedir [39-41].

Moleküler baskılanmış polimerler ilaçların katı faz ayrıştırılmasında, proteinlerin, peptidlerin, amino asitlerin, DNA ve RNA'nın, biyomoleküllerin, metal iyonlarının, hormonların ayrılması ve saflaştırılmasında kullanım alanı bulmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerle son yıllarda çevre kirliliğine neden olan kimyasalların gideriminde de sıklıkla kullanılmaktadır [42-47].

Moleküler baskılanmış polimerler mekanik dayanımının yüksek olması, yüksek sıcaklık ve basınçta ve farklı kimyasal ortamlarında kararlı yapısı, düşük maliyeti, uzun kullanım ömrü, tekrar kullanılabilir olması gibi avantajları sıklıkla tercih edilmelerine sebep olmaktadır [36].

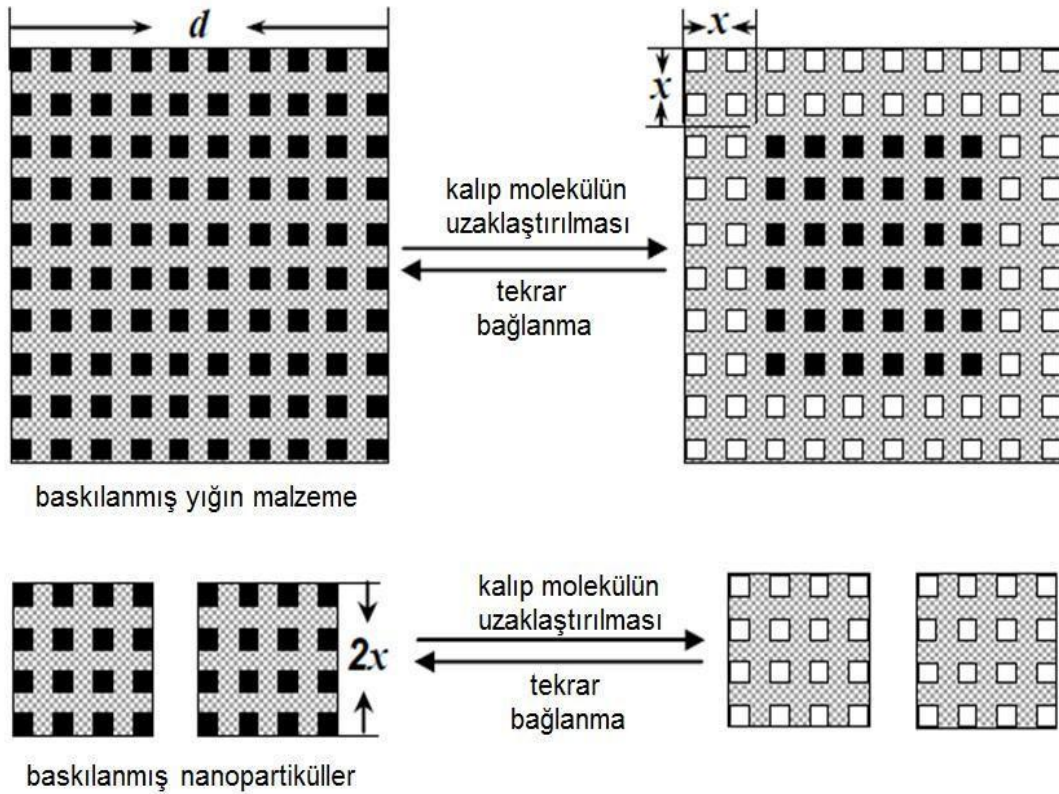
Geleneksel moleküler baskılama işlemi basit ve etkin olmasına rağmen moleküler baskılanmış polimerlerin yaygın olarak kullanımını sınırlayan bazı etkenler bulunmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerlerin birçok örneği düzensiz, yığın şeklinde ve çapraz bağlara sahiptir. Öğütme işlemi uygulanmasına rağmen bu özelliğe sahip polimer yapılarının iç kısmına bağlanma gerçekleştiğinde hedef moleküllerin ayrılması işlemi zor gerçekleşmektedir. Bu durum hedef molekülün polimere yeniden bağlanabilme etkinliğini azaltmaktadır. Bahsedilen etkenlerden dolayı, baskılama işlemi gerçekleşecek malzemelerin moleküler seviyede kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Baskılanmış polimerlerin yığın özelliği ve yüzey yapısının kontrolü, moleküler baskılama çalışmalarında en önemli hedeflerden birisidir [48].

Hedef molekülün polimer yapısından uzaklaştırılmasından sonra, hedef molekül, moleküler baskılanmış polimerler ile doğal bulundukları ortamlardan veya hedef molekülün yanı sıra farklı molekülleri de içermekte olan çözeltilerden seçici ve etkin olarak uzaklaştırabilme özelliği kazanırlar. Geleneksel baskılama işleminde bazı problemler mevcuttur. Yığın polimerizasyon metodu kullanılarak hazırlanmış polimerler, genellikle öğütülüp kullanılırlar. Bununla birlikte; hedef molekülün birim parçacık içerisinde dağılımında düzensizlik oluşabilmektedir. Aynı zamanda partikül boyutlarının büyük olması hedef molekülün yapının iç kısmında hapsolmalarına neden olabilmektedir. Bu durumlarda, baskılanmış moleküllerin polimerik yapının içinden uzaklaştırılması tamamen mümkün olmamakta, bu durum düşük seviyede adsorpsiyon kapasitesi ve hızlarına sebebiyet vermektedir. Nanoteknolojik metotlarla hazırlanmış düşük boyutlarda yüksek yüzey alanına sahip nanoyapılar moleküler baskılanma tekniğinin bu sorunlarına çözümler sunmaktadır.

Moleküler baskılanmış nanoboyutta malzemelerin hazırlanmasındaki ana hedef sadece boyut ve yüzey alanı ile ilgili değildir; bu tip malzemeler difüzyon mesafesindeki azalmadan kaynaklı olarak daha hızlı dengeye ulaşmaktadır. Ayrıca, küçülen parçacık boyutuyla birim polimer kütle başına yüksek yüzey alanına bağlı erişilebilen eşlenik boşluk sayısı da artmaktadır. Moleküler baskılanmış malzemeden hedef molekülün çıkarılması için malzeme öğütülerek uygulanmalıdır. Polimerin hazırlama basamağında, kalıp molekülün uzaklaştırılması işlemindeki zorluk, moleküler baskılanmış polimerlerin aşırı çapraz bağ yapısından kaynaklıdır.

Polimer yapısında bulunan hedef molekülün tamamen uzaklaştırılamaması sonucu, adsorpsiyon çalışmalarında yeniden bağlanma etkinliği; kromatografi çalışmalarında ayırıştırma etkinliği olumsuz etkilenmektedir [49].

Nano-yapılar ile moleküler baskılama işleminin gerçekleşmesi yukarda bahsi geçen problemlere çözüm olabilecek bir yöntemdir. Bu alanda yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Nanoboyuttaki partiküllerin baskılanmış bölgeleri, yapının yüzeyinde ya da yüzeye çok yakın kısımlardadır. Bu sebeple yapıdaki baskılanmış malzemelerin bağlanma kinetiğinin hızının ve kapasitesinin artması ve baskılanmış bölgelere erişimin daha kolay olması beklenmektedir. Yüzey baskılanmış malzemeler ve baskılanmış filmler ile kıyaslandığında; hedef moleküle karşı baskılanmış nanomalzemelerin afinitesi ve seçiciliği daha fazladır ve tanıma bölgeleri daha fazla homojen dağılım göstermektedir [50]. Şekil 2.3’de Etkin bağlanma bölgelerinin nanoboyutta ve yığın moleküler baskılanmış polimerler ile kıyaslanması görülmektedir[51].



Şekil 2.3 Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki moleküler baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması [51]

### 2.5.3. Moleküler Baskılama Yaklaşımları

Moleküler baskılama yönteminde başlıca iki yaklaşım öne çıkmaktadır. Birincisi, Wulf ve çalışma grubunun geliştirdiği önceden düzenlenmiş ya da kovalent yaklaşım olarak isimlendirilen yaklaşımdır. Kovalent yaklaşım, çözelti içerisinde hedef monomerlerin düzenlenmesi işleminin polimerizasyon işleminden önce tersinir kovalent bağlar ile yapıldığı tezi üzerine dayanır. Bu sebeple hedef molekülün tanınması kovalent bağların oluşması ve kırılması ile gerçekleşir. İkinci yaklaşım ise Mosbach ve çalışma grubunun geliştirdiği kendi kendine düzenlenmiş veya non-kovalent olarak isimlendirilen yaklaşımdır. Non-kovalent yaklaşımda, hedef molekül ve fonksiyonel monomerler arasında non-kovalent etkileşimler baskın durumdadır ve hedef moleküllerin tanıma işlemi bu etkileşimlerle değişmektedir. Sık kullanılan bu iki yaklaşıma, her iki yaklaşımın birleşimi olan yarı kovalent yaklaşım oluşturulmuştur. Yarı kovalent yaklaşımda güçlü kovalent bağlar baskılama basamağında etkin iken polimerin hedef moleküller ayrıldıktan sonra tekrar tanıma aşamasında kovalent olmayan etkileşimler etkin olarak yer almaktadır [35, 52].

#### 2.5.3.1. Kovalent Yaklaşım

Kovalent yaklaşımda, polimerizasyon işlemi öncesinde, fonksiyonel monomerler ve hedef moleküller kovalent bağ yardımı ile birbirlerine bağlanmaktadır. Oluşan etkileşim sonrası, moleküller arası kovalent bağların korunması ile polimerizasyon gerçekleşir. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılarak, hedef moleküllerin polimer yapısından uzaklaştırılması sağlanır. Hedef molekül, daha önce baskılanmış polimerlerle tekrar etkileşime sokulduğunda aynı kovalent bağın tekrar oluştuğu görülür. Şekil 2.4'de kovalent yaklaşım ile moleküler baskılama yöntemi şema ile gösterilmektedir.

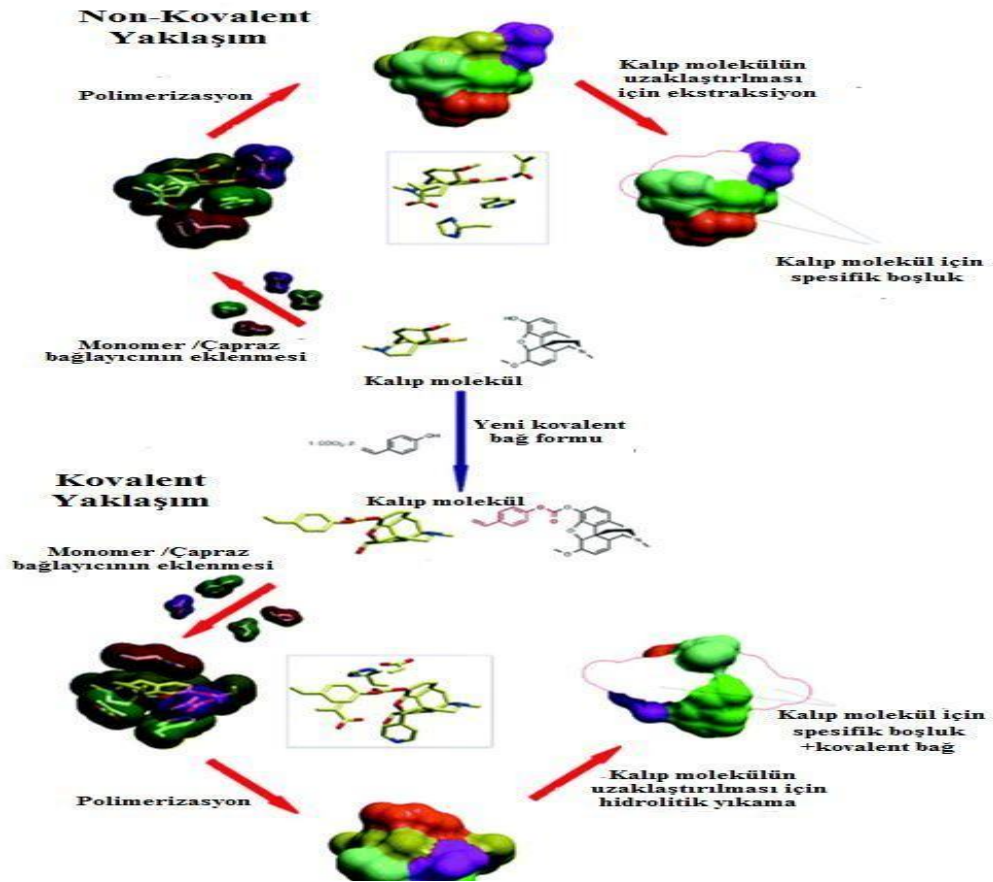
Kovalent moleküler baskılamanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Fonksiyonel monomer-hedef molekül kompleksi kararlı durumdadır, stokiyometrik orana sahiptir ve bu durumun sonucu, moleküler baskılama süreci ve polimer yapısında bulunan bağlanma bölgelerinin yapısı daha kesin ve nettir.

- ✓ Fonksiyonel Monomer-hedef molekül arasındaki kovalent bağın kararlı olması, farklı polimerizasyon şartlarına (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH, polar çözücü vb. gibi) uygulanmasını sağlamaktadır.

Kovalent yaklaşımın dezavantajlarının fazla olması sebebi ile bu yaklaşımın kullanımı diğer yaklaşımlara kıyasla daha sınırlıdır. Dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ✓ Fonksiyonel Monomer-hedef molekül etkileşiminin üretimi çoğunlukla meşakkatli ve yüksek maliyetlidir.
- ✓ Meydana gelebilecek tersinir kovalent bağ çeşitleri sınırlıdır.
- ✓ Kalıp uzaklaştırma işleminde baskılamanın etkisi kovalent bağlar koparken sınırlı olabilir.
- ✓ Yeniden bağlanma ve ayrılma, kovalent bağların oluşup tekrar kırılması gerektiği için, yavaştır [53].



Şekil 2.4. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi [53]

### 2.5.3.2. Non-Kovalent Yaklaşım

Non-Kovalent yaklaşımda, fonksiyonel monomer ile hedef molekülün bağlanması elektrostatik,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, hidrojen ve koordinasyon bağ oluşumu gibi etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Polimerizasyon işlemi sonrası uygun çözücüler yardımı ile hedef molekül polimer yapısından uzaklaştırılmakta ve hedef molekül ile baskılanmış polimerler non-kovalent etkileşimler ile bağlanmaktadır. Şekil 2.5'de non-kovalent moleküler baskılama tekniğinin gösterimi verilmiştir.

Günümüzde pek çok araştırmada moleküler baskılanmış polimer hazırlama çalışmalarında non-kovalent yaklaşımı tercih edilmektedir. Non-Kovalent yaklaşım ile moleküler baskılamanın avantajları şu şekilde belirtilebilir:

- ✓ Non-kovalent yaklaşım ile moleküler baskılamada, polimerizasyon işlemi öncesinde non-kovalent etkileşimlerle hedef molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkân verildiğinden dolayı basit ve sorunsuz bir yaklaşımdır.
- ✓ Kovalent monomer-hedef molekül etkileşiminin sentez edilmesine gerek yoktur ve hedef molekül monomer kompleksi oluşturabilmek için farklı bağlanma etkileşimleri kullanılabilir.
- ✓ Non kovalent bağlanma kinetiği kovalent bağlanma ile karşılaştırıldığında enzim-substrat bağlanmasına benzetilebilir. Polimerizasyondan sonra hedef molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır. Hedef molekülün bağlanma kinetiği oldukça hızlıdır.
- ✓ Baskılanmış polimerler, hedef molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında özel bir bilgi ihtiyacı olmadan hazırlanabilir.

Non-Kovalent yaklaşımın dezavantajları ise şöyle sıralanabilir:

- ✓ Polimerizasyon şartları, Non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla, sınırlıdır.
- ✓ Fonksiyonel monomerlerin kullanımı bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla çokca kullanılması gerekebilmekte ve bu durum seçici olmayan bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilmektedir.
- ✓ Non-kovalent yaklaşım ile hazırlanmış polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojen oluşmaktadır ve spesifik olmayan bağlanmalara ve hedef molekülün moleküler tanımda verimliliğin düşmesine sebep olabilmektedir.

Görüldüğü üzere her iki yaklaşımında da birbirlerine göre avantajları bulunmaktadır. Yöntemin seçimi hedef molekülün türüne, yapısına, seçiciliğe, zamana ve maliyet durumuna göre değişebilmektedir [53].

#### **2.5.3.3. Yarı Kovalent Yaklaşım**

Yarı kovalent baskılama yaklaşımında, kovalent ve kovalent olmayan baskılamanın üstün yönleri birleştirilmiştir. Bu yöntemde; polimer, kovalent baskılama işlemindeki gibi hazırlanmakta ancak hedef molekülün polimere bağlanması işlemi kovalent olmayan etkileşimler ile gerçekleştirilmektedir. Bu şekilde kovalent baskılamanın en önemli sorunlarından biri olan hedef molekülün yavaş bağlanması ve ayrılması sorununun ortadan kaldırılmaktadır.

. Yarı kovalent baskılama yaklaşımında iki farklılık önemlidir. Bunlar:

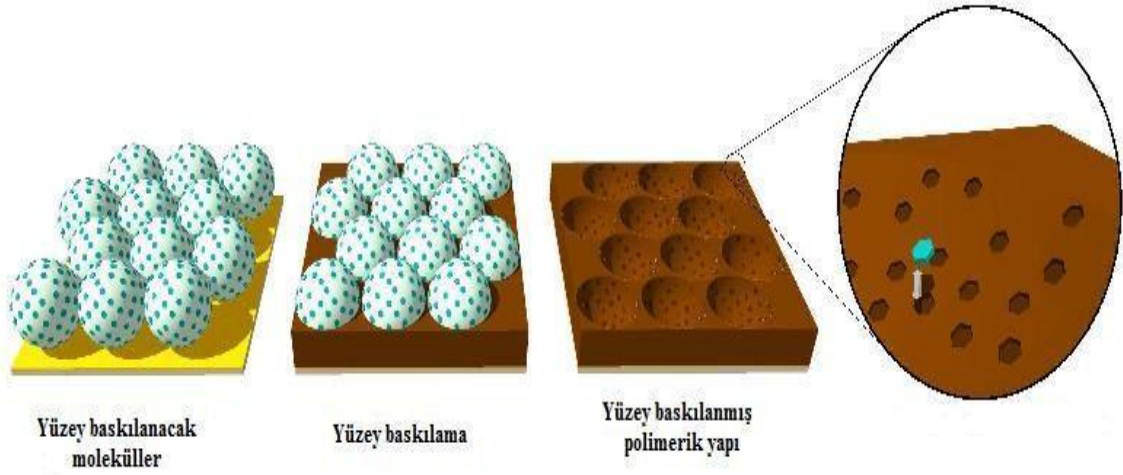
- ✓ Hedef molekül ve monomer doğrudan bağlıdır ya da,
- ✓ Hedef molekül ve monomer bir ara grup vasıtasıyla bağlanır.

Bağlanma kısmında kalabalıklaşmayı önlemek ve kovalent olmayan tekrar bağlanma yapısına engellenmeden izin vermek amacıyla geçici boşluk yaklaşımı geliştirilmiştir. Moleküler baskılama tekniği son yıllarda sıklıkla kullanılan bir teknik olması sebebi ile hedef molekülün polimer üzerindeki bağlanma bölgesine ne kadar kolay bağlandığı ve ayrıldığı, yöntemin ekonomik şartlarının uygunluğu gibi konular oldukça önemlidir [39].

#### **2.5.3.4. Yüzey Baskılama Yöntemi**

Yüzey baskılama yönteminde ya ince bir film tabakası halinde polimer sentezlenip hedef molekül bir polimere baskılanmakta ya da hedef molekülleri düz veya küresel bir substratın yüzeyine bağlanarak bu substrat moleküllerinin etrafında sonradan bir polimerleşme meydana getirilmektedir. Yüzey baskılama yönteminde, hedef molekülün bağlanma bölgeleri polimer yapısının yüzey kısmına çok yakın bölgelerde yer almaktadır. Bu yakın olma durumu kütle transferi ve boşlukların hedef molekülden ayrılmasındaki yaşanan bazı sorunların çözümüne yardımcı olmaktadır [35, 49]. Özellikle nanoboyuttaki moleküller için uygun bir yöntemdir. Birçok molekül yüzey baskılama yönteminde destek maddesi olarak başarı ile kullanılabilir.

Mesela; silika nanopartiküller [30, 54-56], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartiküller [57, 58], polistiren nanopartiküller [45], nanoteller/nanotüpler [59, 60] ve kuantum noktalar [61]. Bununla beraber bahsi geçen bu partiküllerin yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi ve modifikasyonu kompleks ya da çok basamaklı aş polimerizasyonu ile sağlanmaktadır. Metil metakrilat (MMA) en önemli monomer bileşendir ve fonksiyonel monomerler ile kopolimer oluşturarak poli(MMA) kürelerini meydana getirmektedir [62]. Bu küreler baskılamaya son derece uygun mekanik yapıda ve yüksek biyouyumluluğa sahip katı taşıyıcılardır [63]. Ancak yüzey baskılama yöntemi ile sınırlı sayıda baskılanmış bölge meydana gelmektedir. Şekil 2.5'da Yüzey baskılama işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.5. Yüzey baskılamanın şematik gösterimi [64].

#### 2.5.4. Moleküler Baskılamayı Etkileyen Faktörler

##### 2.5.4.1. Hedef Molekül

Moleküler baskılama tekniğinde önemli faktörlerden birisi baskılanacak hedef molekülün özellikleridir. İdeal bir hedef molekülün özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Baskılanacak hedef molekülün kolay polimerleşmesi ve bunun için uygun yapıda olması,
- ✓ Farklı koşullarda kararlılığını sürdürebilmesi,
- ✓ Polimerizasyon sonrası uzaklaştırma işleminde etkileşimi engelleyecek koşulları sağlamaması,
- ✓ Eser miktarlarda dahi olsa özelliklerini yitirmemesi olarak sayılabilir [65].

Hedef molekülün kimyasal karakteristiği ve yapısı, kullanılacak baskılama yöntemine seçilmelidir. Moleküler baskılama tekniğinde seçilen hedef moleküller genellikle düşük molekül ağırlığına sahip organik moleküller olması tercih sebebidir. Sınırlı da olsa proteinler, hücreler gibi büyük molekül ağırlıklı organik bileşikler de kullanılabilir. Büyük hedef moleküller kullanıldığı durumlarda baskılama işlemi esnasında oyuklarda iyi bağlanma bölgeleri oluşturmak zordur. Aynı zamanda tekrar bağlanabilme özelliği de oldukça zorlaşmaktadır [66].

Monomer ve yüklü kalıbın arasındaki kuvvetli iyonik bağlanmalar, hedef molekülde asidik gruplar bulunuyorsa, bazik fonksiyonel monomerler ile sağlanır. Hedef molekülde bulunan fonksiyonel grubun sayısı ve tipi, hazırlanan polimerik kolonda seçiciliğe katkıda bulunur. Hedef molekülde bağ yapan grupların sayısı arttıkça bağlanma etkileşimi de artmaktadır [31].

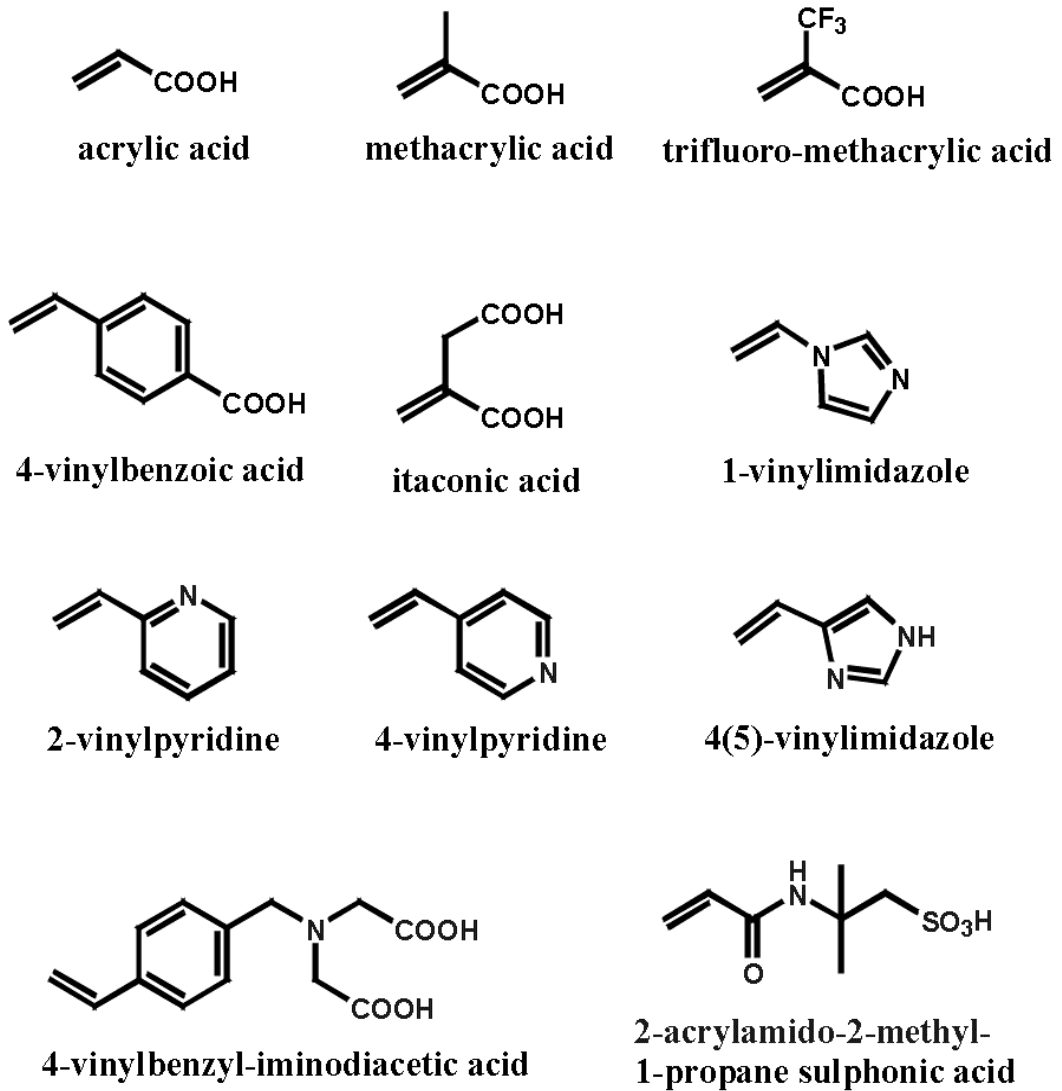
Molekül baskılama yönteminin önemli avantajlarından birisi de oldukça geniş bir uygulama alanına sahip olmasıdır. Organik moleküller, organik bileşikler ve metal iyonlarının kalıp olarak kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Moleküler baskılama sisteminde karbohidratlar, hormonlar, proteinler, nükleotid bazlar, ilaçlar, aminoasitler, pestisit ve koenzimler gibi çok çeşitli moleküller farklı uygulamalar için hedef molekül olarak kullanılmıştır [48].

#### **2.5.4.2. Fonksiyonel Monomerler**

Moleküler Baskılama Tekniğinde hedef molekül ile fonksiyonel monomerler arasındaki geri bağlanma aşaması çok önemli olduğu için fonksiyonel monomerlerin seçiminde önem kazanmaktadır. Fonksiyonel monomerler, baskılanmış bağlama bölgelerinde bağlama etkileşimlerinden sorumludurlar ve kovalent olmayan moleküler baskılama yöntemine göre fonksiyonel monomerler, hedef molekülden daha fazla miktarda kullanılmalıdırlar ki hedef molekül-fonksiyonel monomer bağlanması kolaylıkla gerçekleşebilsin. Kovalent olmayan baskılamada hedef molekül/fonksiyonel monomer oranı 1:4 veya daha fazladır. Hedef molekül ile fonksiyonel monomer fonksiyonelliklerinin birbirlerini tamamlayıcı rol alması gerekmektedir (Örneğin; hidrojen bağı vericisi hidrojen bağı alıcısıyla eşleşmelidir ki kompleks oluşumu maksimum seviyede ve baskılama etkin olarak gerçekleşsin. İki ya da daha fazla monomer karışımı polimerizasyonda aynı anda

kullanıldıklarında kopolimerizasyonun uygunluğunun sağlanmasında bu monomerlerin reaktivite oranlarına dikkat edilmesi gerekir. Kovalent baskılamada, hedef molekül vinil gruplarına kovalent olarak bağlanır. Monomer olarak genellikle akrilik ya da metakrilik asitin ester ve amidleri kullanılmaktadır. Kovalent olmayan baskılamada uygun fonksiyonel grupları taşıyan vinil monomerleri sentezlenmektedir. Ayrıca birçok fonksiyonel monomeri ticari olarak bulmak da mümkündür. Ticari monomerler genellikle inhibitör ya da stabilizör içerdikleri için kullanılmadan önce distile edilmeleri gerekmektedir [67].

Çizelge 2.8. MIP sentezinde sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerler [67]



Organik polimerlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerler:

- ✓ Asidik yapıya sahip olanlar (metakrilik asit),
- ✓ Bazik yapıya sahip olanlar (vinil piridinler),
- ✓ Hidrojen bağı gösteren yapıya sahip olanlar (akrilamit),
- ✓ Hidrofobik yapıya sahip olanlar (stiren), gibi sayılabilir.

Moleküler baskılanmış polimer hazırlanması için kullanılan yöntemlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

- ✓ Yığın polimerizasyon,
- ✓ Süspansiyon polimerizasyonu,
- ✓ Moleküllerin kendilerini yönlendirme yaklaşımı,
- ✓ Elektropolimerizasyon,
- ✓ Emülsiyon polimerizasyon,
- ✓ Kimyasal aşılama,
- ✓ Yumuşak litografi,
- ✓ In situ-polimerizasyonudur [67].

#### **2.5.4.3. Çapraz Bağlayıcılar**

Çapraz bağlayıcılar, baskılanmış polimerlerde üç önemli fonksiyon gerçekleştirmektedirler.

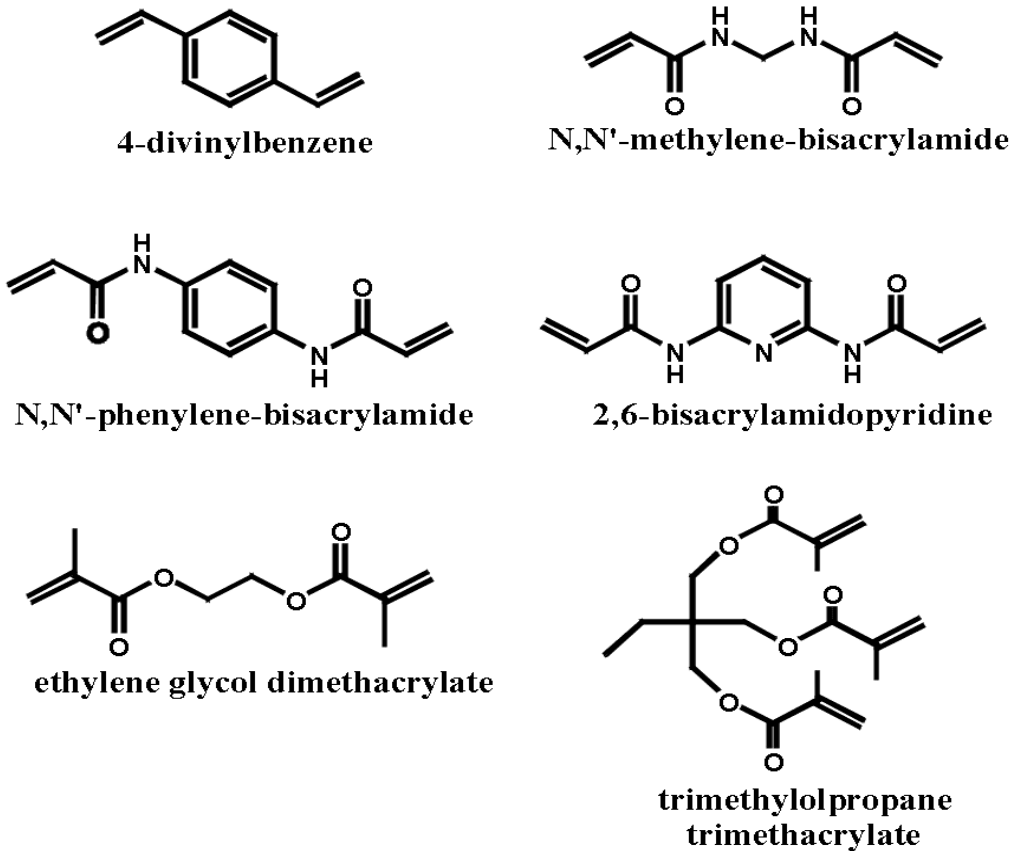
- I. Çapraz bağlayıcılar, polimer matriksinin yapısını (makro gözenekli, jel tipi) ya da mikrojel toz formda olması ya da olmaması gibi özelliklerini) kontrol etme açısından önem arz etmektedir.
- II. Baskılanmış bağlanma bölgelerini sağlamlaştırır.
- III. Polimer matriksine mekanik kararlılık kazandırır.

Polimerizasyon işlemi açısından bakıldığında kalıcı gözenekli malzeme elde etmek ve uygun mekanik dayanıma sahip polimerler elde etmek için yüksek çapraz bağlayıcı oranları kullanılması gerekmektedir. Çapraz bağlayıcılar %80 ve üzerindeki oranlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Moleküler baskılama yöntemine

uygun birçok çapraz bağlayıcı bulunmaktadır. Etkin ve verimli bir baskılama için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomer uyumlu olmalıdırlar [68].

Bu uyumluluk sağlanmadığı takdirde fonksiyonel monomer ya da çapraz bağlayıcıdan biri baskın çıkmakta ve kopolimerizasyon etkin bir şekilde gerçekleşmemektedir. Uygun bir çapraz bağlayıcı ajanın seçimiyle rasgele kopolimerizasyon başarılı bir şekilde gerçekleşir ve fonksiyonel monomerden gelen fonksiyonel gruplar polimer ağında eşit bir şekilde dağılır. Çapraz bağlayıcının fonksiyonel monomere mol oranı da önemlidir. Çapraz bağlayıcı/fonksiyonel monomer oranı çok küçükse hedef molekülün bağlama grupları birbirlerine o kadar yaklaşırlar ki birbirlerinden bağımsız hareket edemezler. Kalıp molekülün bağlama bölgeleri yakınındaki bağlama bölgelerini komple inhibe eder. Çapraz bağlayıcı/fonksiyonel monomer mol oranı çok büyükse, özellikle çapraz bağlayıcı fonksiyonel monomer ve/veya hedef molekülle kovalent olmayan etkileşime girdiğinde baskılama etkinliği zarar görür [67].

Çizelge 2.9 MIP Sentezinde Sık Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar [67]



Bu ajanların baskılamadaki ana görevi, hedef molekül çevresinde sabit bir yapı veya başka bir deyişle örgü yapı oluşturulmasıdır. Ayrıca, baskılanmış polimerlerin çözücülerde çözünmesini engelleme görevi de bulunmaktadır. Farklı çapraz bağlayıcıların kullanılması, hedef molekülün bağlanma bölgelerinin yapısının korunmasını sağlamaktadır. Etkin ve verimli bir baskılama işlemi için, çapraz bağlayıcılar ile fonksiyonel monomerlerin uyum sağlaması bir zorunluluktur. Bu uyumun olmaması durumunda fonksiyonel monomer veya çapraz bağlayıcıdan birisi, polimerizasyon işlemi esnasında baskın çıkarak ve kopolimerizasyona engel olacaktır. Çizelge 2.9'te MIP sentezinde sık kullanılan çapraz bağlayıcılar verilmiştir.

Baskılanmış polimerlerde çapraz bağlayıcı üç önemli fonksiyonu gerçekleştirmektedir: Birincisi, çapraz bağlayıcı polimer matriksin biçimini kontrol altına almada önemlidir. İkincisi, baskılanmış bağlanma bölgelerinin kararlı kalmasına yardım etmektedir. Üçüncüsü, polimer matriksin mekanik dayanımı ve kararlılığını sağlamaktadır [65, 66].

#### **2.5.4.4. Çözücüler**

Çözücüler, polimerizasyon işlemi esnasında hedef molekül, fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak adlandırılan bileşenleri tek fazda tutarlar. Diğer önemli fonksiyonları ise makro gözenekli polimerlerde gözenekleri oluşturmalarıdır. Bu nedenle çözücüler porojen olarak da isimlendirilirler. Kalıp molekülün polimerden ayrılması porozite sayesinde olmaktadır. Termodinamik olarak iyi bir çözücü seçildiğinde daha fazla seçici yüzey alanları oluşur. Porojen hacminin artması por hacmini arttırmaktadır. Çözücüler ayrıca kovalent olmayan baskılamada kalıp molekül-fonksiyonel monomer arasındaki kompleks oluşum olasılığını da arttırmaktadırlar [65, 66].

Çözücü seçimi baskılama yöntemine göre değişmektedir. Kovalent baskılamada, bileşenleri çözebilen birçok çözücü kullanılabilir. Kovalent olmayan baskılamada, fonksiyonel monomer hedef molekül arasında bağ oluşumunu gerçekleştirme ve baskılama verimini ve etkinliğini arttırması açısından çözücü seçimi dahada önem kazanmaktadır. En yaygın kullanılan çözücü birçok monomeri ve hedef molekülü çözebildiği ve hidrojen bağı oluşumunu engellemediği için kloroformdur.

Polimerde gözenek oluşturmada görevli çözücü miktarının artması, gözenek

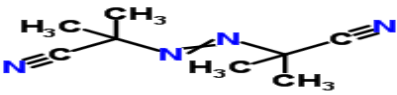
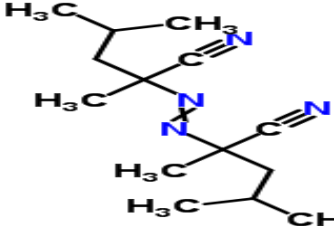
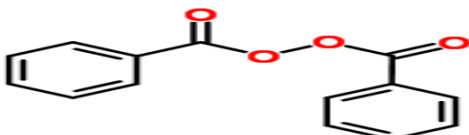
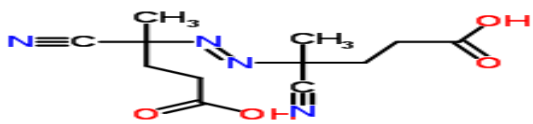
hacmini artırmaktadır. Çözücüler, polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanı sıra baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlamaktadır. Bağlanmış hedef molekülün polimerden salınmasını ve yapının gözenekli olmasını sağlamaktadır. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı, bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olabilmektedir. Çözücülerin bir başka önemli rolü de polimerizasyon esnasında reaksiyon ısını eşit olarak yaymasıdır. [66-68].

#### **2.5.4.5. Başlatıcılar**

Farklı reaksiyonlar için farklı başlatıcılar tercih edilmektedir. Benzoilperoksit (BPO) ve azobisisobutyronitril (AIBN) sık kullanılan başlatıcılara örnek olarak verilebilir. Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerizasyonunda radikal kaynak olarak kullanılmaktadır. Başlatıcıların taşınması gereken en önemli özellik aktif olma özelliğidir. Başlatıcılar, monomerlere göre oldukça düşük miktarlarda (yaklaşık olarak % 1) kullanılmaktadırlar [65, 66, 68].

Monomer ile hedef molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olmamaktadır. Buna benzer koşullarda, ısı bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir. Serbest radikaller elde etmek için foto başlatıcılar da kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda hedef molekül ve fonksiyonel monomerler arasında kararsız non-kovalent bağlanmalar olması durumunda kullanılır. Serbest radikal polimerizasyonunda oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması son derece önemlidir. Sebebi ise oksijen serbest radikale peroksi radikal formunda bağlanır. Bunun sonucunda ise ortamda bulunan polimer, monomer ve diğer bileşenlerle reaksiyona girerler. Bu durumda, oksijeni ortamdaki uzaklaştırmak için azot veya argon gazı kullanılır. MIP sentezinde sıklıkla kullanılan bazı başlatıcıların kimyasal yapıları, çizelge 2.10'da verilmiştir [65].

Çizelge 2.10. MIP sentezinde sıklıkla kullanılan bazı başlatıcılar [65]

| Başlatıcı                                    | Başlatıcının Moleküler Yapısı                                                        |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,2"-azobis (izobütironitril)<br>(AIBN)      |    |
| 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitril) (ABDV) |    |
| Benzoilperoksit (BPO)                        |   |
| 4,4"-azo(4-siyanovalerik asit)               |  |

### 2.5.5. Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğinin Uygulama Alanları

Moleküler baskılama; kromatografi alanında [69-71] enzimatik katalizlerde ve mimiklerde [35, 72] katı-faz ekstraksiyonunda [71, 73-77], antikor/immunolojik çalışmalarda [78, 79] kullanılmaktadır.

MIP'ler farmokolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollu salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı mevcuttur. Sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı-faz ekstraksiyon gibi analitik yöntemlerde kullanımı gittikçe artmaktadır. Hedef

molekölün yüksek seçicilikle tanınması ve baskılanmış polimerler tarafından bağlanması, materyalin fiziksel ve kimyasal (esneklik, bağlanma bölgelerinin sayısı ve materyalin yapısı gibi) özelliklerine bağlıdır. MIP'lerin daha kullanışlı olmaları için, substratın seçiciliğinin öneminin yanında, uygun koşullar altında desorpsiyon ve geri bağlanma kinetiğinin de hızlı olması önemlidir. Bu yüzden moleküler baskılanmış materyallerin tasarımı yapılırken uygun bağlanma etkileşimlerinin seçimi oldukça önemlidir. Birden fazla bağlanma bölgesinin olması, monomerin bağlanma bölgeleri ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin iyi olması, dolayısıyla moleküler tanımanın daha seçici olmasını sağlanmalıdır.

Moleküler etkileşimlerin farklılığı, seçiciliğin ve tersinirliğin derecesini etkilemektedir. Mesela, kovalent bağlarla oluşturulan etkileşimler oldukça seçicidir ancak geri bağlanma kinetiği yavaştır. Bununla beraber, hidrofobik etkileşimlerin kinetiği daha hızlıdır fakat seçiciliğinde azalma gösterir. Genel olarak nonkovalent etkileşimler, birçok bileşiğe uygulanabilir olmaları, hızlı kinetiği ve daha uygun koşullarda bağ oluşumu ve kırılma özellikleri göstermeleri nedeniyle daha geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Dahası,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri, hidrojen bağları ve metal-kordinasyon etkileşimleri gibi belirli non-kovalent etkileşimler yeni moleküler baskılanmış fonksiyonel polimerlerin tasarımı için gelecek vaat etmektedirler[35, 39, 80]

Moleküler baskılamanın en çok kullanıldığı alan, ayırıştırma işlemleridir ve özellikle rasemik karışımların kiral ayırımında yoğun kullanılmaktadır. Geleneksel kromatografi kullanımlarından başka ince tabaka kromatografisinde de kullanılmaktadır. Ayırıştırma alanındaki başka bir kullanımı ise kapiler elektroforezdir.

İmmunolojik çalışmalarda baskılanmış polimerler antikorlarla yer değiştirebilmektedirler. Moleküler baskılanmış polimerler bir bakıma antikorlardan çok farklılardır ancak ortak birçok yönleri vardır. Moleküler baskılanmış polimerler, antikorlardan daha büyük, rijit ve çözünmez yapıdadırlar fakat doğal reseptör olma ve hedef moleküle spesifik olarak bağlanabilme özellikleri oldukça önemlidir. Günümüzde antikorların çözünür formda kullanıldıkları immunodifüzyon, immunoelektroforez gibi tekniklerde baskılanmış polimerler antikorlarla rekabet edememektedirler ancak immobilize antikorlara dayalı immunoafinite kromatografi,

immunolojik metodlar ve immunosensörler gibi alanlarda baskılanmış polimerler antikorlara gerçek bir alternatiflerdir [35, 36].

Moleküler olarak baskılanmış polimerlerin son yıllarda hızla gelişen bir diğer uygulama alanı da hidrojellerdir. Hidrojeller, düşük çapraz bağlı büyük ölçüde sıvı emme özelliğine sahip yapılardır. Hidrojellerle yapılan MIP, moleküler baskılamanın hidrojellerin ilaç yükleme ve salım davranışı üzerinde olumlu gelişmeler sağladığını göstermektedir [81].

Moleküler baskılanmış polimerlerin sensör teknolojisinde de bir çok kullanım alanı vardır. Florimetri tabanlı sensörle; triazin, sialik asit, piren, cAMP; kondüktometri tabanlı sensörle atrazin, sialik asit, morfin, L-fenilalanin; spektrometri esaslı sensörle kloramfenikol, testosteron; SPR tabanlı sensörle teofilin analizleri gerçekleştirilmiştir [46]. Indol-3 –asetik asitin hedef molekül olarak kullanıldığı moleküler baskılanmış polimer piezoelektrik sensörde kullanılmıştır [82].

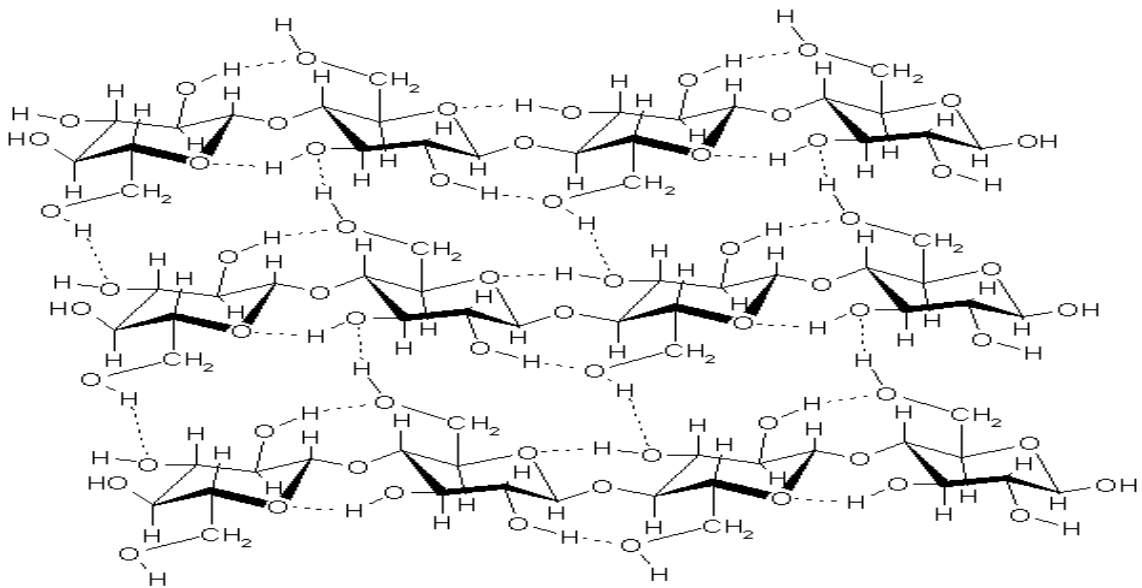
Baskılanmış polimerlerin moleküler tanıma elementi olarak kullanıldığı kuvars kristal mikrotarazi (QCM) sensörleri geliştirilmiştir. QCM elektrodunun yüzeyinde sialik asit ve indol asetik asit baskılanmış polimer filmler hazırlanmış ve sialik asit için tayin aralığı 20- 250 nmol olarak belirlenmiştir. Herbisitlerden 2,4-diklorofenoksiasetik asitin baskılanarak polimer partikülleri ekran baskılamayla hazırlanmış tek kullanımlık üçlü elektrot sisteminin yüzeyine immobilize edilmişlerdir [67].

MIP analitik kimyada geleneksel olarak katı-faz ekstraksiyon besiyerleri olarak kullanılmaktadır. Birçok katı-faz ekstraksiyon prosedüründe, su numunelerinin Çevresel analizlerinde geniş aralıkta kirleticiler yer almaktadır. Bu kirleticilerin giderimi için Eş-ekstrakte ve kompleks ekstraksiyon prosedürleri gerekmektedir. MIP teknolojileri seçici bağlanma bölgeleri vasıtasıyla spesifik kirleticileri su sistemlerinden giderimi özelliği ile önkonsantrasyon ve ekstraksiyon metodunu eş zamanlı olarak sunmaktadır. Son yıllarda birçok araştırmacı MIP teknolojileri ile su ve atıksu giderimi üzerine çalışmalar yapmaktadır [4, 10, 24, 42, 83-90].

## 2.6. Selüloz

Bitki biyokütlesinin temel bileşeni olan selüloz, doğada en çok bulunan biyopolimerdir. Yılda 100 milyar tona yakın üretimi mevcuttur. Binlerce yıldır insanoğlu tarafından kullanılmakta ve araştırılmaktadır.

Selüloz,  $\beta$  1-4 glukosidik bağlarla birbirine bağlı tekrarlanan D-glukopiranoz birimlerinin  $^4C_1$  konformasyonunda doğrusal dizilmiş halidir. Kristal formda bulunmaktadır. Molekül içerisinde  $O3-H \rightarrow O5'$  ve  $O6 \rightarrow H-O2''$  ye şeritler arasında  $O6-H \rightarrow O3'$  hidrojen bağlarıyla bağlanır (Şekil 2.6). Bu sebeple ağın yapısı sabittir. Her glikopiranoz şeridi bir sonraki sentezlenen zincirle aynı anda  $180^\circ$  dönmektedir. Tek glikopiranoz şeridinde hidrofilik veya hidrofobik özellik baskın değildir. Bu özelliği sebebi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile, sulu çözeltiler içinde çözünmeyen yapı oluşturmaktadır. Selüloz zincirlerinin yana doğru boyu yaklaşık 0.3 nm'dir. Doğal selülozun polimerizasyon derecesi elde edildiği kaynağa göre 1000 ile 30000 arasında değişmektedir, buna karşılık zincir uzunlukları 500 ile 15000 nm arasında değişmektedir. Selüloz bitkilerin lif duvarları içinde bulunmaktadır. Çeşitli bitkilerin lifleri farklı şekil ve boyutlara sahiptir. Pamuk, keten ve hasır lifleri yeterince uzun ve boyutları santimetre aralığındayken, odun lifleri kısa ve 1-3 mm uzunluğundadır. Odun lifleri genellikle burgusuz ve lignin giderme yapıldığında yassılaşılmaya maruz kalırken, pamuk lifleri burguludur. Keten, hasır gibi bitkilerin lifleri düz ve yuvarlaktır [91].



Şekil 2.6 Selüloz Polimerinin Moleküler Yapısı [91]

### 2.6.1. Bakteriyel Selüloz

Bakteriyel selüloz, bitki selülozuyla aynı kimyasal yapıdadır, fakat makromoleküler yapısı ve özellikleri ile bitki kaynaklı selülozdan ayrılır [92]. Bakteriyel selülozun başlangıç zincirleri alt iplikçikleri oluşturma amacıyla toplanır. Alt iplikçikler yaklaşık 1.5 nm genişliğindedir ve doğal olarak meydana gelen lifler içinde en ince gruptur. Alt iplikçikler; mikroiplikçikleri, lifleri ve sonunda da şeritleri oluşturmak üzere kristalleşir. Selüloz şeritleri 1.6x5.8 nm boyutunda yaklaşık olarak 46 mikrolifden oluşmaktadır. Şeritlerin uzunlukları 1-9 µm arasında değişen şeritlere, yoğun ve çok ince ağ yapısına ve yüksek kristalize özelliğe sahiptir[93, 94]. Bakteri selülozu, bitkisel selülozdan yüksek kristalleşme katsayısı (%60'dan yüksek) ve polimerizasyon derecesi yönü ile de farklıdır. Polimerizasyon derecesi genellikle 2000–6000 aralığında bulunmakla birlikte bazı numunelerde 16000-20000' seviyelerine ulaşabilmektedir [93]. Bu değer bitkilerde ortalama 13000 ile 14000 arasında değişim göstermektedir [95].

Bakteri selülozunun lifleri bitkiden elde edilen selülozunkinden 100 kat daha incedir. Bu özelliği onu yüksek gözenekli bir malzeme yapmaktadır. Ayrıca ağırlığının 100 katı kadar su tutma kapasitesine sahiptir[96]. Çizelge 2.11'de nanoselüloz malzemelerin sınıflandırılması görülmektedir [97].

Çizelge 2.11 Nanoselüloz malzemelerin sınıflandırılması [97]

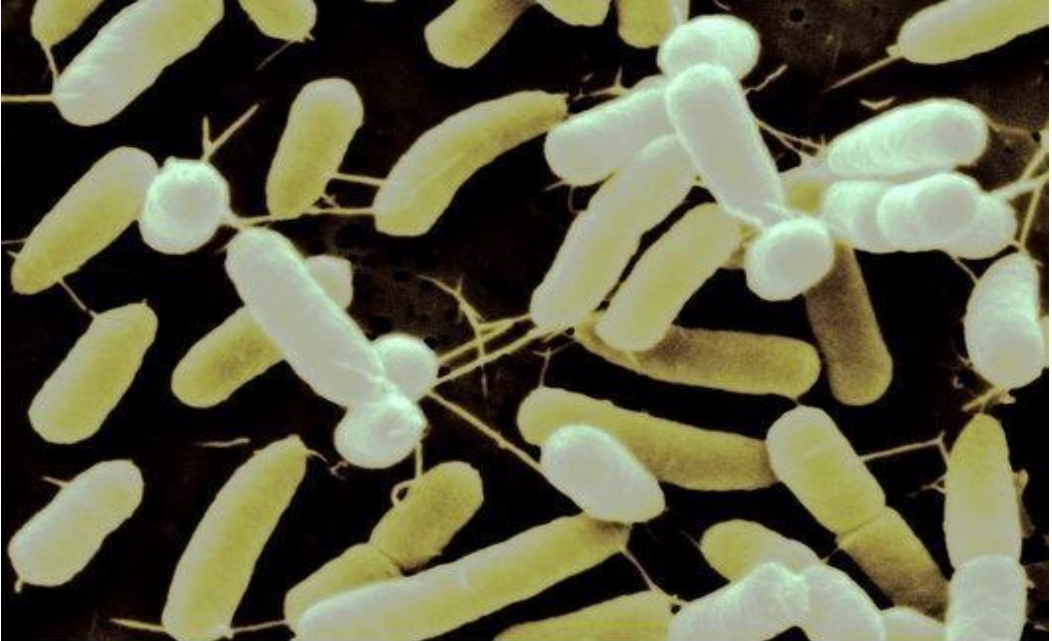
| Selüloz tipi                                                                                                             | Üretim Kaynakları                                                                                                                                                      | Yapısı ve Boyutu                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mikrofibril selüloz (MFC)<br>Mikroibrillenmiş selüloz<br>nanofibrilleri ve<br>nanofibrillenmiş selüloz<br>mikroibrilleri | Odun, şeker pancarı, patates<br>yumrusu, kenevir, keten<br>tabakalandırılmış odun<br>hamuru                                                                            | Kimyasal ve ya enzimatik<br>muamele çap: 5-60 nm öncesi<br>ve/ve ya sonrası mekanik<br>basınç                                                                   |
| Selüloz nanokristal<br>(CNC)<br>Nanokristallenmiş selüloz, dal<br>veya kıl şeklinde selüloz<br>mikrokristalleri          | Odun, pamuk, kenevir,<br>keten, buğday samanı, dut<br>kabuğu, rami bitkisi                                                                                             | Yosun ve bakteri asidi selülozu<br>Birçok kaynaktan selüloz<br>hidrolizi çap:5-70 nm uzunluğu;<br>100-250nm (bitki selülozu); 100<br>nm den birkaç mikrometreye |
| Selüloz nanofibril<br>(CNF)<br>Nanofibrillenmiş selüloz                                                                  | Odun, pamuk, kenevir,<br>keten, buğday samanı, dut<br>kabuğu, rami bitkisi, şeker<br>pancarı, patates yumrusu,<br>hayvan selülozu (tunicin),<br>yosun, bazı bakteriler | Direk bakteri tarafından üretilen<br>ya da selüloz hammaddelerinin<br>homojenleştirilmesi yoluyla izole<br>edilmiş çap: 5-100 nm<br>uzunluğunda, birkaç mikron  |
| Bakteriyel nanoselüloz<br>(BNC)<br>Bakteriyel selüloz, mikrobiyal<br>selüloz, biyoselüloz                                | Düşük molekül ağırlıklı şeker<br>ve alkoller                                                                                                                           | Bakteri kullanılarak sentez,<br>çap:20-100 nm, nanofiber<br>ağların farklı çeşitleri                                                                            |

### 2.6.2. Selüloz Üreten Bakteriler

Selüloz sadece bitkiler tarafından değil birçok bakteri türü tarafından da sentezlenebilmektedir. Başlıcaları; *Achromobacter*, *Acetobacter*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Salmonella*, *Sarcina* ve *Rhizobium*'dur.

*Acetobacter xylinum* tarafından selüloz üretimi ilk defa Brown tarafından 1886 yılında yapılmıştır. Brown, oksijen ve glikoz varlığında *Acetobacter* hücrelerinin selüloz ürettiğini tespit etmiştir [96, 98]. Ancak bakteriyel selüloz yirminci yüzyılın ikinci yarısından sonra ilgi çekmeye başlamıştır. *Acetobacter xylinum*'un model organizma olarak kullanılmaya başlaması, Hestrin ve arkadaşları (1947 ve 1954) tarafından liyofilize *Acetobacter* hücrelerinin glikoz ve oksijen varlığında selüloz sentezlediğini göstermesiyle oluşmuştur [93].

Selüloz üretebilen bakteri türleri arasında, *Acetobacter* türünün (*Gluconacetobacter* olarak tekrar sınıflandırıldı) özellikle selüloz üretmek için elverişli olduğu bulunmuştur. *Acetobacter xylinum* gram negatif ve elipsoidal formda, ya da çok az kıvrık çubuk biçiminde, zorunlu aerobik bakterilerdir ve  $0.6-0.8 \times 1.0-4.0 \mu\text{m}$  boyutlarındadır. Patojenik olmadıkları gibi doğal olarak büyüyen meyva ve meyva ürünlerinin içinde de bulunmaktadır. *Acetobacter xylinum* türü hücre dışı selüloz üretmekte ve bu selüloz kolaylıkla lifli malzeme olarak izole edilebilmektedir [98]. Şekil 2.7'de *Acetobacter xylinum*'un SEM görüntüsü görülmektedir [99].



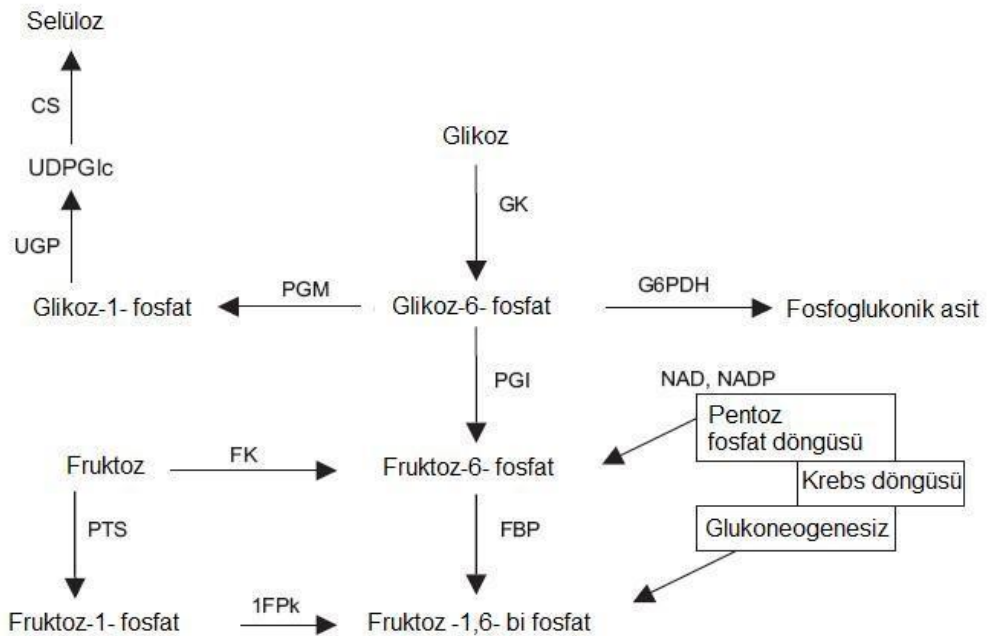
Şekil 2.7. *Acetobacter xylinum*'un SEM görüntüsü [99]

### 2.6.3. Bakteriyel Selüloz Biyosentezi

Bakteriyel selülozun sentezlenmesi düzenlenmiş aşamalardan oluşmaktadır. Bu aşamalar çok sayıda düzenleyici ve katalitik protein kompleksleri ve özel enzimler barındırmaktadır. *Acetobacter xylinum* içerisinde karbon metabolizması için kesin olarak belirli olmayan iki yol vardır. Bu yollar karbonhidratların oksidasyonu için pentoz fosfat döngüsü, organik asitlerin ve ilgili bileşiklerin oksitlenmesi için krebs döngüsüdür. Bu biyokimyasal reaksiyonlar şekil 2.8'da gösterilmektedir [96].

Bakteriyel selüloz dört aşamada sentezlenir:

- Glikoz, glukokinaz enzimi yardımı ile glikoz-6-fosfat yapısına fosforilize olur.
- Glikoz-6-fosfat, fosfoglukomutaz enzimi yardımıyla, glikoz-1- fosfat yapısına dönüşür.
- Glikoz-1-fosfat, UDPG-pirofosforilaz enzimi yardımıyla UDP-glikoz sentezi gerçekleşir.
- UDP-glikoz, selüloz sentaz enzimi yardımı ile selüloza dönüşür.



Şekil 2.8. *Acetobacter xylinum* tarafından sentezlenen selülozun biyokimyasal yolu

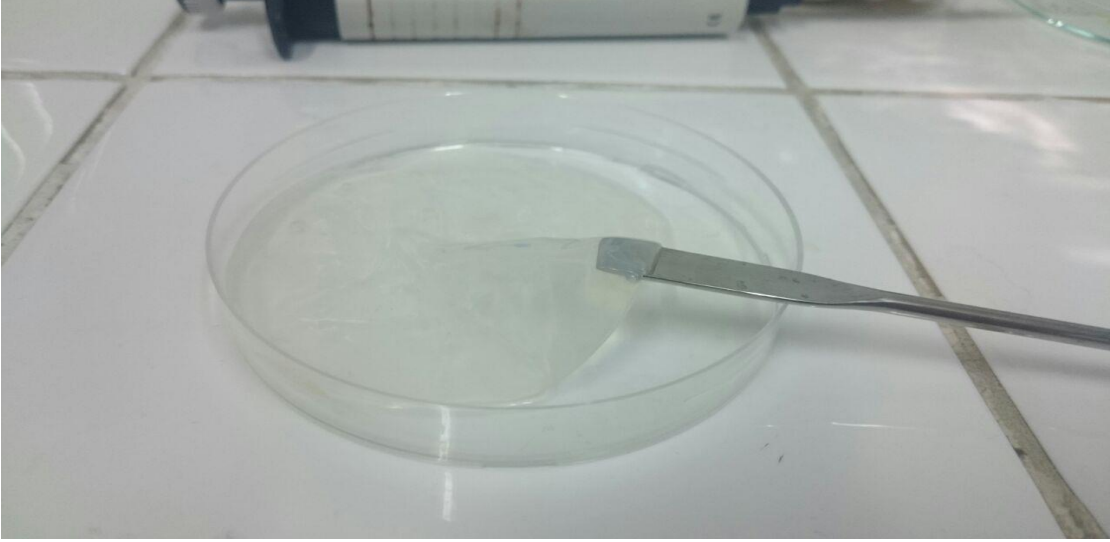
Bitkilerde bulunan selüloz, membranda yer alan selüloz sentaz enzimi yardımıyla plazma membranında sentezi gerçekleşirken, *Acetobacter xylinum*'da selüloz sentaz enzimi stoplazmik membran içinde yer almaktadır ve selülozun hücre dışında sentezi gerçekleşmektedir. Selüloz sentezi gerçekleşmeyen ve fenotip olarak negatif mutant hücrelerde sentaz enziminin eksik olduğu belirtilerek, deneysel yollarla ispatlanmıştır [96].

#### **2.6.4. Bakteriyel Selüloz Üretim Yöntemleri**

Bakteriyel selüloz sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu tekniklerin bazıları bakteri selülozu üretiminin ekonomik ve ticari potansiyeli olduğunu göstermektedir. Statik (durgun) kültür, çalkalamalı kültür, dönen disk reaktörler ve hava kaldırmalı reaktörler üretim yöntemlerine örnek gösterilebilir. Üretim yöntemi seçimi ticari amaca bağlı olarak seçilmekte olup, üretilecek olan selülozun yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri doğrudan üretim tekniği ile ilişkilidir [93].

#### **2.6.5. Statik (Durgun) Kültür**

Bakteriyel selüloz geleneksel olarak durgun kültür ortamında üretilmektedir. Bu kültür ortamı uzun zaman gerektirmektedir, bu nedenden dolayı verimliliği düşüktür. Durgun kültür koşullarında, jelatinimsi zar halindeki bakteri selülozu kültür ortamının yüzeyinde birilmektedir ve bu oluşum selüloz sentezinin kontrolünü zorlaştırmaktadır (şekil 2.9). Çünkü bakterinin ihtiyacı olan düzgün oksijen akımında güçlük oluşmaktadır. Buna rağmen durgun kültür yaygın olarak araştırılmakta ve başarılı ticari selüloz ürünleri üretilmektedir. Bakteriyel selüloz üretimi hacime bağlı değildir, kültür ortamının yüzey alanına bağlıdır. Bu nedenle yüksek oranda selüloz üretimi için uygun bir yöntem değildir [93, 100, 101].

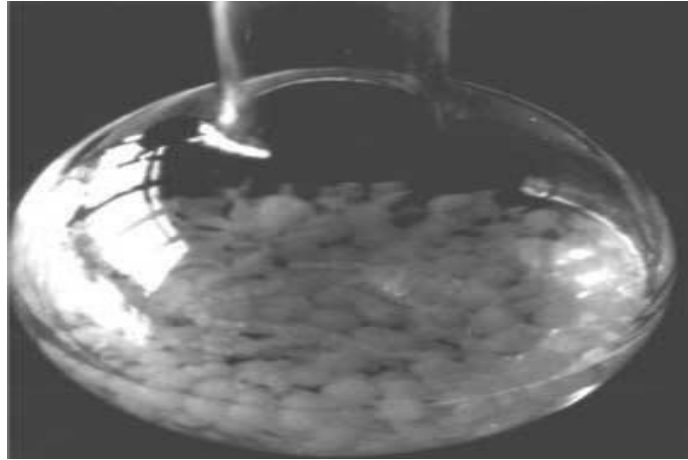


Şekil 2.9. Çalışmamızda durgun kültür ortamında üretilmiş *Acetobacter xylinum* kökenli bakteriyel selüloz

#### 2.6.6. Çalkalamalı Kültür

Çalkalamalı kültürün bakteri selülozunun potansiyel olarak yüksek üretim oranına sahip olmasından dolayı ticari ürünler için daha uygun olduğu düşünülmektedir[101]. Çalkalamalı kültür şartlarında oluşan kesme gerilmesi sebebiyle selüloz üreten bakteriler, selüloz negatif ( $CeI^-$ ) mutantlara dönüşerek verimliliği bir miktar düşürmektedir [96].

Çalkalamalı kültür yöntemi endüstriyel üretim için uygun görünmektedir (Şekil 2.10) ve çeşitli alanlarda ticari uygulamalara hizmet etmektedir [92].



Şekil 2.10. Çalkalamalı ortamda üretilmiş bakteriyel selüloz [96]

### 2.6.7. Döner Disk Reaktörler

Bakteriyel selüloz, döner disk reaktörler tarafından, yarısı besiyerine batırılmış, düz, üzerine yuvarlak diskler takılı motor yardımıyla ortasındaki mil tarafından döndürülen bir mekanizma ile üretilir [102]. Şekil 2.11’de selüloz üretimi gerçekleştirilen döner disk reaktörü verilmiştir.

Döner disk reaktör aerobik hücrelerin büyümesi için ayarlanmış oranlarda hava ve besiyeri olanağı sağlar. Diskler üzerine yapışan hücrelerin besiyeri ve hava ile temasıyla gerekli olan oksijen ve besinlere ulaşımın kısıtlanmasını ortadan kaldırır [96].



Şekil 2.11. Döner disk reaktörde üretilmiş bakteriyel selüloz [102]

### 2.6.8. Hava Kaldırmalı Reaktörler

Hava kaldırmalı reaktörler birçok mikrobiyal ürün fermentasyonunda kullanım alanına sahiptir. Düşük enerji maliyeti, basitliği, yapısı ve ölçek büyütmenin kolaylığı nedeniyle kullanılmaktadır. Kesme geriliminin az olmasından dolayı hava kaldırmalı reaktörlerin akışkan olmayan sıvılar için uygun olmadığı belirtilmektedir. Ancak daha önceki çalışmalar bakteri selülozun veriminin çalkalamalı kültürle mukayese edilebilir olduğunu göstermektedir [103].

### 2.6.9. Bakteriyel Selüloz Kullanım Alanları

Bakteriyel selüloz, uzun zincir yapısına sahip, diğer kaynaklardan elde edilen selülozlara göre kimyasal olarak saflık derecesi daha yüksek, katlanınca şeklini koruyabilen, su tutma kapasitesi yüksek, sentez sırasında modifikasyonlara uygun GRAS olarak kabul edilen bir polimer türüdür. Bakteriyel selüloz temel özellikleri;

- Kimyasal olarak yüksek saflık
- Yüksek kristalize derecesi
- Ağaç pulpundan elde edilen selülozdan daha büyük yüzey alanı
- 300'den 900 kgm<sup>-3</sup>'e kadar yoğunluktadır.
- Düşük kağıt yoğunluğunda yüksek gerilme direnci
- Yüksek absorbans özelliği
- Yüksek su tutma kapasitesi
- Yüksek elastikiyet, esneklik ve dayanıklılık
- Toksik değil
- Metabolik inert
- Biyouyumlu
- Biyolojik parçalanabilme özelliği
- Fizikokimyasal özellikleri sebebi ile kolay uyum sağlama özelliğine sahiptir.

Belirtilen önemli avantajlarından dolayı oldukça geniş uygulama ve kullanım alanına sahip bir selüloz türüdür [93, 94, 100]. Bakteriyel selüloz, yüksek mekanik dayanım özelliği sebebi ile birinci kalite kağıt imalatında sıklıkla kullanılmaktadır. Bakteriyel selüloz içeren kağıt ürünler, dolgu ve renk maddesi vb. katkı maddelerini iyi tutabilmeleri yanında esnek, geçirgen, yanmalara, yırtılmalara karşı sağlam ve yüksek derecede suyu tutma özelliği de bulunmaktadır. Bakteriyel selülozu %1 oranında içeren kağıtlar için özellikler ve ilgili testler ISO 9706 standardında tanımlanmıştır. Bakteriyel selüloz yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan kağıtların da hammaddesini oluşturmaktadır [91].

Statik kültür içinde üretilen bakteriyel selülozun, yanık bölgeler üstünde tedavi edici özelliği de bulunmaktadır. Bakteriyel selülozun steril edilebilme, dokuya uyumlu olma ve gözenekli yapısının yanında elastik ve el ile tutulması kolay olması ve suyu

adsorpladığı için belli oranda nem içermektedir tüm bu özelliklerinden dolayı yaraların daha hızlı iyileşmesine katkı vermektedir. Yaralı bölgelerde ikincil enfeksiyonların da oluşumu engelleme özelliği bulunmaktadır. Yanık bölgedeki bulunan ısıyı adsorplayarak acı ve ağrı hissini azaltır ve dokuda yaranın yayılmasına engel olur. Hayvansal kaynaklı ürünlerde bulunan birçok problemten dolayı kollajen kaplayıcılar yerini bakteriyel selüloz içeren kaplayıcılara bırakmaktadır [104].

Bakteriyel selülozün, işlenmiş gıdalarda kullanımı da mevcuttur. hiçbir yan etkisi olmaması ve kalorisiz bir katkı maddesi olması işlenmiş gıdalarda kullanımını teşvik eden özellikleridir. Bakteriyel selülozun, gıda sanayinde ilk kullanımı “nata de coco” adıyla Filipinler’de olmuştur. Nata de coco’nun tüketimi ile, koroner damarlardaki kanın pıhtılaşmasının engellediği, koruyucu etkisinin olduğu, bağırsak kanserini, damar sertliğini ve idrardaki ani glükoz artışını önleyici özelliklerinin olduğu düşünülmektedir [105, 106].

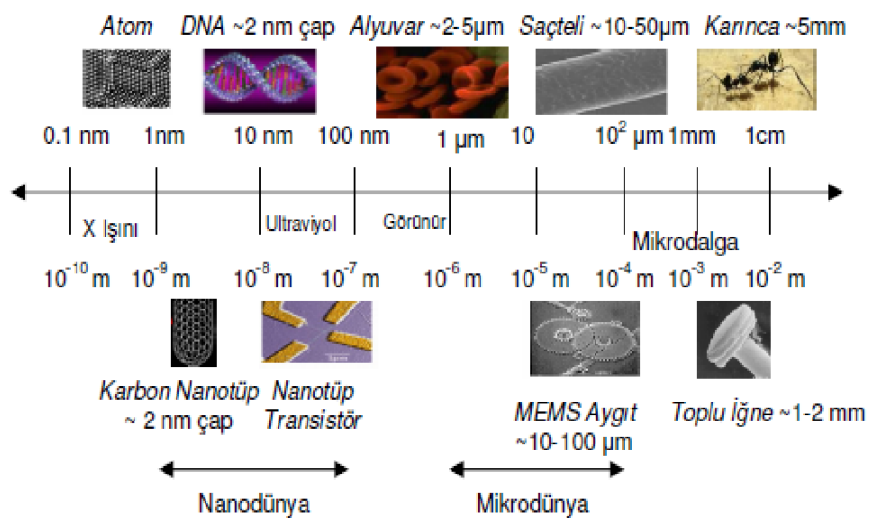
Bakteriyel selüloz tekstil endüstrisinde yapay deri olarak ve diğer tekstil ürünlerinde adsorplayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Kozmetik endüstrisinde ise krem, tonik, tırnak cilaları vb. birçok kozmetik ürünün emilimini kolaylaştırma amacıyla kullanılmaktadır [93].

Son yıllarda birçok araştırma, su ve atıku arıtımı için çevre dostu, ucuz ve üretiminde zararlı madde barındırmayan malzemelerin üzerine odaklanmıştır. Bu yaklaşım nedeni ile doğal biyo-kökenli malzemeler; çevre dostu, düşük üretim maliyeti, yüksek giderim kapasitesi, düşük atık üretimi, yenilebilir olmaları ve dünyada bolca bulunmaları sebebi ile büyük önem kazanmıştır [107].

Selüloz su arıtımında yaygın kullanılan biyo-kökenli malzemelerin başında gelmektedir. Birçok araştırma selüloz temelli adsorbentlerin su kirliliğinin kontrolü için çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalara genel olarak spesifik bir kirlleticinin giderimi üzerine gerçekleştirilmiştir. Su kirliliğine sebep olan metallerin giderimi, boyaların giderimi, yağlar ve organik sıvıların giderimi, fenollerin giderimi, örnek olarak verilebilir [84, 100, 108].

## 2.7. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, sistemlerin ve malzemelerin atom ve molekül boyutunda araştırılması, dizaynı ve üretimi amacıyla kullanılan teknik ve metotların bütünüdür. İçeren bir bilim olarak tanımlanabileceği gibi, atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yolu ile kullanışlı, araçlar ve sistemler yaratma sanatı olarak da tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji aslında bir boyut teknolojisi olup nano ön eki latince cüce anlamına gelmektedir ve boyutsal olarak milyarda bir birim büyüklüğe karşılık gelmektedir. Bir saç teli yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  uzunluğundadır, bu büyüklüğün karşılığı 10.000 nm'ye karşılık gelmektedir. Atomların çapları yaklaşık olarak 0.1 nm'dir ve DNA sarmalının çapı yaklaşık bir kaç nm'den oluşmaktadır. Şekil 2.14'de bazı nanoölçek karşılaştırma örnekleri gösterilmektedir. Genellikle nanoteknoloji alanında malzemeler ile ilgili olarak yapılan araştırma ve geliştirme faaliyetleri 1 ile 100 nm arasındaki büyüklükleri kapsamaktadır. Nanoteknoloji son yüzyılda disiplinler arası bilim dallarında gelişmiştir. Nanoteknoloji ilaç geliştirme, su arıtımı, bilgi ve iletişim teknolojileri, daha sağlam ve hafif malzemelerin üretimi, insan sağlığı alanlarında yüksek gelişim potansiyeli göstermektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji, bilişim ve haberleşme, savunma, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji, gen mühendisliği, tıp, temel bilimler, çevre dostu arıtım sistemlerine kadar uzanan çok farklı alanlarda hızla hayatımıza girmektedir. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen cihazların daha kaliteli, sağlam, uzun ömürlü, ucuz, hafif, küçük, kullanışlı olması öncelikli amaçlar arasında yer almaktadır [109, 110].



Şekil.2.12 Nanoboyutta bazı örnekler [110]

### 2.7.1. Nanoteknolojinin Su Arıtımında Kullanımı

Su ve hava dünya için iki hayati bileşendir. Yaşamın oluşumu ve sürdürülmesi büyük oranda temiz su ve havaya bağlıdır. Çünkü bu iki bileşenin vücudun metabolik proseslerinde büyük önemi bulunmaktadır. Temiz ve taze, su ve hava yaşamın sürdürülmesi için gereklidir. Doğal su kaynaklarının patonejik mikroorganizmalar, ağır metaller den oluşan kirliliği ve yeraltı sularının organik kirleticilerden oluşan kirliliği dünyada toplum sağlığı probelmelerine neden olmaktadır. Bu kirlilikler sulardan kaynaklı hepatit enfeksiyonları, viral mid eve bağırsak iltihabları ve kansere neden olmaktadır. Su da bulunan zararlı mikroorganizmalara şunlar örnek verilebilir; Escherichia coli (E. coli), amoebas, Cryptosporidium, kolera, virüsler ve bakteriler.

İçme sularında uzun süreli yüksek seviyede ağır metal bulunması anemi, kanser, akciğer rahatsızlıkları, zihinsel gerilik gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır [111].

Arıtım, kimyasal ve biyolojik ajanların fizikokimyasal nötralizasyon ya da detoksifikasyon zehrini giderme teknikleri ile azaltılması veya giderilmesi demektir [112].

Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte nanomalzemler, prosesler ve araçlardaki son gelişmeler çevresel atıkların arıtım olanaklarını arttırmıştır [113].

Çevre ıslahı konusunda nanoteknolojinin hızlı gelişimi, bu alanda çalışan birçok bilimadamı ve araştırmacının çevre arıtımı konusunda bilgilerini güncellemelerine ve mevcut çalışmaları nanoteknolojik gelişmelere göre tekrar değerlendirmelerini gerektirmiştir [114].

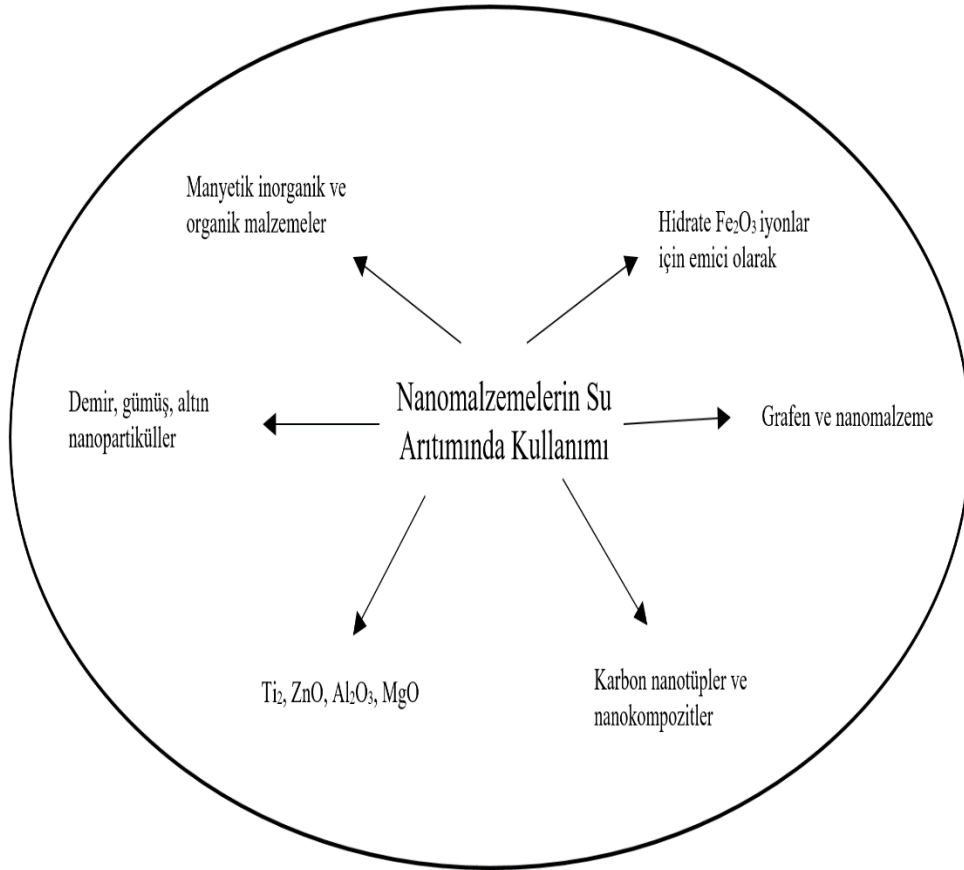
Nanoteknoloji ile su, içme suyu ve atıksu üzerine dünya çapında son yapılan çalışmalar 2007 yılında 1.6 Milyar \$ Amerikan Doları iken bu rakam 2015 yılında 6.6 Milyar \$ Amerikan Dolarına ulaşmıştır[115].

Doğal organik malzemeler, ağır metaller ve endüstriyel atıkların içme suyunda bulunması kirlilik oluşturmaktadır [116].

İçme suyu metaller (Cd, Zn, Cu, Pb, Zn, As Al, Be, and Ag), besinler ( $PO_4^-$ ,  $NH_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , TP, and TN), algler (cynobacterial toxins), ve biyolojik ajanlardan (E. coli, virüsler, bakteriler, parazitler), ve organiklerden (antibiyotikler, kloroasetikler,

fenoller) arındırılmış olmalıdır. Klorin, ozon, klorin dioksit ve kloramin günümüzde en yaygın kullanılan dezenfektan maddeleridir.

İçme suyunun saflaştırılması için birçok önemli proses bulunmaktadır. UV fotoliz, ozon temelli uygulamalar, fotokatalistler, membranlar bunların başında gelmektedir. Bu uygulamalardan içme suyunun arıtımı için en yaygın kullanılan teknik ters ozmosdur. Ters ozmos ile tuzlar ve diğer safsızlıklar giderilmekte ve suyun renk, tat ve diğer özellikleri iyileştirilmektedir. Ters Ozmos yarı geçirgen membranlar ile istenmeyen ve zararlı maddelerin geçişini engellemektedir. Bu maddeler uzaklaştırılarak saf, temiz ve taze içme suyu elde edilmektedir. Ters ozmos uygulamalarında uçucu ve çözünen organik bileşikler (pestisitler, dioksinler, kloroform ve petrokimyasalları vb.) sudaki seviyeleri azaltılmaktadır. Şekil 2.13'de Nanomalzemelerin arıtım ve saflaştırmada kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.13 Nanomalzemelerin arıtım ve saflaştırmada kullanım alanları [117]

Nanofiltrasyon, son zamanlarda kullanılmaya başlanmış olup moleküler ağırlık engelleme sınırı (200–2.000 Da) UF ile RO arasında olan bir membran ayırma prosesidir. NF membranlar daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran yapısının gösterdiği dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarla işletilmektedirler (10–20 bar). Genellikle virüslerin, bakterilerin, organik kalıntıların ve sertliğin giderilmesinde kullanılırlar [117].

NF membranları, çok değerli anyonların tutulması (proses ve içme sularının yumuşatılması, iyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak vb.), organik bileşiklerin tutulması (tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması vb.), sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması (şaraptan alkol uzaklaştırılması, biyolojik arıtmadan önce atık sudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması vb.) amacıyla kullanılmaktadır [117].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmamızda bakteriyel kökenli selüloz üretiminde kullanılan besi ortamı ve bileşenleri; pepton, D(-) glukoz, maya özütü,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ve diğer kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya), N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin (MAPA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve fenol, Sigma Chemical Company, A.B.D., başlatıcı olarak kullanılan azobisisobutironitril (AIBN) Fluka (İsviçre) firmalarından temin edilmiştir.

Analizlerde kullanılan su (iletkenliği 18.2 MΩ/cm), yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP® birimi ve sonrasında Barnstead D3804 NANOpure® organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgu kolon sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi ile elde edilmiştir.

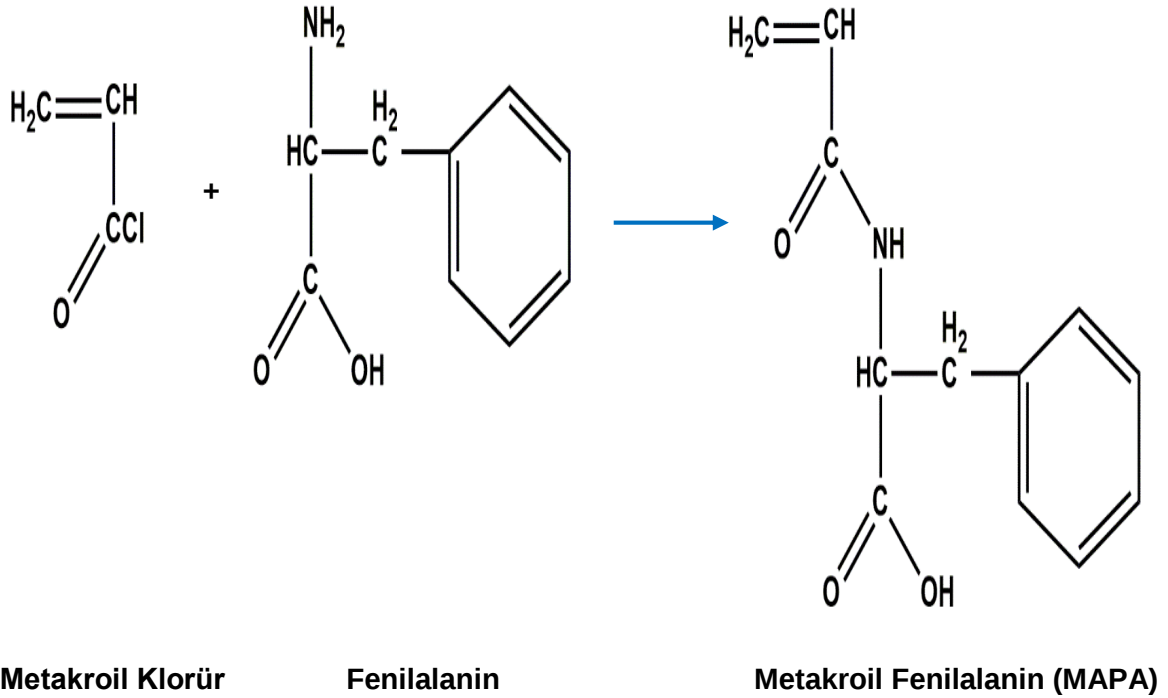
Çalışmada kullanılan *Acetobacter xylinum* ATCC10245 suşu, Amerika Birleşik Devletleri, Tarımsal Araştırma Servisi Kültür Koleksiyonu'ndan (Agricultural Research Service Culture Collection, ARS, USA) liyofilize formda temin edilmiştir.

#### 3.2. Bakteriyel Selüloz (BC) Nanofiber Membranların Üretilmesi

Bakteriel selüloz nanofiber membranlar üretiminde kullanılmak üzere önce *Acetobacter xylinum* stok kültürü Hestrin-Schramm besi yeri (10 g/L maya özütü, 10 g/L baktopepton, 20 g/L D(-) glikoz, 4 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 6 mM  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) kullanılarak 28°C'ta 3 gün inkübe edilmiştir. Süre sonunda stok kültürden 10 ml alınarak 3 adet 100 ml Hestrin-Schramm besiyeri/250 ml Erlenmayerlere ekimi yapılarak, 28°C'de durgun ortamda(inkübatörde) 1, 2 ve 3 haftalık sürelerde inkübe edilmiştir. Belirtilen sürelerde üretilen membranlar 1 M NaOH (50 ml) çözeltisinde 80°C'de bir saat tutularak bakteriler uzaklaştırılmıştır. Bu işlemin sonrasında üretilen bakteriyel selüloz, 3 kez distile suyla yıkanmış ve 1 haftalık (BC<sub>1</sub>), 2 haftalık (BC<sub>2</sub>) ve 3 haftalık (BC<sub>3</sub>) olarak isimlendirilerek çalışmalarda kullanılmak üzere 4°C'de muhafaza edilmiştir.

### 3.3. N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin metil ester (MAPA) Monomerinin Sentezi

Sentez çalışmasında fenilalanin 5.0 g ve sodyum nitrit  $\text{NaNO}_2$ , 0.2 g, tartılarak potasyum karbonat çözeltisi  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 30 mL, 5% w/v içinde çözülerek  $0^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu daha sonra azot atmosferi altında, 4 mL metakroil klorür (yoğunluk= 1.07 g/mL) bu çözeltiye yavaşça eklendi. Oluşturulan son çözelti ise oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat 100 rpm'de karıştırıldı. Süre sonunda çözeltini pH'ı 7.0'ye olarak ayarlandı. Elde edilen ürün, etil asetat ile ekstrakte edilerek. Sulu faz buharlaştırıcı kullanılarak oluşan MAPA çökeltisi, eter ve sikloheksan ile kristallendirildi. Elde edilen MAPA monomerinin moleküler formülü Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 MAPA monomerinin oluşum reaksiyonu

### 3.4. Bakteriyel Selüloz- N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin (MAPA)-Fenol kompleksinin Hazırlanışı

Fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiberlerin üretimi için N-Metakriloil-(L)-Amido Fenilalanin (MAPA) fenol ile ön-kompleks oluşumu Çizelge 3.1'de verilen miktarlar kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kompleks, daha önce üretilen ve farklı kalınlıklara sahip BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub> ve BC<sub>3</sub> bakteriyel selüloz nanofiber membranlar için kullanılmıştır. Bu amaçla çalışmamızda üretilen Bakteriyel Selüloz (BC) membranlar %10'luk toluen ortamında 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (3-MPS) ile  $80^\circ\text{C}$ 'de 5

saat etkileştirilmiştir [118]. Modifikasyon sonrası elde edilen membranlar metanolle ve daha sonra su ile yıkanmıştır.

Çizelge 3.1’de verilen tabloya göre hazırlanan Fenol-MAPA ön-kompleksleri BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub> ve BC<sub>3</sub> nanofiber membranlar yüzeyinde, 15 mg azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcı ve 37.7 µL etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı kullanılarak 70°C’de 90 dakika polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Hedef molekülün uzaklaştırılması için 90 dakika 0.1 M NaOH ile muamele edilmiştir. Polimerizasyon işleminin kontrolünde önemli olan fenol uzaklaştırımı ise spektrofotometrik olarak 280 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Üretilen MIP nanofiberler su ile yıkanmıştır.

Toplam monomer konsantrasyonu %1 olarak sabit tutulmuştur. Aynı işlem hedef molekül fenol kullanılmadan, moleküler baskılanmamış bakteriyel selüloz nanofiber (NIP) membranlar içinde uygulanmıştır. Hazırlanan moleküler baskılanmış BC nanofiber membranlar BC-MIP olarak, moleküler baskılanmamış bakteriyel selüloz nanofiber membranlar ise BC-NIP olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 3.1’de MIP hazırlamada kullanılan MAPA ve fenol mol oranları verilmiştir.

Çizelge 3.1. MIP hazırlamada kullanılan MAPA ve Fenol oranları

| MAPA/Fenol<br>Mol Oranı | MAPA<br>(w/V) | MAPA    | Fenol   | MAPA    | Fenol   |
|-------------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| 1:1                     | %0.1          | 20 µmol | 20 µmol | 14.9µl  | 1.88 mg |
| 2:1                     | %0.2          | 40 µmol | 20 µmol | 29.8 µl | 1.88 mg |
| 3:1                     | %0.3          | 60 µmol | 20 µmol | 44.7 µl | 1.88 mg |
| 4:1                     | %0.4          | 80 µmol | 20 µmol | 59.6 µl | 1.88 mg |

### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

#### 3.3.1. Şişme Testleri

Sentezlenen BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub> ve BC<sub>3</sub> bakteriyel selülozların (BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub>, BC<sub>3</sub>) yapısına katılan optimum MAPA monomerinin miktarının ve baskılanmış fenolün şişme üzerine etkisini tespit etmek için şişme testleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için alınan kuru membran örnekleri dikkatli bir şekilde tartılmış ve 50 mL'lik vial şişelere konularak sıcaklığı sabit izotermal banyoda (25 ± 0.5°C) 2 saat süre ile belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılıp filtre kâğıdı ile kurulandıktan sonra yeniden tartılarak ölçüm alınmış ve kuru ve ıslak örneklerin ağırlık oranları eşitlik 3.1 kullanılarak % şişme oranı hesaplanmıştır;

$$\text{Şişme derecesi (\%)} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

Eşitlikte W membranın yaş ağırlığını W<sub>0</sub> ise membranın ıslak halini göstermektedir.

#### 3.3.2. FTIR-ATR ile Yapı Analizi

MAPA monomeri ve BC-MIP nanofiber membranlara ait FTIR-ATR ile yapı analizi ATR modunda FTIR Nicolet 6700, Thermo Electron marka spektroskopi cihazı ile incelenmiştir. Nanofiber membranlar 7 gün oda koşullarında kurutulduktan sonra kullanılmıştır. FTIR spektrumlarının eldesi için 2 mg nanofiber membran örnekleri 98 mg KBr ile karıştırılarak havanda dövülmüş ve hidrolik pres yardımı ile 7 kg/cm<sup>2</sup> basınçta 2 dak. süre bekletilmiş ve ince bir tablet haline gelmiştir. Hazırlanan tabletin 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralıkta, 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükle 64 taramanın ardından toplanarak FTIR spektrumları alınarak, MAPA monomerinin yapıya katılıp katılmadığı incelenmiştir.

#### 3.3.3. Elemental Analiz İncelemesi

Yapıya giren MAPA miktarı LECO elemental analiz cihazı (Model CHNS-932, USA) ile ölçülmüştür. Fenol baskılanmış ve baskılanmamış membranlar yüzeysel adsorbe olmuş H<sub>2</sub>O moleküllerinden kaynaklanan nemi uzaklaştırmak için 2 saat 100°C de etüvde ısıtılmıştır.

### **3.3.4. Temas Açısı Ölçümleri**

Fenol baskılanmış ve baskılanmamış membranların temas açısı (CA) ölçümü KRUSS DSA100 (Hamburg, Germany) cihazı ile sessile damlama yöntemi su damlatarak tayin edilmiştir. Membranın 10 farklı yerinden alınan görüntülerle elde edilen temas açılarının ortalaması alınmış ve ortalama temas açısı değeri olarak verilmiştir. Açı ölçümü damlanın membrana sol tarafındaki temas noktası ile sağ tarafındaki sağ temas noktasının ortalama açı değeri olarak hesaplanmıştır.

### **3.3.5. Nanofiber Membranların SEM ile Yüzey Analizi**

BC-NIP ve BC-MIP bakteriyel selüloz nanofiber membranlara Selüloz nanofiber membranların yüzey morfolojileri SEM taramalı elektron mikroskopu (JEOL JEM 1200 EX, Tokyo, Japan); Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği) ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk basamakta membranlar 1 saat derin dondurucuda bekletilmiş, ardından 12 saat boyunca (-53°C, 0.050 mbar) liyofilize (Lyophilizer, Christ Alpha 1-2-LD-plus, Almanya) edilmişlerdir. Membran parçaları iletken yapıştırıcı ile SEM numune plakası üstüne tutturulmuştur. Bu işlem sonrası numune yüzeyi vakum şartlarında metalik altın ile kaplanmış ve yüzeye iletken özelliği kazandırılmıştır. Hazırlanan örnekler SEM bölmesine yerleştirilerek farklı büyüme oranlarında görüntüleri alınmıştır.

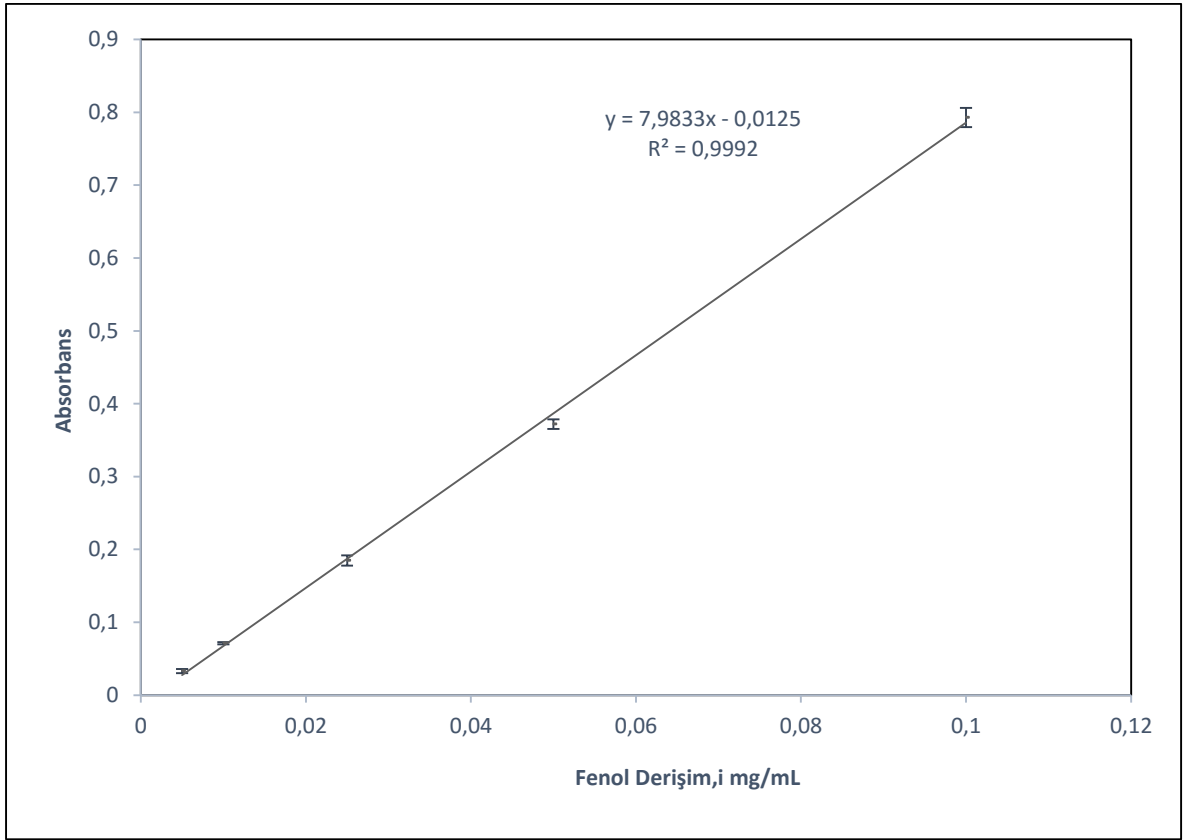
### **3.3.6. Nanofiber Membranların BET ile Yüzey Analizi**

BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların yüzey alanları ölçümü, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methodu ile 77 K sıcaklıktaki sıvı azotta, azot gazı adsorpsiyonu yöntemine göre gerçekleştirilmiştir (Quantachrome, Nova 2200E, USA). Analiz sonuçları çok noktalı BET yüzey alanı olarak ölçülmüştür.

## **3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları**

MAPA monomeri ile ön-kompleks yapan Fenol molekülünün monomer/hedef molekül oranını tespit etmek için çift ışık yollu UV/Vis spektrofotometre (Shimadzu, Model 1601, Tokyo, Japonya) kullanılmış ölçümler ile 280 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Fenol adsorpsiyonuna fenol derişimi, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, pH, monomer/hedef molekül oranı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla fenol adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde 2 saat sürede yalnız BC, BC-NIP, BC-MIP nanofiber membranların 4:1 mol oranı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Nanofiber membranların adsorpsiyon kapasiteleri başlangıç ve denge fenol derişimleri spektrofotometrik OD<sub>280</sub> ölçümleri ile bulunmuştur. Kullanılan kalibrasyon doğrusu aşağıdaki gibidir. Fenol desorpsiyonu 0.1 M NaOH kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2 Kalibrasyon Doğrusu (λ = 280 nm)

### 3.5. Seçicilik Çalışmaları

BC-MIP nanofiber membranların hedef molekül fenole karşı seçiciliğini göstermek için fenol, hidrokinon ve katekol molekülleri 2,5 mg/ml konsantrasyonlarda kullanılmıştır.

Hidrokinon, kitokinon ve fenol moleküllerinin adsorbisyon konsantrasyonları UV-vis spektroskopi ile 280 nm dalga boyunda ölçülmüştür. BC-NIP ve BC-MIP nanofiber

membranlar için ayrı ayrı çalışma gerçekleştirilmiştir.

Fenol, hidrokinon ve katekol moleküllerinin seçicilik ve dağılım katsayıları eşitlik 3.2, 3.3, 3.4'e kullanılarak hesaplanmıştır:

Eşitlikte  $K_d$  dağılım katsayısını (ml/g) ifade etmektedir.  $C_i$  ve  $C_f$ , moleküllerin ilk ve son konsantrasyonlarını (mg/ml);  $V$ , çözelti hacmi (ml) ve  $m$ , kullanılan BC membranın kütlesini (g) tanımlamaktadır.

$$K_d = \left[ \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \right] \times \left( \frac{V}{m} \right) \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

Yarışmacı türler varlığında bir fenol molekülünün bağlanma seçiciliğini ifade eden seçicilik katsayısı Eşitlik 3.3'e göre denge bağlanma verileri kullanılarak elde edilir.

$$K = \frac{K_{d,kalıp}}{K_{d,girişimci}} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Baskılanmış adsorbentle diğer moleküllerin  $k$  değerleri, baskılama seçiciliğinin değerlendirmesinde kullanılır. Bağlı seçicilik katsayısı aşağıdaki eşitlik ile tanımlandı:

$$k' = \frac{K_{mip}}{K_{nip}} \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

### 3.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

BC-MIP moleküler fenol baskılanmış nanofiber membranlara adsorplanan fenolün desorpsiyonu için 1.0 M NaCl sulu çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla fenol adsorbe membranlar desorpsiyon çözeltisine aktarılmış ve oda sıcaklığında 1 saat, 20 rpm'de santrifüjde karıştırılmıştır. Bu süre sonunda desorpsiyon çözeltisindeki fenol miktarı spektrofotometrik  $OD_{280}$  ölçümleri ile bulunmuştur. BC-MIP membranların tekrar kullanılabilirlik kapasitesinin araştırılması amacı aynı membranlar 10 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

BC-MIP membranların desorpsiyon oranı, membranlara adsorplanan ve desorplanan fenol miktarları kullanılarak, Eşitlik 3.5 ile hesaplanmıştır;

$$\%Desorpsiyon = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan fenol}}{\text{Adsorplanan fenol}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.5})$$

### **3.7. Atıksu Örneği İle Çalışma**

Fenol baskılanmış BC-MIP nanofiber membranların fenol adsorpsiyonu çalışmaları T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Referans Laboratuvarından resmi yazı ile istenerek doktora çalışmalarında kullanılmak üzere izinleri alınan Bakanlığın Ergene havzasından aldığı atıksu örneklerinde yapılmıştır. Atıksudaki fenol miktarı Merck test kiti ile (Metot: fotometrik, 0.002 - 5.00 mg/L Spectroquant®, Almanya) tespit edilmiştir. Çalışmamızda üretilen BC-MIP'ın adsorpsiyon kapasitesini ve verimliliğini araştırmak amacıyla laboratuvarda adsorpsiyon desorpsiyon çalışması sonrası spektrofotometrede ölçüm yapıldıktan sonra fenol miktarı ve uzaklaşan fenol miktarı hesaplanmıştır.

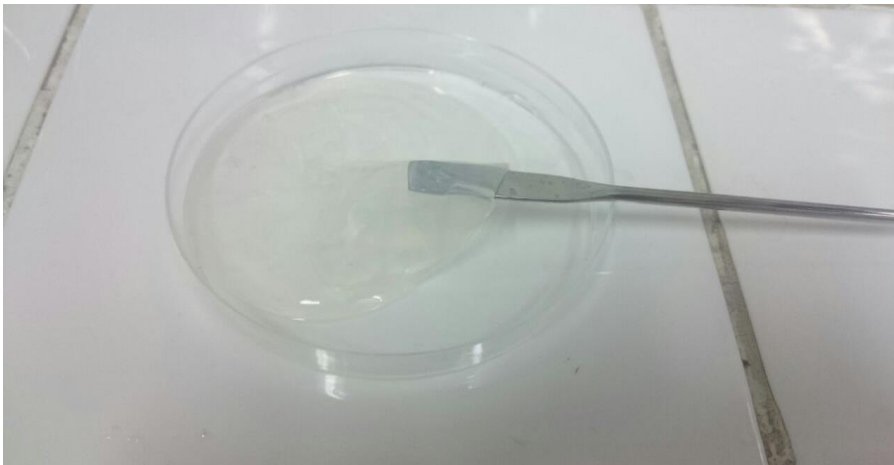
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bakteriyel Selüloz Nanofiberlerin Üretimi

Materyal ve yöntemler bölümünde açıklandığı şekilde üretilen BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub> ve BC<sub>3</sub> nanofiber membranların, fotoğrafları aşağıda şekil 1, 2 ve 3'te görülmektedir. Bakteriyel selüloz nanofiber membranların inkübasyon süresi arttıkça kalınlığının arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar bize *acetobacter xylinium*'un zamana bağlı olarak bc nanofiber mambranları nitelikli şekilde üretildiğini göstermektedir. Ayrıca şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de Sıvı hava ara yüzeyinde bakteriyel selüloz nanofiber membranların başarı ile oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.1 *Acetobacter xylinium* kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC<sub>1</sub>'in görünümü

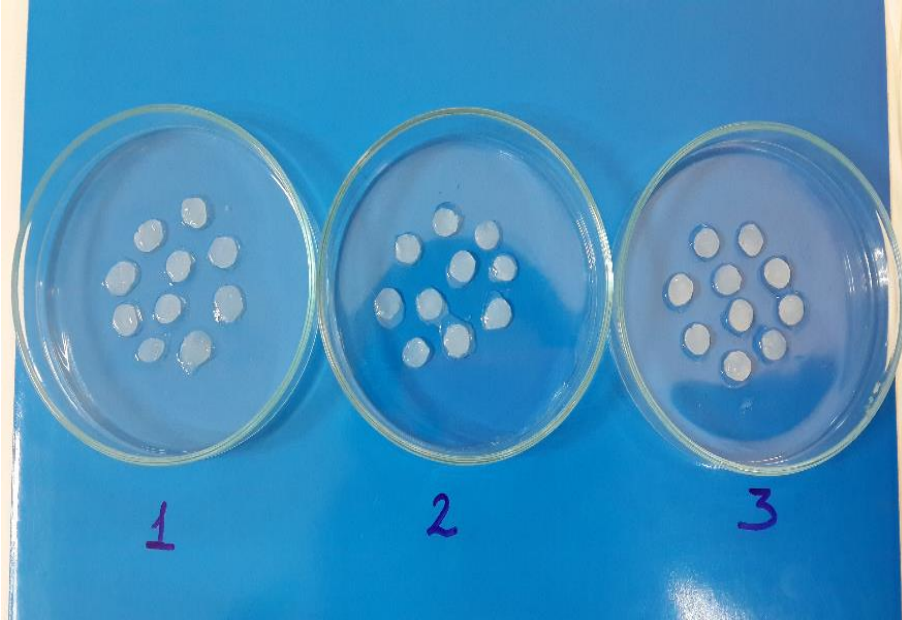


Şekil 4.2 *Acetobacter xylinium* kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC<sub>2</sub>'nin görünümü



Şekil 4.3 *Acetobacter xylinum* kökenli bakteriyel selüloz nanofiber membran BC<sub>3</sub>'ün görünümü

Şekil 4.4'de 1 M NaOH çözeltisi ile yıkanarak bakteri kültüründen arındırılmış 1 haftalık (BC<sub>1</sub>), 2 haftalık (BC<sub>2</sub>) ve 3 haftalık (BC<sub>3</sub>) hazırlanan BC nanofiber membranların görüntüleri görülmektedir.

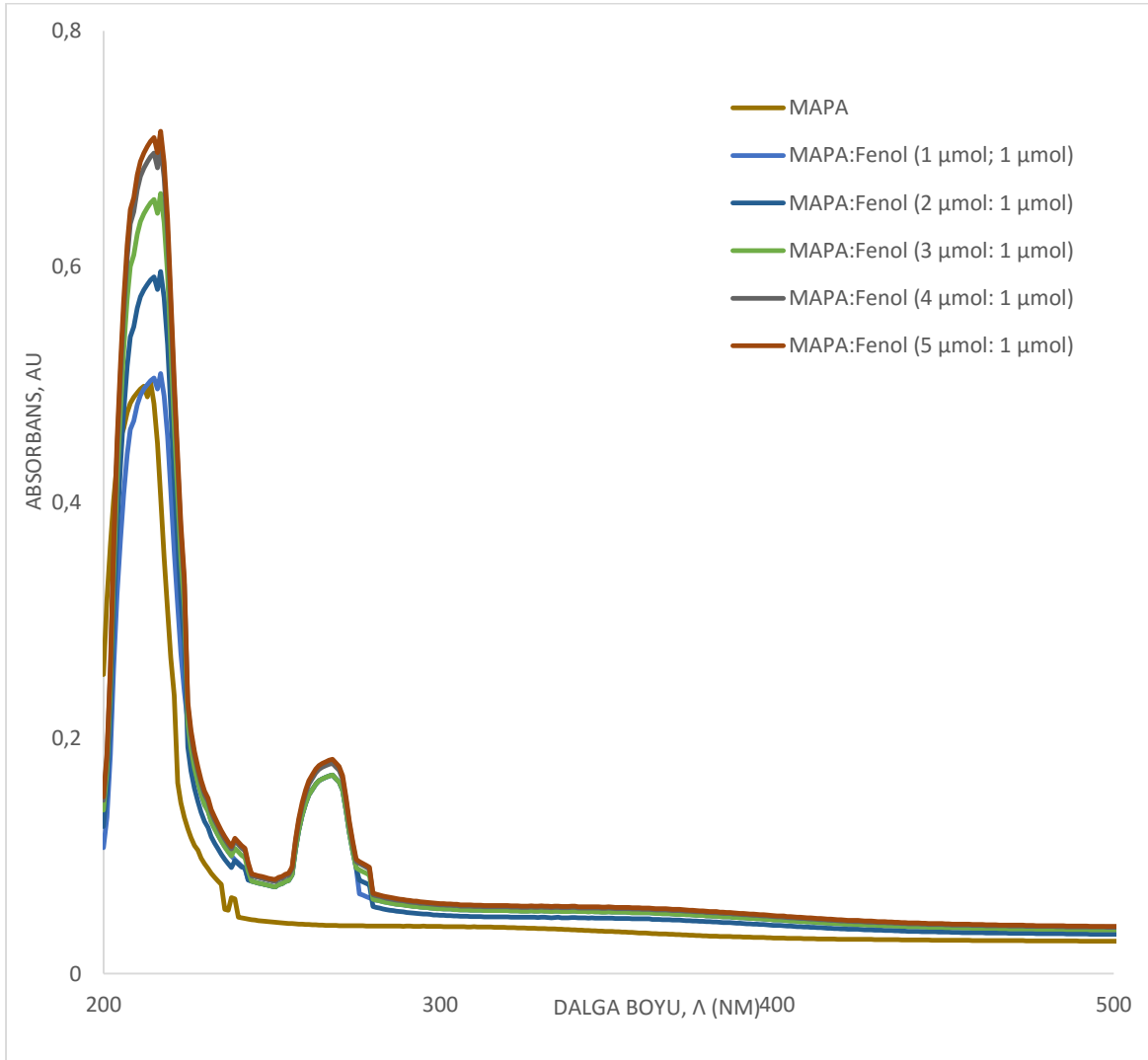


Şekil 4.4. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmış BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub>, ve BC<sub>3</sub> hazırlanmış nanofiber membran örnekleri

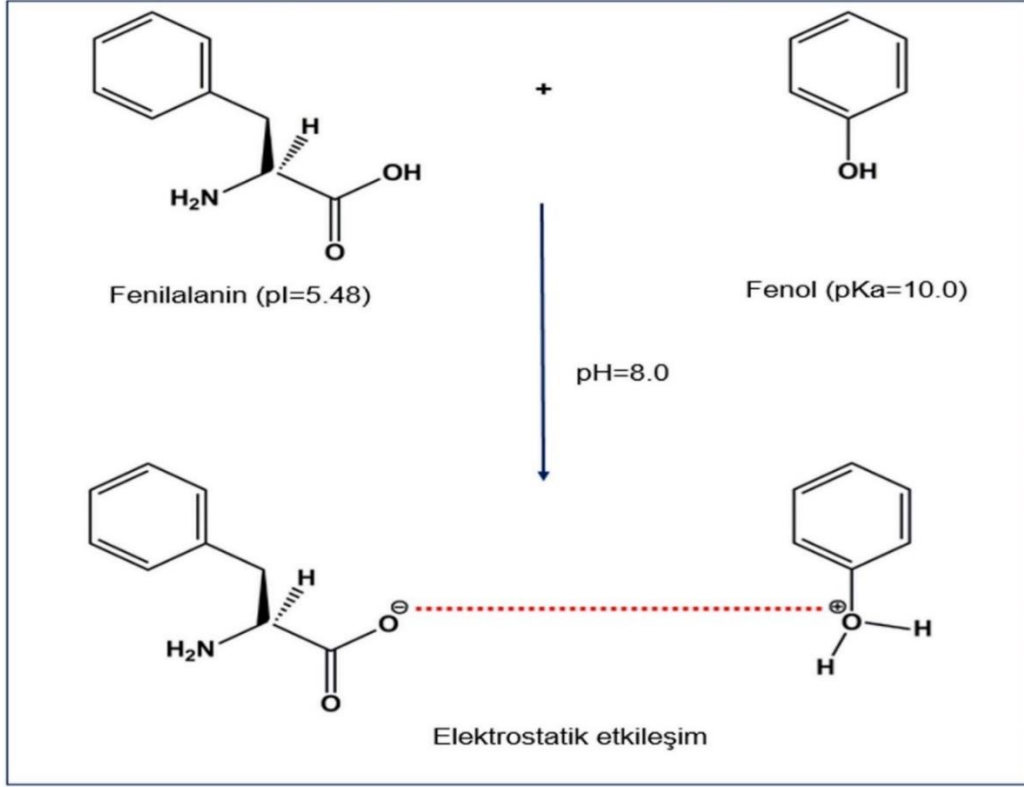
## 4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

### 4.2.1. MAPA-Fenol Ön-kompleks Karakterizasyonu

Çalışmamızda fenol mol oranları 1 mmol olarak sabit tutulup, MAPA mol oranları 1,2,3,4,5 mol olarak 5 farklı mol oranında değiştirilerek oluşturulan MAPA-fenol ön-komplekslerinin UV-Vis spektrumla optik yoğunluk değerleri şekil 4.5’de görülmektedir. Veriler incelendiğinde MAPA-fenol (4:1) mol oranı en uygun oran olduğu görüldüğünden dolayı bundan sonraki çalışmalar 4:1 mol oranında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5 MAPA ve farklı mol oranlarda MAPA-fenol komplekslerinin spektrofotometrik optik yoğunluk değerleri



Şekil 4.6 MAPA monomerindeki fenilalanin ile fenol arasındaki olası etkileşimler

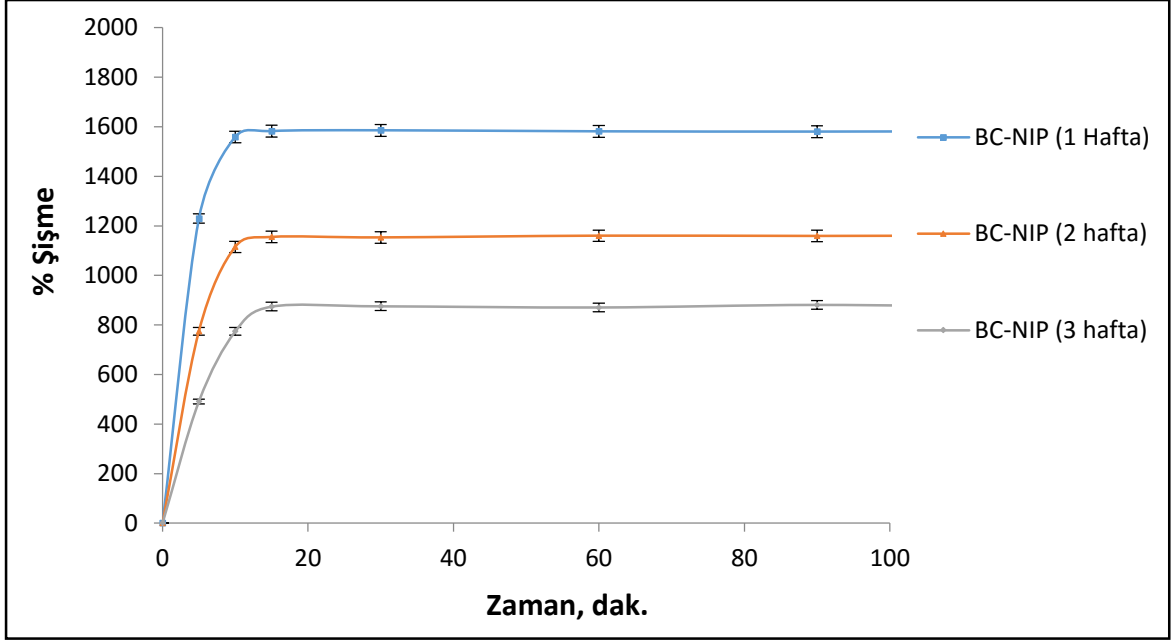
MAPA monomerindeki fenilalanin grubu ile fenol arasındaki olası etkileşimler Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

#### 4.2.2. Şişme Testleri

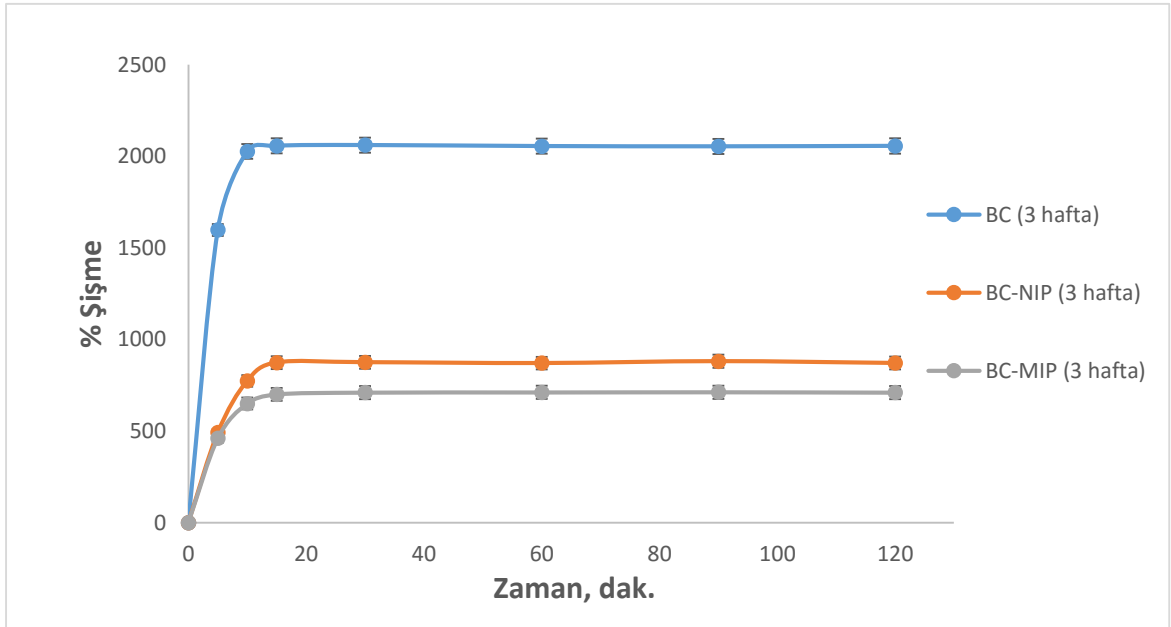
Tarafımızdan üretilen bakteriyel selülozun su alma kapasitesi şekil 4.7'de görüldüğü gibi BC'nin yapısının hidrofilik olması sebebi ile oldukça yüksektir. BC-NIP nanofiberlerin (NIP<sub>1</sub>, NIP<sub>2</sub>, NIP<sub>3</sub>)'lerin BC'lere kıyasla şişme oranı daha düşüktür. Yaklaşık 15. dakikadan sonra şişme kapasitelerinin doyuma ulaştığı görülmektedir. En yüksek şişme derecesi BC-NIP<sub>1</sub>'e (%1582)ait iken en düşük şişme derecesi BC-NIP<sub>3</sub>'de(%873) elde edilmiştir. Bunun olası nedeni yapıya daha çok MAPA'nın bağlanması sebebi ile şişme yüzdesinin azalması olarak açıklanabilmektedir (Şekil 4.8). Bundan dolayı en düşük şişme derecesine sahip BC-NIP<sub>3</sub>'ler moleküler baskılamada kullanacağımız nanofiberler olarak seçilmiştir.

Üç haftalık 4:1 MAPA-fenol mol oranı ile hazırlanmış BC-MIP'ın, BC-NIP<sub>3</sub> ile yapılan şişme testlerine göre daha az su tutma kapasitesi olduğu tespit edilmiştir. Bunun

olası nedeni yapıya katılan fenol molekülünün daha hidrofobik olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bulgular bize BC nanofiberler nanoyapılar olduğu için yüzey alanlarının fazla olması sebebi ile oldukça fazla yüzde şişme oranına sahip olduğu göstermektedir.



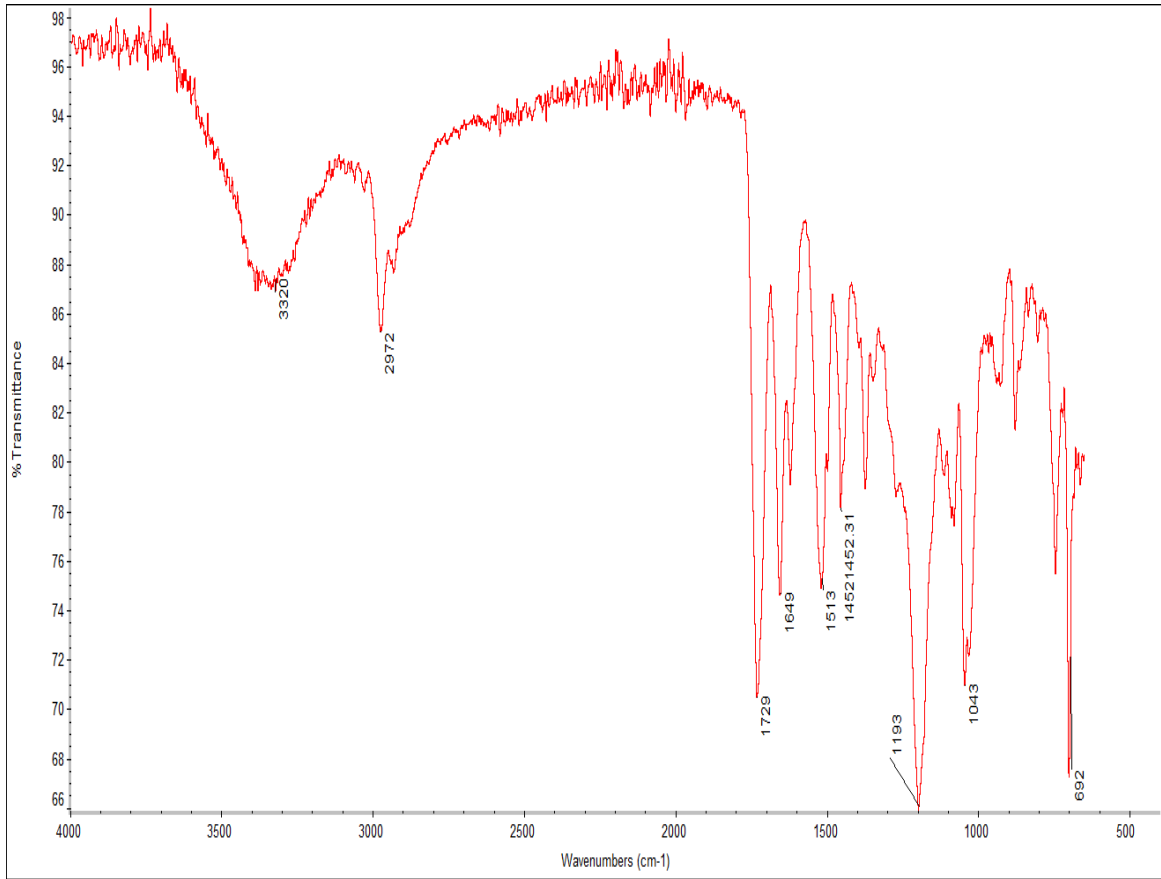
Şekil 4.7 MAPA ile modifiye edilmiş farklı haftalarda üretilmiş BC-NIP'lerin yüzde şişme oranları.



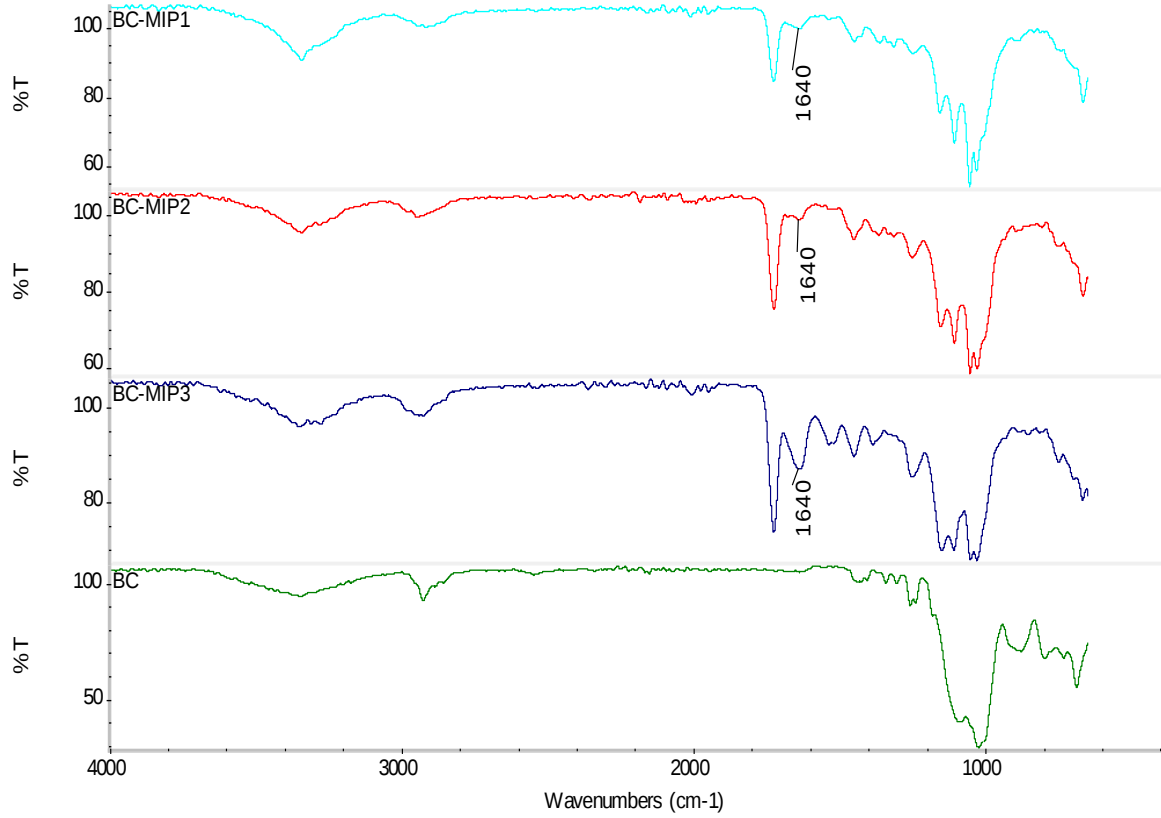
Şekil 4.8. Üç haftalık BC ve BC-NIP ve BC-MIP'ın yüzde şişme oranları.

#### 4.2.3. FTIR-ATR ile Yapı Analizi

Çalışmamızda üretilen MAPA monomerine ait FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 3320  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik  $\nu(\text{N-H})$  asimetrik gerilim bandına; 2944  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin band alifatik  $\nu(-\text{CH}_3)$  bandına, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\nu(\text{C=O})$  bandına aittir. 1649  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen band  $\text{NH}_2$  grubuna ait amid II  $\nu(\text{N-H})$  eğilme bandını göstermektedir. 1633  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik vinil grubunu gösteren  $\nu(\text{C=C})$  banda aittir. BC ve 1, 2, 3 haftalık BC-MIP nanofiber membranların FTIR-ATR spektrumu şekil 4.10'da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 1633  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bandın yok olması ve amid II bandından kaynaklanan 1640  $\text{cm}^{-1}$  bandın mevcut olması ve 1649 dan 1640  $\text{cm}^{-1}$  ye kayması MAPA monomerinin başarılı bir şekilde polimerleşerek yapıya katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.9 MAPA monomerinin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4.10 BC ve 1, 2, 3 haftalık BC-MIP nanofiber membranların FTIR-ATR spektrumu

#### 4.2.4. Elemental Analiz İncelenmesi

Çalışmamızda Üretilen bakteriyel selülozların ve NIP yapısının elemental içeriğinin (C, H, N, O) analizi Çizelge 4.1’de görülmektedir. Elemental analizde yapıya katılan azot miktarı nanofiber yapıya katılan MAPA monomerinden kaynaklandığını göstermektedir. Karbon ve Hidrojen miktarındaki değişim yapıya giren MAPA monomeri ile alakalıdır.

MAPA monomerinin BC nanofiber yapısına katılma yüzdesi %91 olarak bulunmuştur. Bu bulgu MAPA’nın yüksek oranda yapıya katıldığı görülmektedir.

MAPA monomerinin BC nanofiber yapısına katılma yüzdesi Çizelge 4.2’de verilmiştir. FTIR ve element analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, elde edilen veriler polimerizasyon işleminin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1: BC ve BC-NIP nanofiberlerin elemental analiz sonuçları (n=3, %99)

|        | %C         | %H        | %N          |
|--------|------------|-----------|-------------|
| BC     | 40.55±0.18 | 5.39±0.16 | -           |
| BC-NIP | 42.84±0.23 | 5.75±0.22 | 0.051±0.004 |

Çizelge 4.2: MAPA monomerinin BC nanofiber yapısına katılma yüzdesi

| Toplam eklenen MAPA miktarı | BC yapısına giren MAPA Miktarı | % BC yapısına giren MAPA oranı |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 4000 µmol                   | 3600 µmol                      | %91                            |

#### 4.2.5. Temas Açısı Ölçümleri

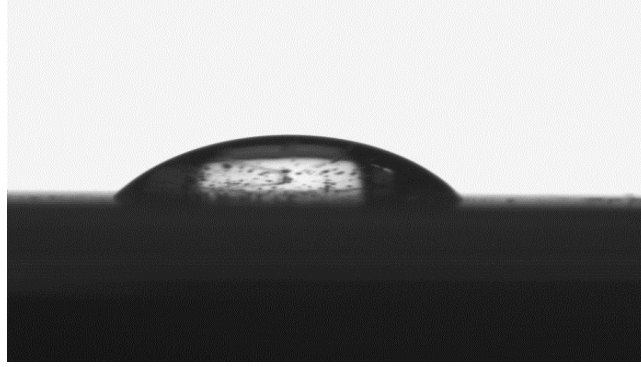
BC, BC-NIP ve BC-MIP nanofiberlerin temas açısı ölçümleri KRUSS DSA 100 (Hamburg, Almanya) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Temas açısı sonuçları DSA2 yazılımı ile hesaplanmıştır. Temas açısı ölçümleri ise MIP nanofiber membranların hidrofobik yapısını göstermek için yapılmıştır. BC nanofiberlerin temas açısı 45.31°, BC-NIP nanofiberlerin temas açısı 71.86°, BC-MIP nanofiberlerin temas açısı 78.95° olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3’de Nanofiberlerin temas açısı ölçümleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 BC, BC-NIP ve BC-MIP nanofiberlerin temas açısı ölçümleri

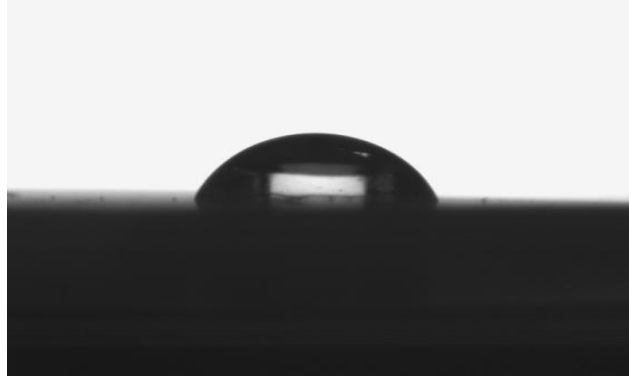
| Membran | Temas açısı (°) |
|---------|-----------------|
| BC      | 45.31           |
| BC-NIP  | 71.86           |
| BC-MIP  | 78.95           |

Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere, BC yüzeyinde yapılan polimerizasyon işlemi sonrasında temas açısı artmıştır. Temas açısı BC’lerde 45.31° iken BC-NIP yapısında 71.86 °’ya yükselmiştir. Bu durum BC yüzeyindeki polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen hidrofobik yapıdan kaynaklanmaktadır. BC’lere moleküler

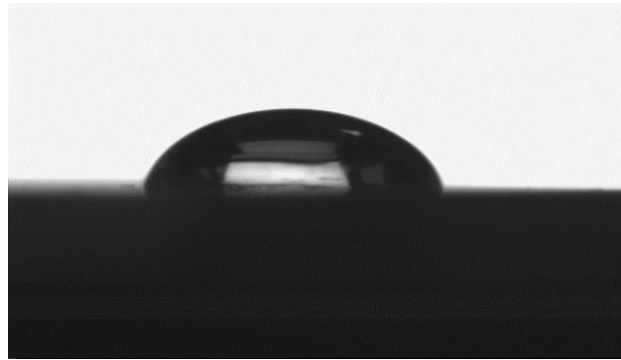
fenol baskılaması sonucu BC-NIP nanofiberlerin temas açısı  $71.86^{\circ}$ 'dan  $78.95^{\circ}$ 'e yükselmiştir. Bu durum hidrofobik özellikteki fenolün baskılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. MAPA monomerinin yapısında aromatik halkadan dolayı yüzey hidrofobik karakter kazanmaktadır. Bu yapıda MAPA monomerinin yüzeye tutturulması, temas açısını artırmıştır. BC, BC-NIP ve BC-MIP nanofiberlere ait temas açısı görüntüleri Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.11 BC nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü.



Şekil 4.12 BC-NIP nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü.



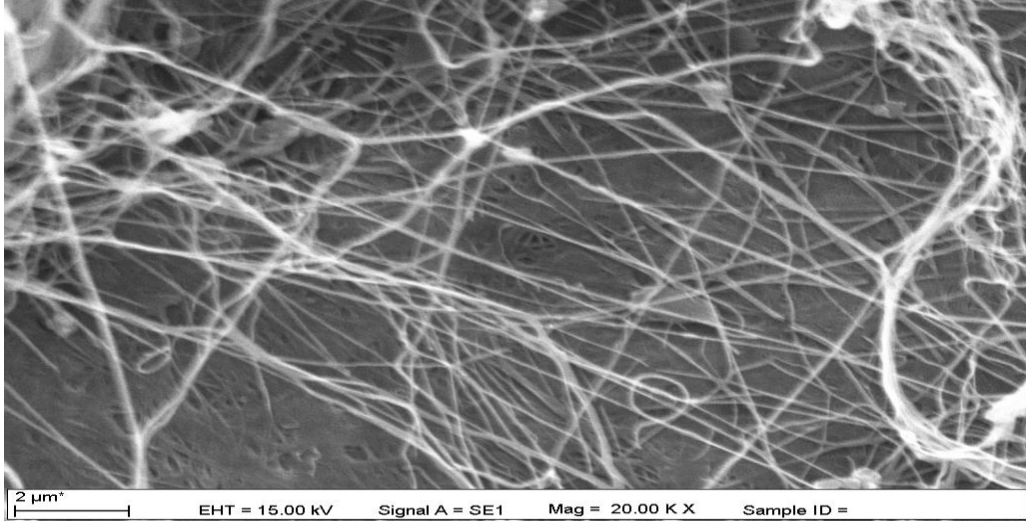
Şekil 4.13 BC-MIP nanofiberlere ait temas açısı görüntüsü.

#### **4.2.6. Nanofiberler MembranlarınTaramalı Elektron Mikroskopisi Analizi (SEM)**

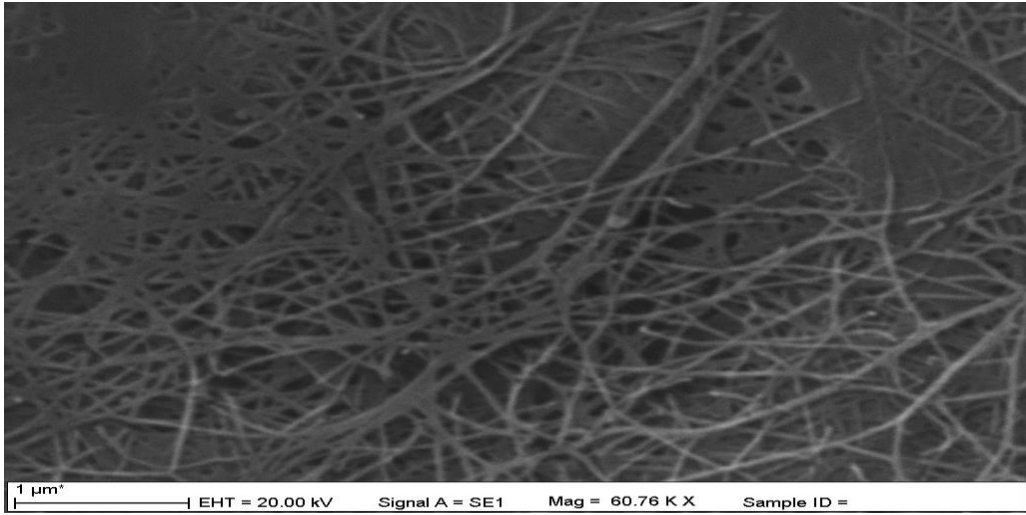
Hazırlanan BC, BC-NIP ve BC-MIP nanofiber membranların yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olmak için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'te 1, 2 ve 3 haftalık BC<sub>1</sub>, BC<sub>2</sub> ve BC<sub>3</sub> nanofiber yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Selülozun bakteriden arındırılması işleminin başarılı olduğu da SEM görüntülerinde bakterilerin görülmemesi ile teyit edilmiştir.

Şekil 4.16 ve 4.18'da çalışmada kullanılmak üzere seçilen 3 haftalık BC-MIP nanofiber membranların SEM görüntüleri, Şekil 4.19 ve 4.20'de ise 3 haftalık BC-NIP nanofiber membranların SEM görüntüleri görülmektedir.

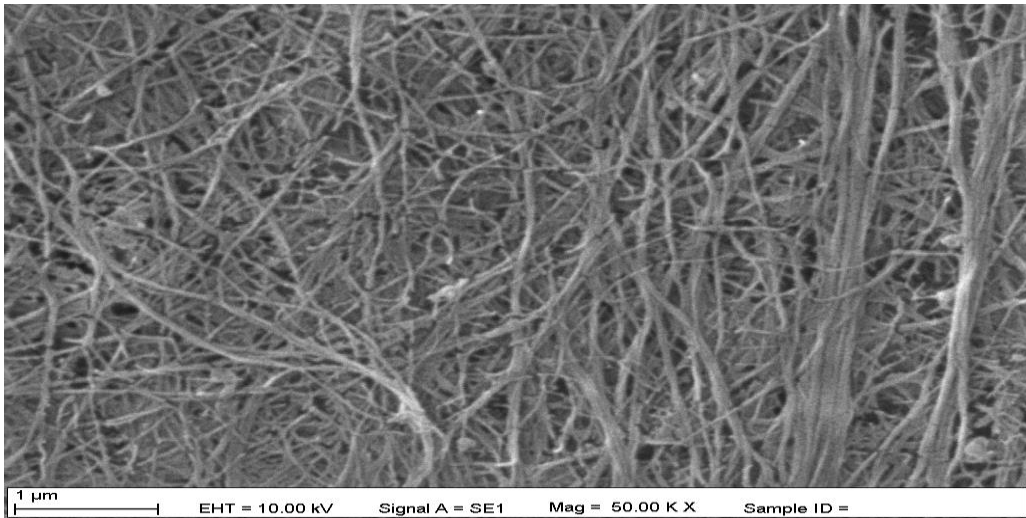
Şekil 4.20'de görüldüğü üzere bakteriyel selüloz nanofiberlerin fiber iplik çapı yaklaşık 50-100 nm arasındadır. Bu değerler literatür ile uyumludur [100]. Bu özellikleri, bakteriyel selüloza difüzyonel kısıtlamaları azaltarak, fenol moleküllerinin adsorpsiyonu kapasitesini ve hızını arttığını göstermektedir. Bakteriyel selülozların nanofiberlerin ağ yapısı moleküler baskılama işleminde hızlı difüzyon sağlayarak hedef moleküllerin seçici olarak bağlanmalarına imkân vermektedir. Şekil 4.20'de verilen BC nanofiberlerin görüntüleri incelendiğinde polimerizasyon sonrası BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların yapısında mikroglobüler küresel partiküllerin net bir şekilde oluştuğu ve BC yapısına tutulduğu açıkça görülmektedir. Bu durum MAPA-fenol ön-kompleksinin nanofiber yapıya girerek polimerleştiğini göstermektedir. Derazshamshir ve arkadaşlarının(2015) yaptığı çalışmada MAPA ve EGDMA varlığında hazırlanan moleküler baskılanmış polimerlerin benzer morfolojik özelliğe sahip olduğu rapor edilmiştir [47].



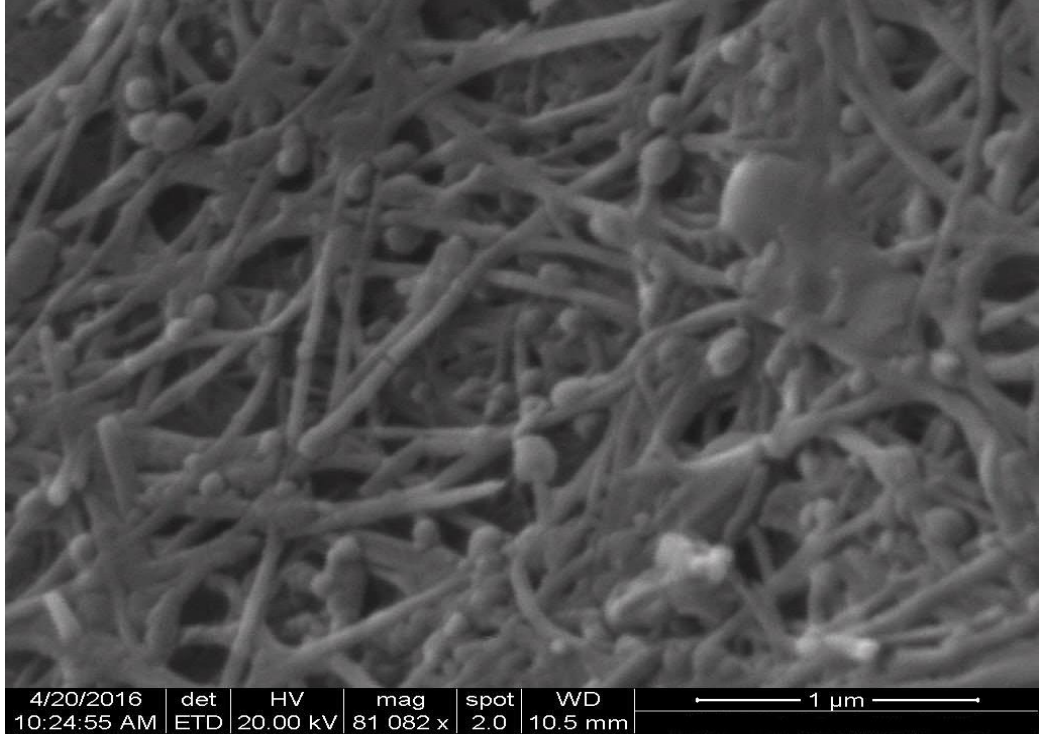
Şekil 4.14 1 haftalık BC SEM görüntüleri



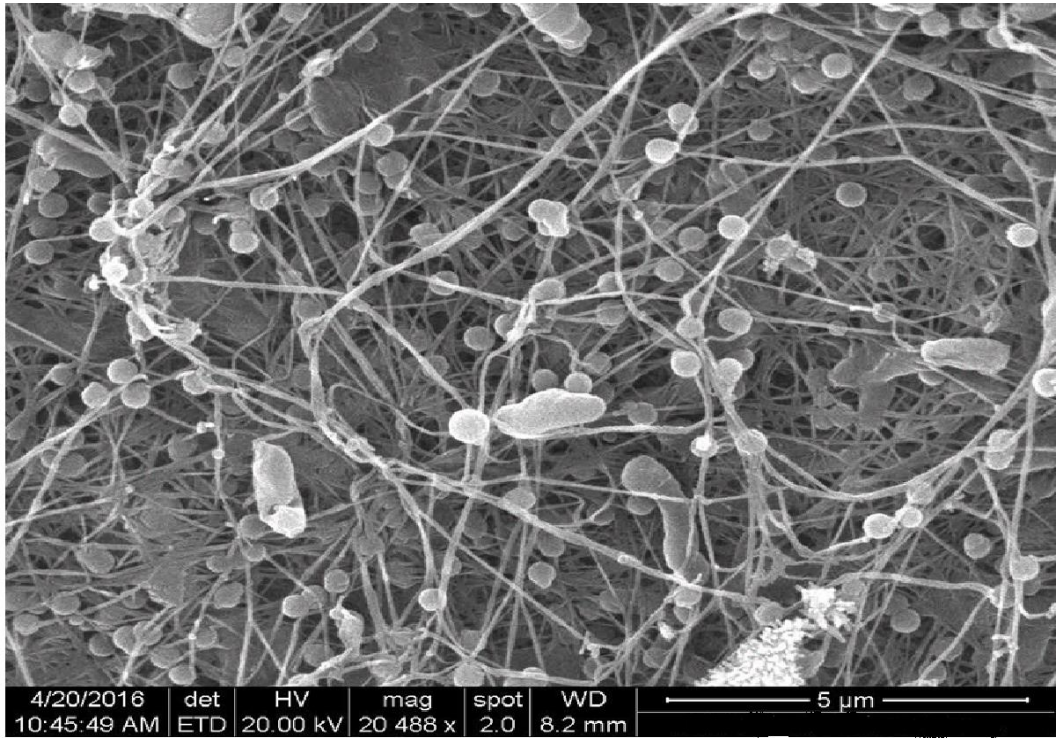
Şekil 4.15 2 haftalık BC SEM görüntüleri



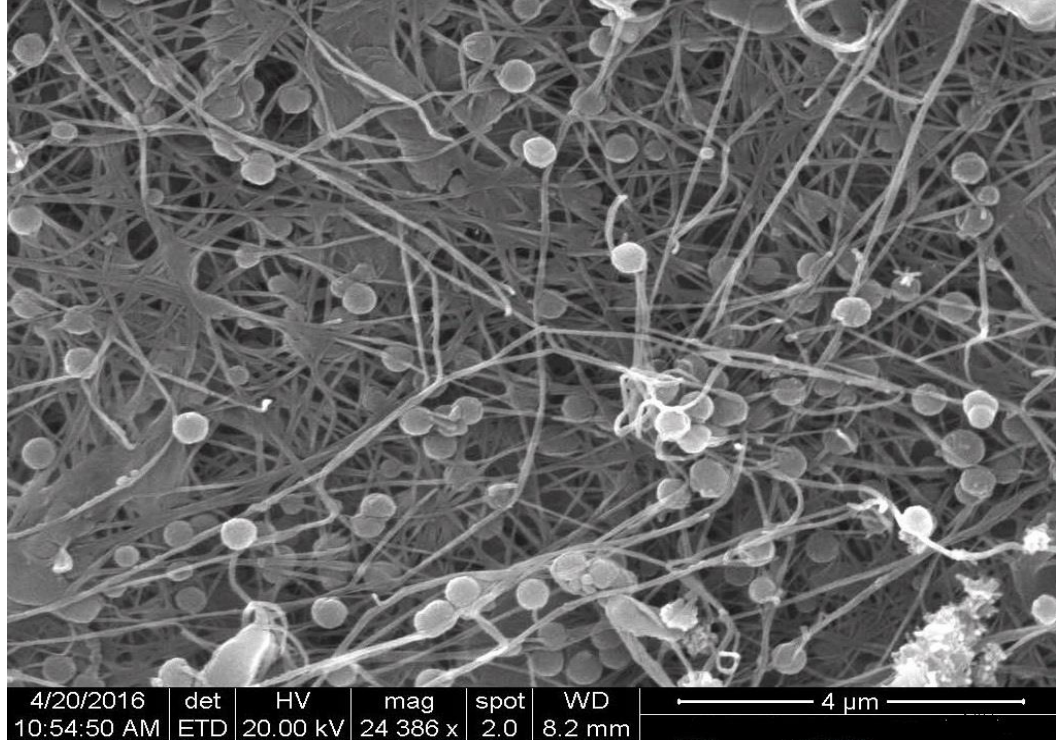
Şekil 4.16 3 haftalık BC SEM görüntüleri



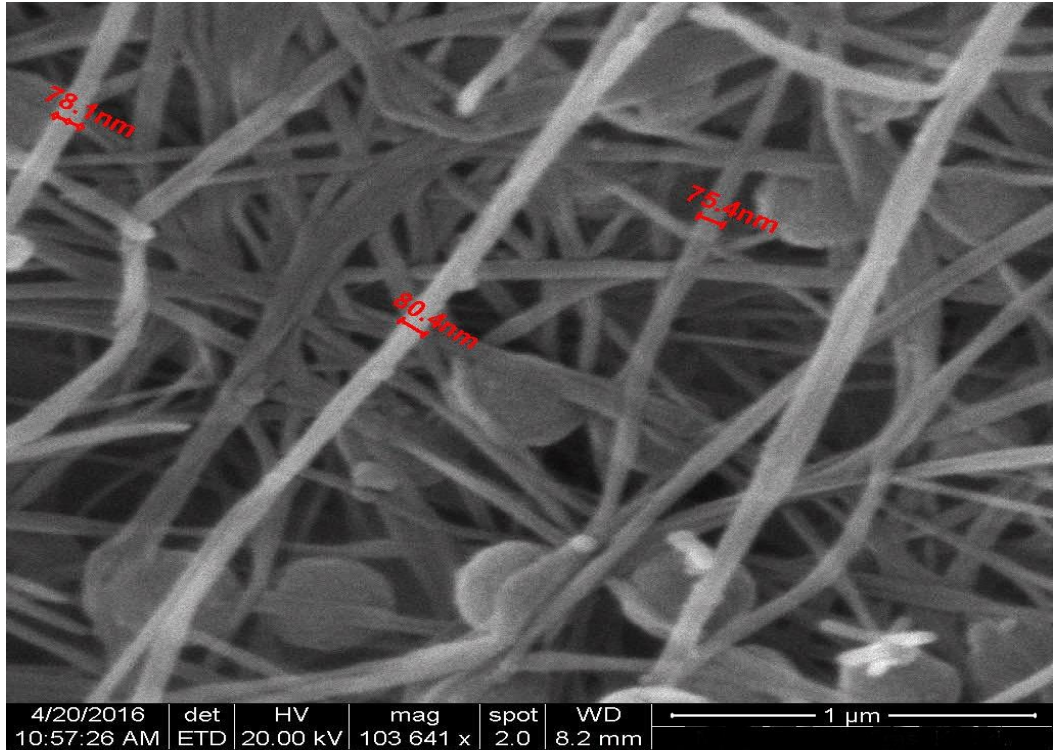
Şekil 4.17 3 haftalık BC-MIP SEM görüntüleri



Şekil 4.18 3 haftalık BC-MIP SEM görüntüleri



Şekil 4.19 3 haftalık BC-NIP SEM görüntüleri



Şekil 4.20 3 haftalık BC-NIP SEM görüntüleri

#### 4.2.7. Yüzey Alanı Analizi

Spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, toplam gözenek hacmi ölçüm değerleri BJH yöntemi ile hesaplanmıştır. BC-MIP ve BC-NIP yapısının spesifik adsorpsiyon yüzey alanları sırası ile 324.1 m<sup>2</sup>/g ve 285.1 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Moleküler baskılanmış nanofiberlerin seçici yüzey alanı, yüzeylerinde bağlanmış fenol moleküllerinin oluşturduğu kavimler sebebi ile baskılanmamış nanofiberlere göre daha yüksektir. Bu durum ölçümlerle de doğrulanmıştır. Elde edilen yüksek yüzey alanı değerleri sayesinde bakteriyel selüloz nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesinin oldukça büyük olduğu görülmüştür. Veriler yapılan diğer çalışmalar ile uyumludur [100, 119, 120].

Moleküler baskılanmış BC-MIP ve baskılanmamış BC-NIP yapısının spesifik yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve toplam gözenek hacimleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. MIP ve NIP nanofiber membranların fiziksel özellikleri

|        | Yüzey alanı <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | Toplam gözenek<br>hacmi <sup>b</sup> (mL/g) | Ortalama gözenek<br>çapı <sup>c</sup> (Å) |
|--------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| BC-MIP | 324.1±0.31                                      | 0.099±0.0001                                | 17.5±0.016                                |
| BC-NIP | 285.1±0.18                                      | 0.042±0.0002                                | 18.8±0.012                                |

<sup>a</sup> Çok noktalı BET metodu ile tayin edilmiştir.

<sup>b</sup> 20-245 Å arasındaki gözeneklerin BJH kümülatif desorpsiyon gözenek hacmi.

<sup>c</sup> 20-245 Å arasındaki gözeneklerin BJH kümülatif desorpsiyon gözenek çapı.

#### 4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Hedef molekül olan Fenol moleküllerinin MIP nanofiber membranlar ile bağlanma ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Moleküler baskılama tekniğinde polimer kompozisyonu çok önemlidir [121]. Fonksiyonel monomer seçiminde yüksek seçici bağlanma bölgeleri olan monomerlerin seçimine dikkat etmek gerekmektedir. Aslında fonksiyonel monomer seçimi aynı zamanda hedef molekülün yapısını belirlemektedir. Monomer/hedef molekül oranı yüksek seçicilikte bağlanma

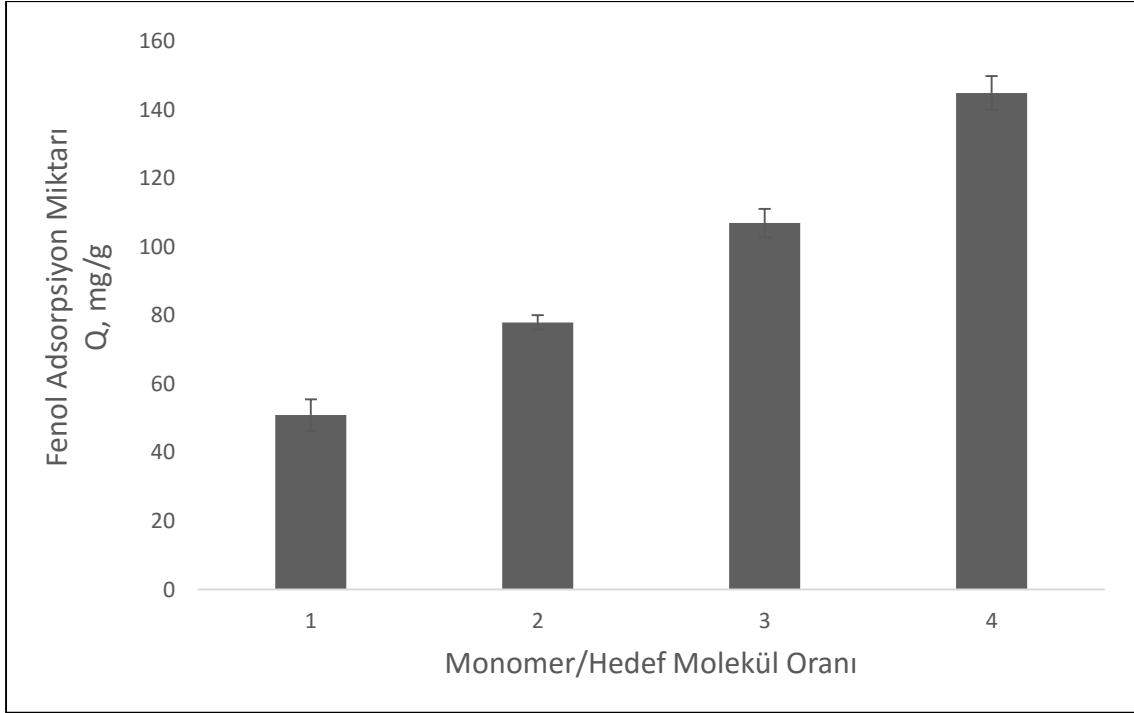
bölgelerinin oluşmasında kritik öneme sahiptir. Mesela monomer ile hedef molekül arasında sadece bir bağlanma bölgesi oluşursa, hedef molekül miktarı fonksiyonel monomer hedef molekül ile kompleks oluşturduktan sonra doyuma ulaşacaktır. Fakat hedef molekül ve monomer arasında birden fazla bağlanma bölgesi olursa hedef molekül doyuma ulaşamayacaktır. Foksiyonel monomer/çapraz bağlayıcı oranı moleküler baskılamada diğer bir kritik parametredir. Yüksek oranlarda fonksiyonel monomer seçici olmayan adsorpsiyona neden olabileceği gibi düşük miktarlarda çapraz bağlayıcı polimer yapısının oluşmamasına ve yetersiz baskılamaya sebep olabilecektir. Düşük miktarda fonksiyonel monomer zayıf ve düşük bağlanma kapasitesine sebep olacaktır. [122-124]

Tezin bu bölümünde ise BC-MIP nanofiber membranların adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları verilerek tartışılmıştır.

#### **4.3.1. Monomer-Hedef Molekül Oranı Etkisi**

Hedef molekül fenolün kimyasal ve geometrik olarak kavitelerini oluşturmada fonksiyonel monomer miktarı önemli bir parametredir. Polimerizasyon koşullarını araştırmada ilk olarak fonksiyonel monomer/hedef molekül oranları araştırılmıştır. Polimerizasyon sonrası oluşan nanokavitelerin oluşması hedef moleküllerin bağlanması için önemli parametrelerden birisidir. Yüksek seçicilikte adsorpsiyonun gerçekleşmesi için fonksiyonel monomerde bulunan fonksiyonel grupların hedef molekül ile etkileşiminin fazla olması gerekmektedir.

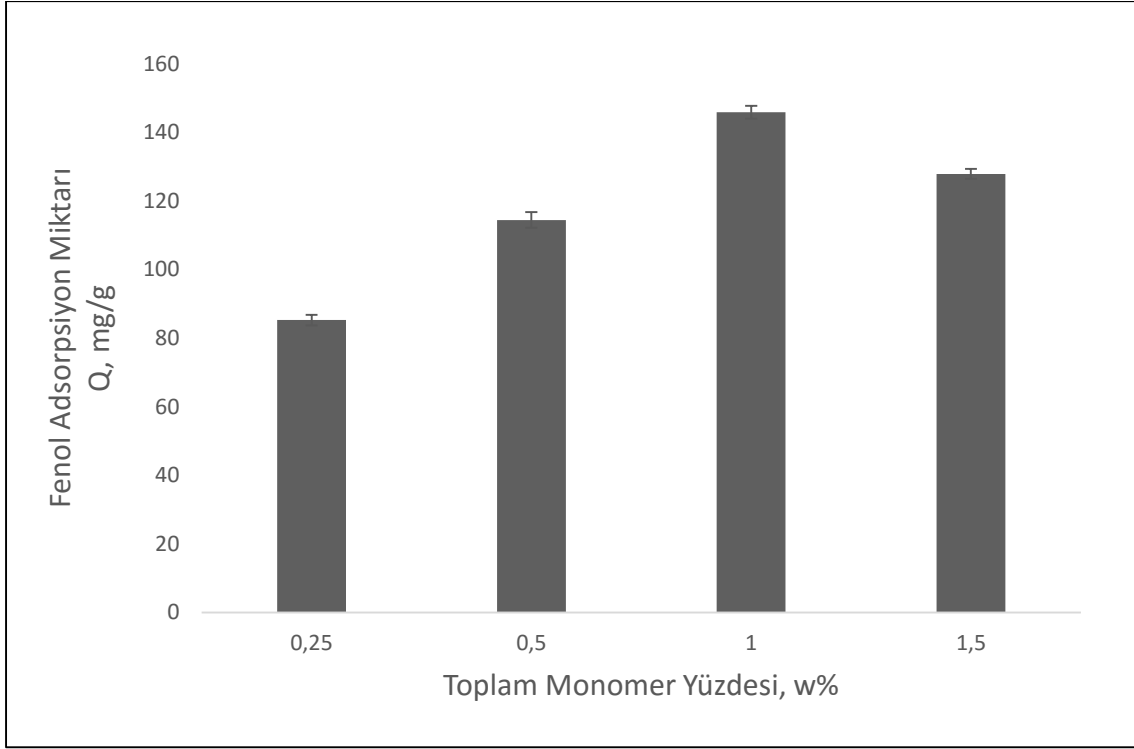
Hedef molekül miktarı sabit tutularak fonksiyonel monomerin hedef moleküle mol oranı 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olacak şekilde değiştirilmiştir. Şekil 4.21' de görüldüğü gibi çalışmamızda maksimum fenol adsorpsiyon kapasitesi 4:1 fonksiyonel monomer/hedef molekül oranında elde edilmiş olup 4:1 (145,6 mg/g) değeri 3:1 (107,5 mg/g) 3:1 (78,4 mg/g) ve 1:1 (51,5 mg/g) mol oranında elde ettiğimiz değerlerden önemli düzeyde yüksektir [125]. Fonksiyonel monomer miktarının artması ile fenol ile etkileşime girebilecek grupların ve etkileşimlerin sayısının artmıştır ve böylece polimerizasyon işlemi sırasında oluşan baskılanmış bölgelerin sayısının arttığı gözlemlenmiştir. Tez çalışmasına 4:1 mol oranında monomer/hedef molekül oranı seçilerek devam edilmiştir.



Şekil 4.21 BC-MIP nanofiberlerin farklı monomer/hedef molekül oranlarında adsorpsiyon kapasiteleri (fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dak.; sıcaklık 25°C)

#### 4.3.2. Toplam Monomer Oranı Etkisi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek üzere optimum kütlece toplam monomer oranının %0,25%-%1,5 aralığında adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. 4:1 oranında yapılan çalışmalarla şekil 4.22’de görüldüğü üzere BC-MIP nanofiber membranların kütlece farklı toplam monomer oranlarında adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin kütlece %1 toplam monomer oranında olduğu tespit edilmiştir. %0.25 ve %0.5 toplam monomer oranlarından %1 toplam monomer oranına kadar adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüştür. Toplam monomer oranı %1 oranını geçtikten sonra adsorpsiyon kapasitesi düşüşe geçmektedir. Optimum toplam monomer oranının kütlece %1 oranında olduğu belirlenmiştir. Toplam monomer oranının optimum değerden yüksek olması hedef molekülün hazırlanan BC-MIP nanofiber membranlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını zorlaştırmıştır. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur [78].

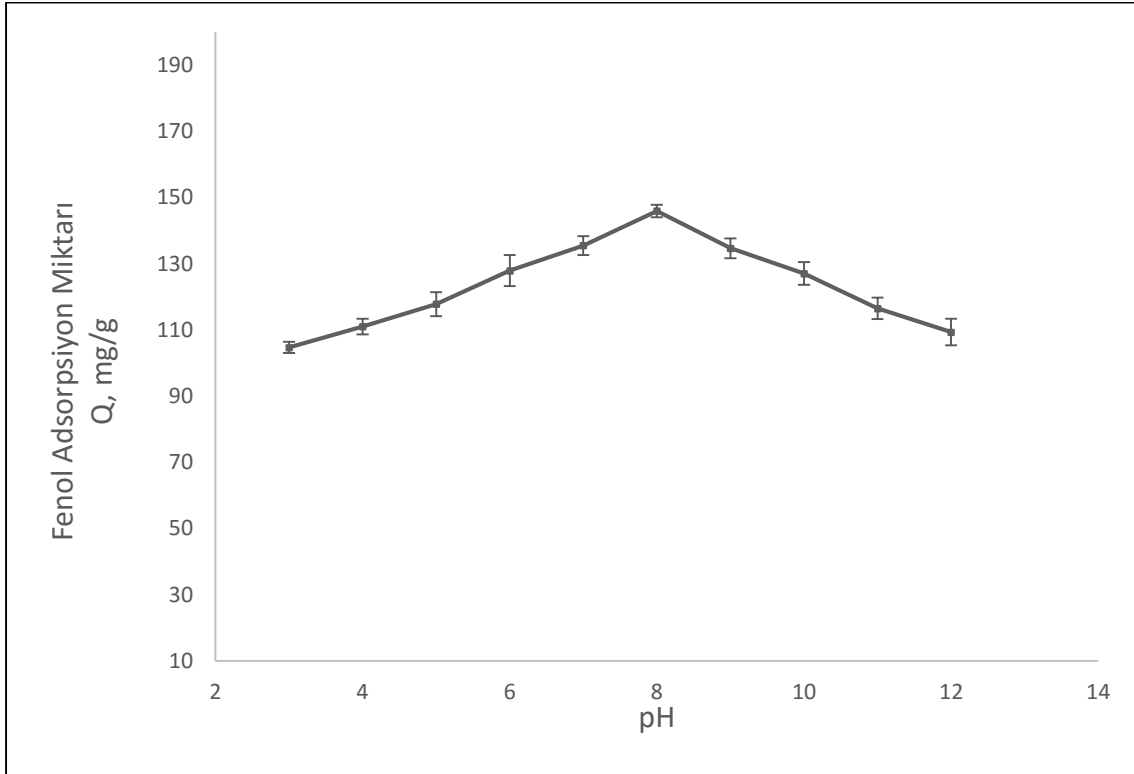


Şekil 4.22 BC-MIP nanofiberlerin farklı kütlece toplam monomer oranlarında adsorpsiyon kapasiteleri (Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dak.; sıcaklık 25°C)

#### 4.3.3. pH Etkisi

Moleküler baskılama işleminde hedef moleküle özgü bağlanma bölgelerinin oluşturulması için polimerizasyon ortamına hedef molekül eklenmektedir. Ortam pH'sının adsorpsiyon işlemine etkisi önemli olduğundan, bu önem literatürde de vurgulandığından MIP çalışmamızda optimum pH değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır [4, 85, 126]. Bazı MIP'ler kullanılarak fenol adsorpsiyon çalışmalarında pH değeri optimum aralığı asidik seviyelerde bulunurken bazı çalışmalarda nötral yada bazik olabilmektedir [4, 127-129]. Fenol baskılanmış bakteriyel selülozlardan fenol adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisini araştırmak amacıyla pH:3.0-12 değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. pH taraması ve diğer adsorpsiyon çalışmalarının deneyleri, 2.5 mg/ml derişime sahip fenol çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi BC-MIP nanofiber membranlar kullanılarak yapılan çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine pH:8'de erişilmiştir. Fenol molekülü pKa değeri 10'dur. Bu yüzden pH:8.0'de fenol

pozitif yüklenmektedir. Çalışmada kullanılan fonksiyonel monomer MAPA'nın yapısında bulunan fenilalanin grubunun izoelektrik noktası  $pI:5.48$ 'dir ve  $pH:8.0$ 'de MAPA molekülü negatif yüklenir. Dolayısıyla fenol molekülleri ile adsorbentin yapısındaki MAPA monomeri arasında muhtemel elektrostatik etkileşimler gerçekleşmektedir. Bu yüzden daha sonraki fenol adsorpsiyon çalışmalarında  $pH:8.0$ 'de çalışılmıştır.

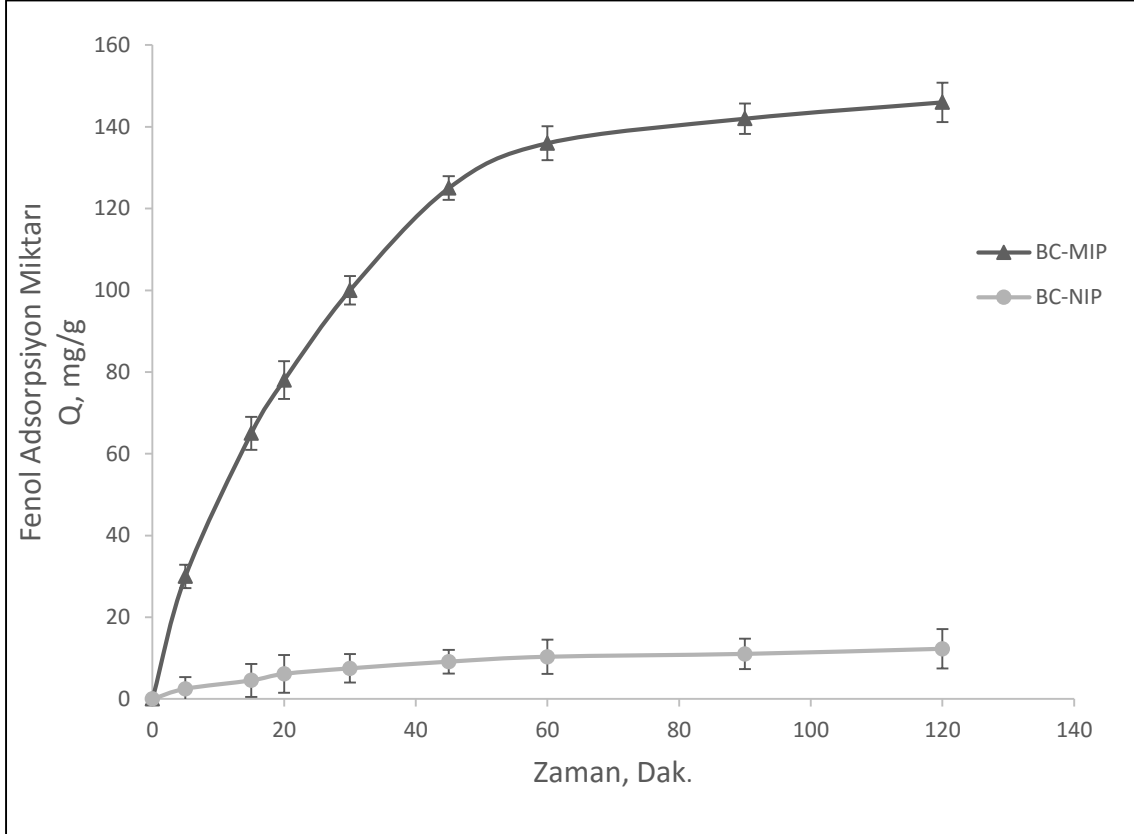


Şekil 4.23 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi (Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; etkileşim süresi: 60 dak.; sıcaklık 25°C)

#### 4.3.4. Adsorpsiyon Süresi Etkisi

Adsorpsiyon çözeltisinden farklı zamanlarda (5-120 dak.) örnekler alınarak BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler için adsorplanan fenol miktarı belirlenmiştir. BC-NIP nanofiber yapıların fenol adsorpsiyon kapasitesi BC-MIP nanofiberlere göre çok düşük bulunmuştur. Fenol ile baskılanmış BC-MIP nanofiber membranlar için Şekil 4.24'den de görüldüğü üzere, 60. dakikadan itibaren adsorpsiyon kapasitesinin doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi verilerine göre bu sürede

adsorbentin analiti bağlama bölgelerinin doygunluğa ulaştığı düşünülmektedir. Optimum temas süresi 60 dakika olarak tespit edilmiş ve tüm çalışmalarda bu süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bakteriyel selüloz nanofiberlerin yüksek gözenekliliğe sahip üç boyutlu yapısından dolayı difüzyon kısıtlamalarını azaltarak BC-MIP nanofiberlere fenol adsorpsiyon işlemi literatürdeki birçok adsorbente kıyasla daha hızlı gerçekleşmiştir [74].

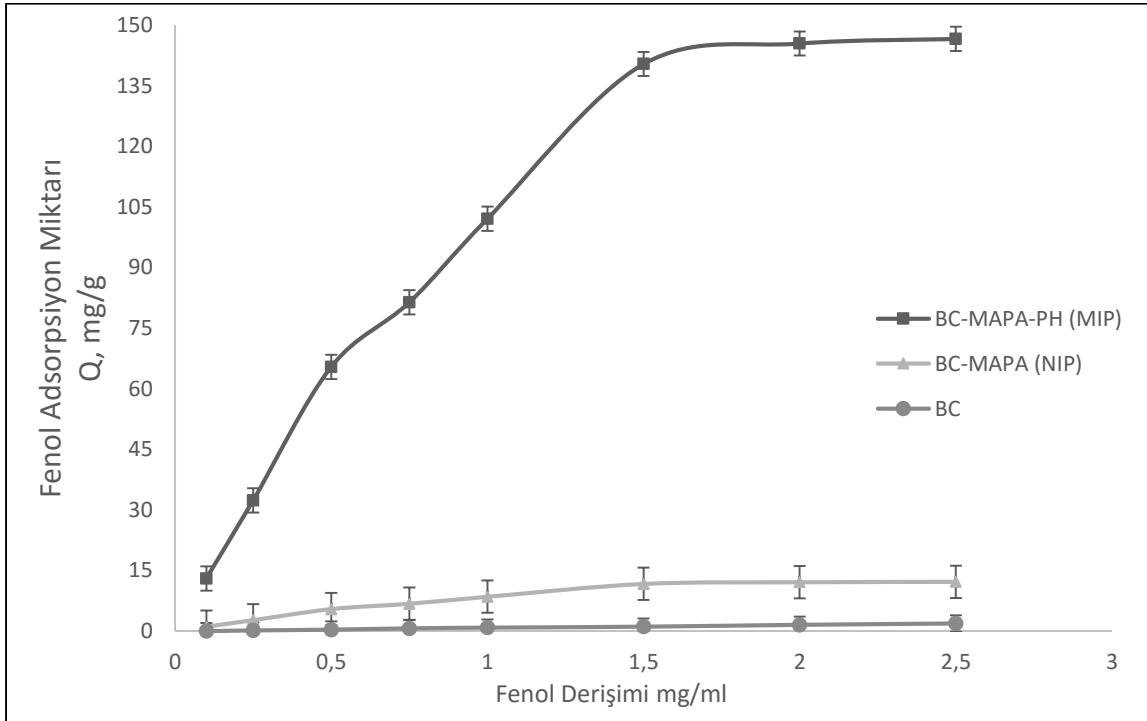


Şekil 4.24 BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların fenol adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; Sıcaklık 25°C, pH: 8.0, Etkileşim Süresi 120 Dakika)

#### 4.3.5. Fenol Derişiminin Etkisi

Fenol baskılanmış BC-MIP nanofiberlere fenol adsorpsiyonunun, ortamdaki fenol derişimi ile değişimi Şekil 4.25’de ile gösterilmektedir. Deneysel çalışmada BC-MIP nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için 0.1-2.5 mg/mL derişimlerine sahip fenol çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.25’de görüldüğü gibi, çözeltideki fenol konsantrasyonunun artmasıyla, BC-MIP nanofiberlerin

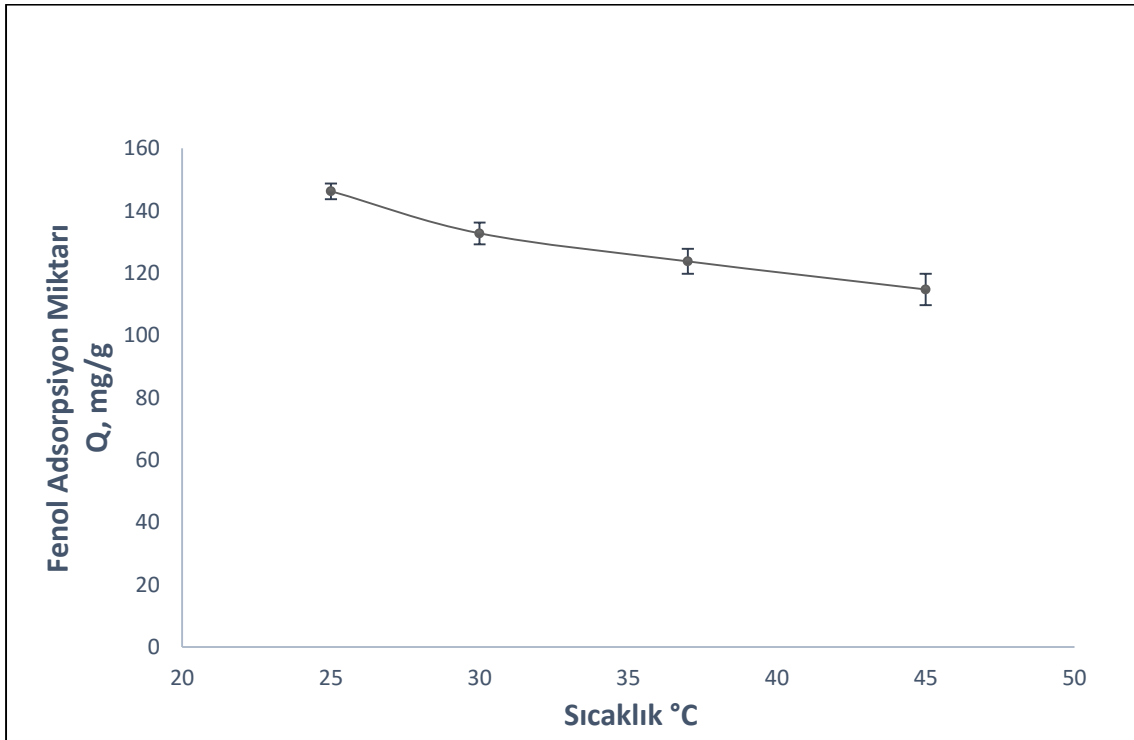
adsorpsiyon kapasitesi 1.5 mg/mL fenol konsantrasyonuna kadar hızla artmış ve fenol molekülünün bağlanabileceği spesifik kavitelerin dolmasıyla yaklaşık 2.5 mg/mL fenol konsantrasyonunda dengeye ulaşmıştır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı da ( $\Delta C$ ) artmakta ve adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. BC-MIP nanofiberlerin 2.5 mg/ml fenol konsantrasyon değeri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 146 mg/g'dır. BC-MIP nanofiberden fenol uzaklaştırma oranı 2.5 mg/ml fenol çözeltisi için %96 olarak bulunmuştur. Fenol baskılanmamış BC-NIP nanofiberlere fenol adsorpsiyon kapasitesi 2.5 mg/ml fenol konsantrasyonunda 12 mg/g nanofiber olarak tespit edilmiştir. Baskılama etkinlik faktörü, BC-MIP nanofiberlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin BC-NIP nanofiberlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesine bölünmesi ile hesaplanmış ve yaklaşık 12 olarak bulunmuştur. Moleküler baskılama tekniği ile sentezlenmiş adsorbentlerde, hedef moleküller yüzeyde baskılanmış molekülü tanıyan bölgelere daha kolay bağlanmaktadır. [85]. Aynı şekilde sadece bakteriyel selüloz için adsorbsiyon kapasitesinin daha da düşük olduğu gözlenmiş ve 1.9 mg/g nanofiber olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar bakteriyel selüloz nanofiberler yüzeyinde moleküler fenol baskılama işleminin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.25 Nanofiber membranların fenol adsorpsiyonuna fenol derişiminin etkisi. (pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dak.; sıcaklık 25°C)

#### 4.3.6. Sıcaklık Etkisi

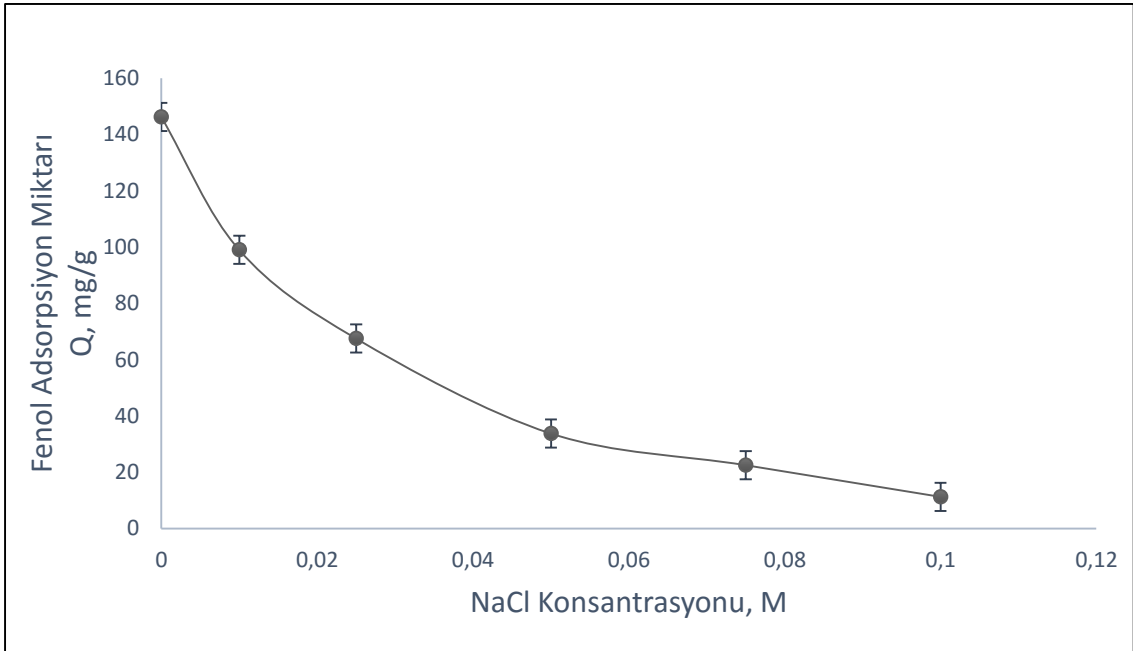
Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25°C, 30°C, 37°C ve 45°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Şekil 4.26'da artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. . Fenol-MAPA arsaındaki etkileşimler hidrofobik, elektrostatik ve  $\pi$ - $\pi$  gibi etkileşimlerdir [130, 131]. Hidrofobik etkileşimler dolayısıyla fenol molekülünün BC-MIP nanofiber membran üzerine adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık ile artması beklenmektedir [132]. Ancak Şekil 4.26'da görüldüğü üzere artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyon işleminde baskın etkileşimin hidrofobik kaynaklı olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla elektrostatik kaynaklı etkileşimin adsorpsiyon işleminde baskın rol oynadığı görülmektedir. Ciddi miktarda bir azalmanın olmaması, adsorpsiyonda hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerin birlikte çalıştığını göstermektedir. Deneysel çalışmalar adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu göstermektedir[133].



Şekil 4.26 MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; etkileşim süresi: 60 dakika)

#### 4.3.7. İyonik Şiddet Etkisi

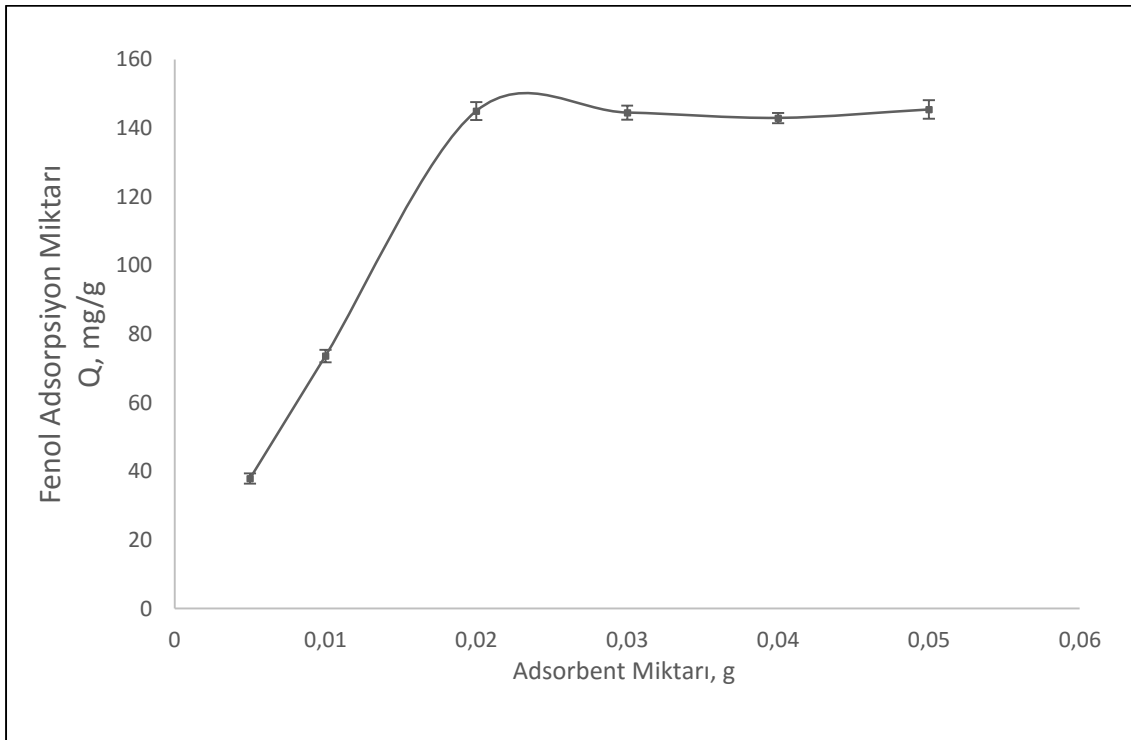
Çözelti ortamlarına iyon eklenmesi ile iyonik şiddetin artması BC-MIP nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Tuz molekülleri fenol ve fenilalanin molekülleri ile elektrostatik etkileşime girerek bağlanma bölgelerini kapatabilir[4]. İyonik şiddetin fenol adsorpsiyonuna etkisini incelemek için NaCl tuzu ile çalışılmıştır. NaCl konsantrasyonu 0.01-0.1 M aralığında iken fenol adsorpsiyonunun değişimi gözlemlenmiştir. İyonik şiddetin artması ile adsorpsiyon kapasitesinde azalma gerçekleştiği Şekil 4.27’de ifade edilmiştir. 0.1 M NaCl konsantrasyonundan sonra bağlanma bölgelerinin doyuma ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç, fenol ile ligand arasında etkileşimin beklenildiği üzere elektrostatik etkileşim olduğunu ve hidrofobik etkileşimlerinde rol oynadığını göstermektedir. Tuz derişiminin artması ile adsorpsiyon ortamındaki katyon/anyon etkileşimleri de etkilenmektedir. Diğer yandan elektron alıcı ve verici grupların tuz iyonları tarafından maskelenmesi sebebi ile fenol adsorpsiyonunu inhibe edilmektedir. Bu durum adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde azalmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.27 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna NaCl konsantrasyonu etkisi. (Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; Sıcaklık 25°C, pH:8.0.)

#### 4.3.8. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon ortamındaki adsorbent miktarının etkisini araştırmak için, pH:8.0'de, 60 dakikalık etkileşim süresi ile 2,5 mg/mL fenol derişiminde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiş, 0,02 g adsorbent miktarından itibaren fenol bağlanma bölgelerinin fenol ile bağlanarak doygunluğa ulaştığı ve adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde değişmediği tespit edilmiştir. Böylelikle daha sonraki çalışmalar için adsorbent miktarı 0,02 g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 BC-MIP nanofiberlerin fenol adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi. (Sıcaklık 25°C, pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dakika)

#### 4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent ile hedef molekül arasında gerçekleşen adsorpsiyon işleminin mekanizmasını adsorpsiyon izotermi tanımlar. Bu izotermi, iki faz dengede olduğu durumda, çözeltideki analit konsantrasyonu ve katı faza adsorplanmış analit miktarının ölçülmesi ile belirlenmektedir. Adsorpsiyon işlemi, adsorbent yüzeyindeki

madde konsantrasyonu ile çözeltinin içinde bulunan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanıncaya dek sürer. Fenol moleküllerinin bakteriyel selüloz nanofiberler ile etkileşimini belirlemek amacıyla kullanılan Langmuir izoterminde adsorbantın adsorpsiyon yüzeyi üzerinde homojen olarak dağıldığını kabul ederken, Freundlich izotermi, farklı bağlanma enerji bölgeleri ile heterojen adsorpsiyon bölgelerinin oluştuğunu tanımlamaktadır [4, 134]. Fenolün MIP tekniği ile sulardan uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda hem Langmuir hem de Freundlich izoterminde uyan çalışmalar bulunmaktadır [86, 87, 89, 128, 135].

Langmuir adsorpsiyon modelinde temel ilke, iyi tanımlanmış bölgelere sabit sayıda molekül adsorplandığı ve her bir tanımlanmış bölgenin yalnızca bir molekül tutacağına dayanmaktadır. İyi tanımlanmış bu bölgelerin birbirinden uzak ve enerji bakımından eşit, olduğu ve bu durumdan dolayı da komşu bölgelere adsorplanan moleküllerin arasında etkileşim bulunmadığı kabul edilmektedir [52].

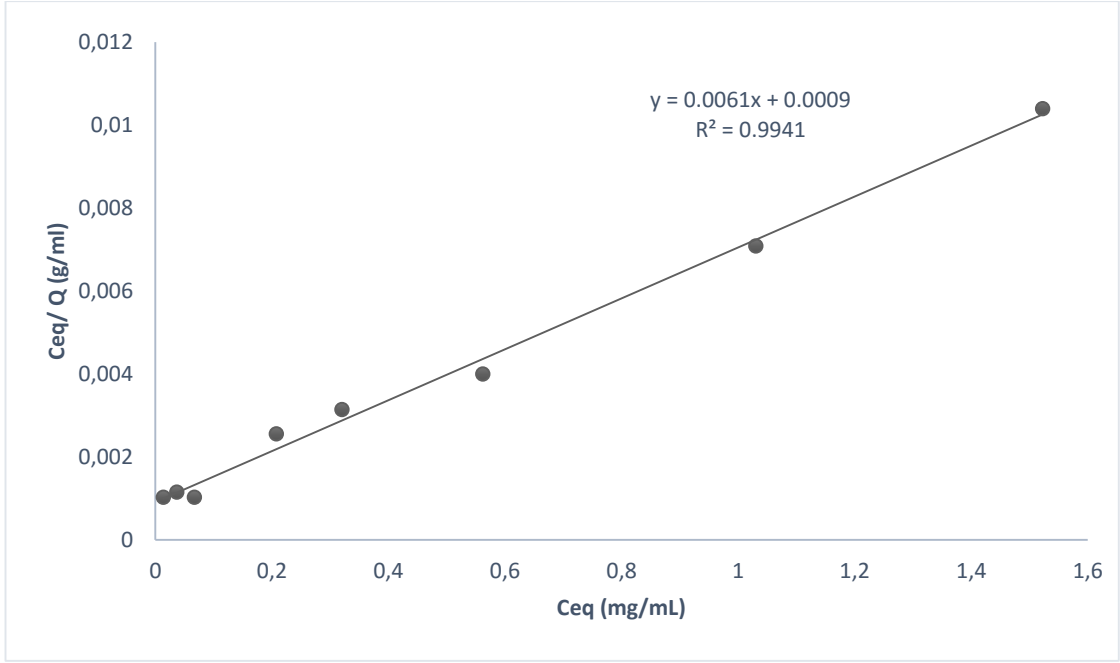
Langmuir adsorpsiyon izotermi Eşitlik 4.1'de verilmiştir. Moleküler baskılanmış nanofiberlerin fenol için denge verilerinin değişimleri doğrusal bir eğri oluşturmaktadır. Eğer sistemden doğrusal bir grafik elde ediliyorsa bu sistemin Langmuir modeline uyduğunu gösterir.

$$Q_{eq} = \frac{Q_{maks} \cdot b \cdot C_{eq}}{(1 + b \cdot C_{eq})} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

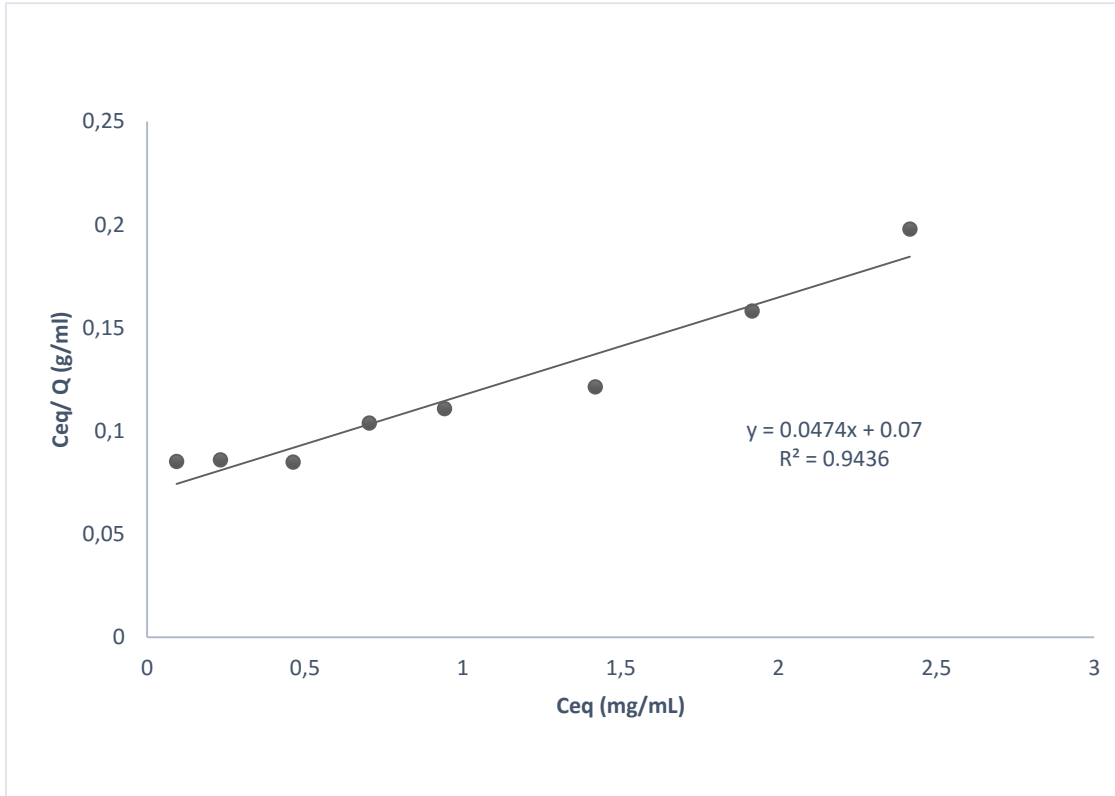
Eşitlikte; Q adsorplanmış fenol miktarı (mg/g),  $C_{eq}$  dengedeki fenol derişimi (mg/ml), b Langmuir sabiti (ml/mg) ve  $Q_{maks}$  (mg/g) maksimum fenol adsorpsiyon kapasitesi değerlerini ifade etmektedir. Eşitlik doğrusallaştırılsa;

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \left[ \frac{1}{Q_{maks} \cdot b \cdot C_{eq}} \right] + \left( \frac{1}{Q_{maks}} \right) \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

elde edilir.  $1/C_{eq}$  değerine karşı  $1/Q$  grafiğinin y eksenini kestiği nokta  $1/Q_{maks}$  değerini ve eğimi de  $1/Q_{maks} \cdot b$  değerini vermektedir. BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranlar için çalışmamızdan elde edilen Langmuir İzotermi grafiği şekil 4.29 ve 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.29 BC-MIP nanofiberler için Langmuir İzotermi  
(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dak., sıcaklık 25°C)



Şekil 4.30 BC-NIP nanofiberler için Langmuir İzotermi  
(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, Etkileşim süresi: 60 dak.; sıcaklık 25°C)

Yapılan çalışmada, fenol baskılanmış ve baskılanmamış nanofiber membranlara ait maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $Q_{max}$ ) BC-MIP için 163 mg/g ve BC-NIP için 21 mg/g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7). Langmuir korelasyon katsayıları ( $R^2$ ), hem BC-MIP hem de BC-NIP nanofiberler için yüksektir (MIP için 0.9941 ve NIP için 0.9436). Sonuçlar, Langmuir adsorpsiyon modelinin daha uygun olduğunu göstermekte, diğer bir deyişle, moleküler baskılama esnasında oluşturulan kaviteelerin homojen dağıldığı, eş enerjili ve yanıl etkileşimin olmadığını söylemek mümkündür.

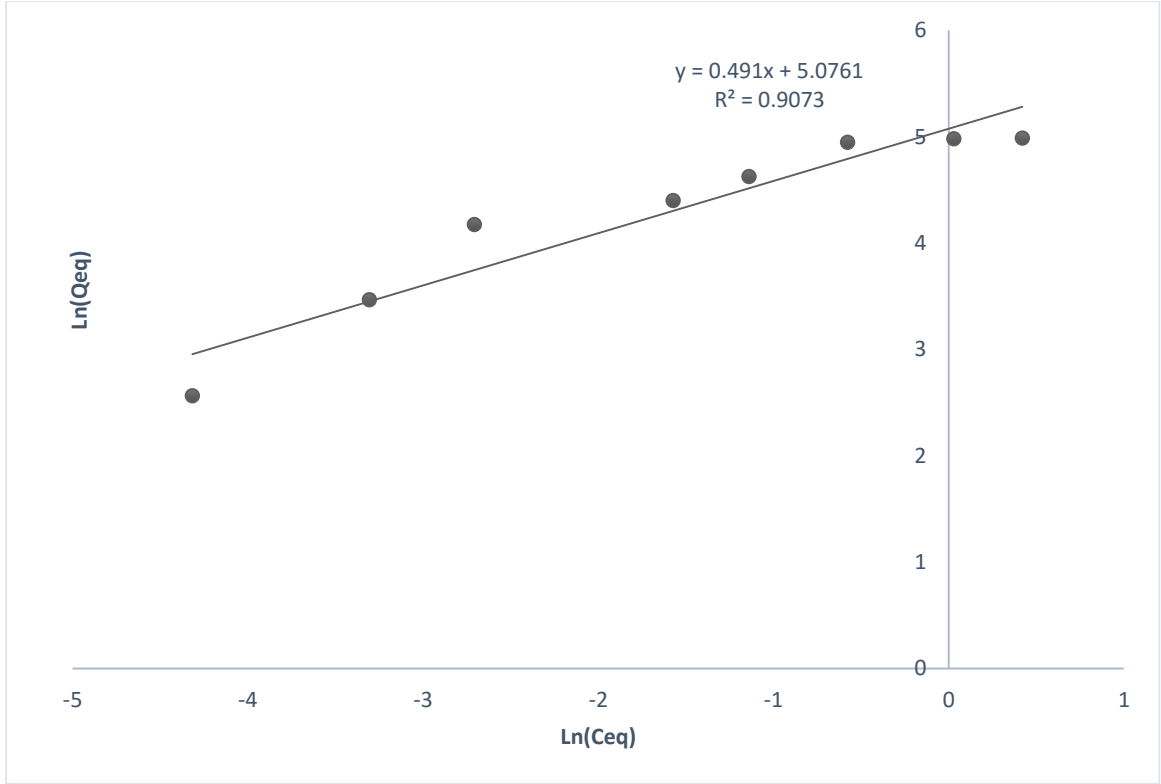
Freundlich izotermine uygunluk heterojen adsorpsiyonu tanımlar. Freundlich izotermi tersinir adsorpsiyonu belirtir ve Langmuir izotermi gibi tek katmanlı adsorpsiyon ile kısıtlı değildir. Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk aslında, adsorpsiyonun çok katmanlı olduğunu ifade etmektedir [136]. Deneysel olarak basit formül şu şekildedir;

$$Q_{eq} = K_f \times (C_{eq})^{1/n} \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

Bu eşitlikte  $Q_{eq}$  adsorpsiyon miktarını (mg/g),  $K_f$  adsorpsiyon kapasitesini,  $C_{eq}$  çözeltideki adsorbent derişimini (mg/L), ve  $1/n$  Freundlich katsayısını ifade etmektedir. Bu katsayı aynı zamanda sistemin heterojenitesini göstermektedir.  $K_f$  ve  $1/n$  değerleri eşitlik 4.4'ün logaritması alındıktan sonra ve  $\ln Q_{eq}$ 'ye karşı  $\ln C_{eq}$  doğrusal grafiğinin çizilmesi sonucu hesaplanır. Şekil 4.31'de çizilen grafik verilmiştir.

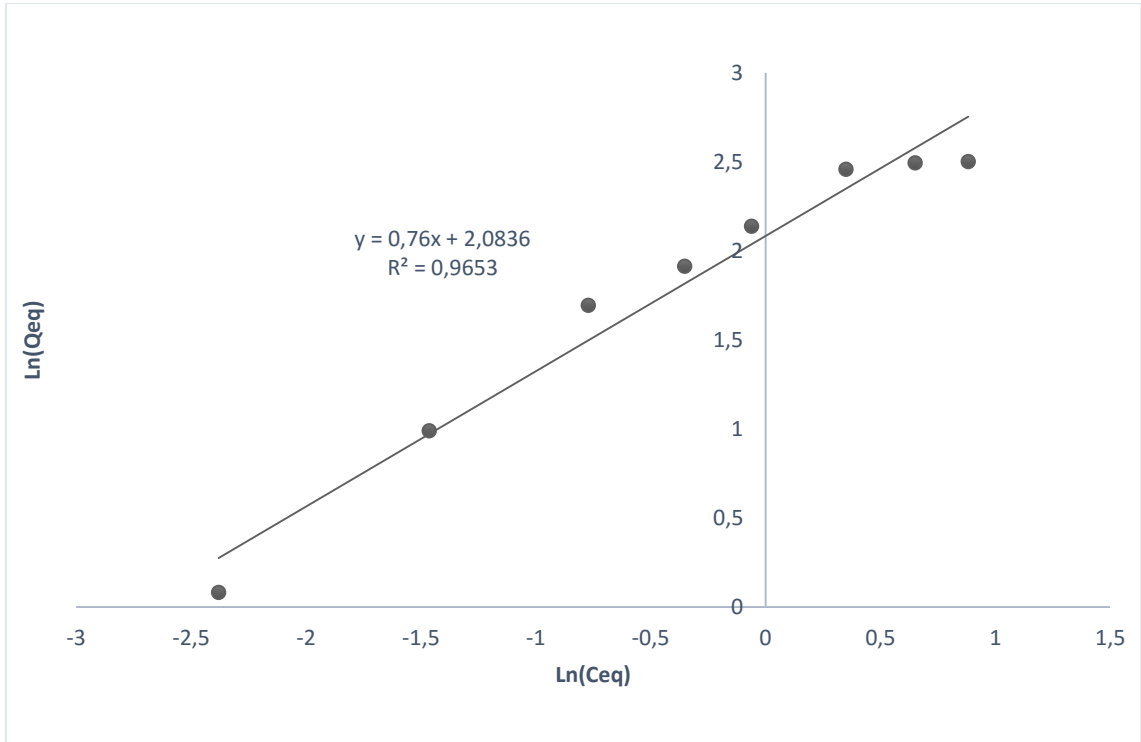
$$\ln Q_{eq} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times (\ln C_{eq}) \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

Şekil 4.31 ve 4.32'de BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranlar için Freundlich İzotermi görölmektedir.



Şekil 4.31 BC-MIP nanofiberler için Freundlich İzotermi

(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dakika; sıcaklık 25°C)



Şekil 4.32 BC-NIP nanofiberler için Freundlich İzotermi

(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dakika, sıcaklık 25°C)

$K_f$  ve  $1/n$ , Freundlich izotermine sistemin yüzey heterojenitesini belirten iki önemli parametredir. Bu parametrelerden  $1/n$ , yüzey heterojenite indeksidir.  $1/n$  değeri 1'e yaklaştıkça sistemin homojenitesi,  $n$  değeri sıfıra yaklaştıkça heterojenitesi artmaktadır. Çalışmamızda hesaplanan ve Çizelge 4.5'de verilen  $n$  değeri, hazırlanan BC-MIP ve BC-NIP nanofiberlerin homojen bağlanma bölgelerinin olduğunu ifade etmektedir ki bu sonuçlar heterojen bağlanma bölgelerini gösteren Freundlich adsorpsiyon izotermine uyum sağlamamaktadır. Bu değerler ve regresyon katsayıları incelendiğinde, BC-MIP nanofiberler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi çok katmanlı adsorpsiyon şeklinde olmadığı görülmektedir. Bu durum Freundlich izotermine göre farklı bağlanma enerjilerinde, seçici bağlanma bölgelerinin, yarı seçici bağlanma bölgelerinin ve seçici olmayan bağlanma bölgelerinin olduğunu göstermektedir[4].

Fenol adsorpsiyonu için Langmuir izotermi ile bulunan  $Q_{max}$  deneysel değere yakın olup, regresyon katsayı değerinin ( $R^2:0,9941$ ) daha yüksek olması sebebi ile adsorpsiyon modelinin Langmuir modeline uygun olduğu görülmektedir (Şekil 4.29).

Çizelge 4.5. Fenol adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon değerleri ve korelasyon katsayıları.

|     |                         | Langmuir İzotermi Sabitleri |                |        | Freundlich İzotermi Sabitleri |       |        |
|-----|-------------------------|-----------------------------|----------------|--------|-------------------------------|-------|--------|
|     | $Q_{deneyse}$<br>(mg/g) | $Q_{max}$<br>(mg/g)         | $b$<br>(ml/mg) | $R^2$  | $K_f$                         | $1/n$ | $R^2$  |
| MIP | 146                     | 163                         | 6.81           | 0.9941 | 160                           | 0.49  | 0.9073 |
| NIP | 12                      | 21                          | 0,68           | 0,9436 | 8                             | 0.76  | 0.9653 |

#### 4.5. Adsorpsiyon Kinetik Model Çalışmaları

Kimyasal etkileşim ve kütle transferi gibi parametrelerin adsorpsiyon prosesindeki kontrol eden mekanizmaları görebilmek için deney sonuçlarını matematiksel kinetik modeller ile test etmek gereklidir. Optimum adsorbent-adsorban temas süresi diğer bir deyişle alıkonma süresi adsorpsiyon kinetiği model çalışmaları ile tespit edilir. Adsorpsiyon kinetik model çalışmaları adsorpsiyon prosesinin hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasını sağlamada önemli bir yöntemdir. Birinci ve ikinci derece kinetik modeller çalışmamızda elde edilen deney verilerine uygulanmıştır. Ölçtüğümüz derişimlerin adsorbentin yüzey derişimi ile eşit olduğu varsayılarak çalışmalar yürütölmüştür. Lagergren birinci-derece hız denklği sıvı çözeltilerden katı yüzeye adsorpsiyonda en sık kullanılan eşitliklerdendir. Şekil 4.5’de ifade edilmektedir [137].

$$\left(\frac{\Delta Q_t}{dt}\right) = k_1 \times (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

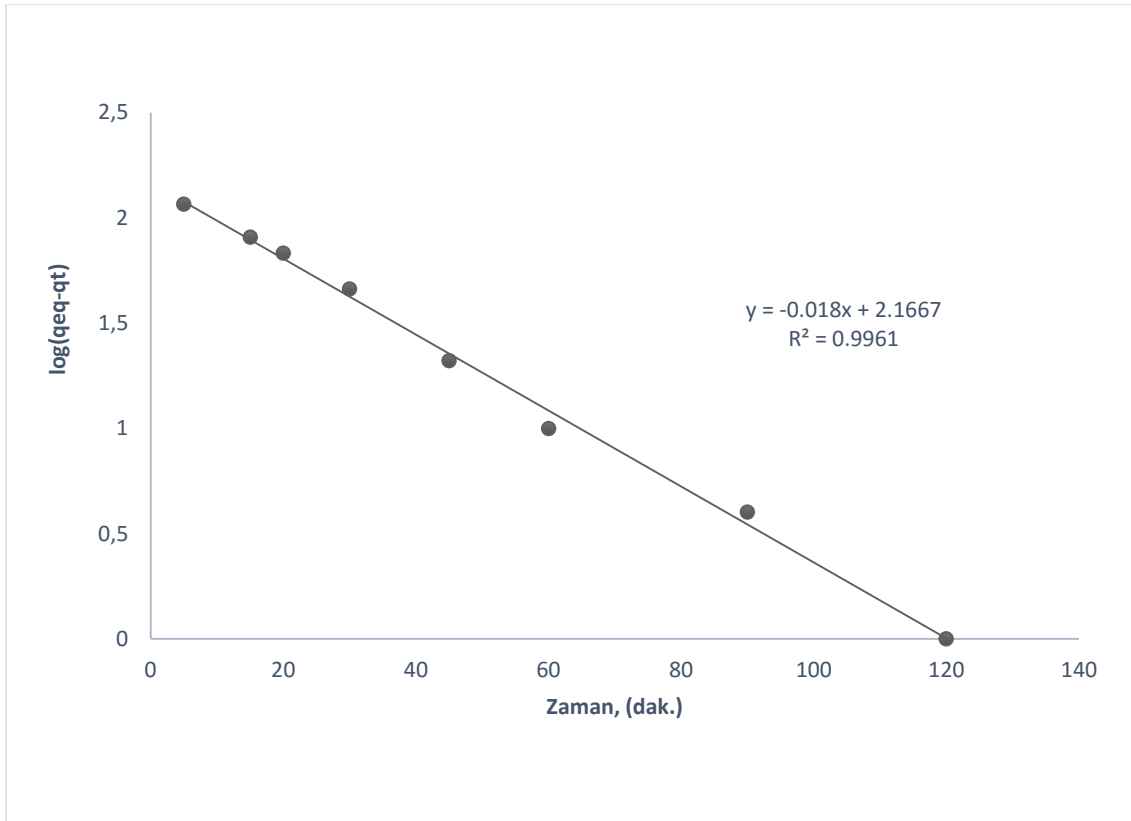
Eşitlikte, yalancı-birinci derece adsorpsiyon hız sabiti  $k_1$  ( $dk^{-1}$ ) ile ifade edilmektedir.  $Q_e$  denge zamanında ve  $Q_t$  ise herhangi bir zamanda adsorplanan analit miktarını (mg/g) ifade etmektedir. sınır koşulları ( $t = 0$ ,  $Q_t = 0$  ve  $t = t$ ,  $Q_t = Q_t$ ) kabul edilip integralinin alınması durumunda Eşitlik 4.6 elde edilmektedir.

$$\text{Log} \left( \frac{Q_e}{(Q_e - Q_t)} \right) = k_1 \times t \left( \frac{k_1 \times t}{(2.303)} \right) \quad (\text{Eşitlik 4.6})$$

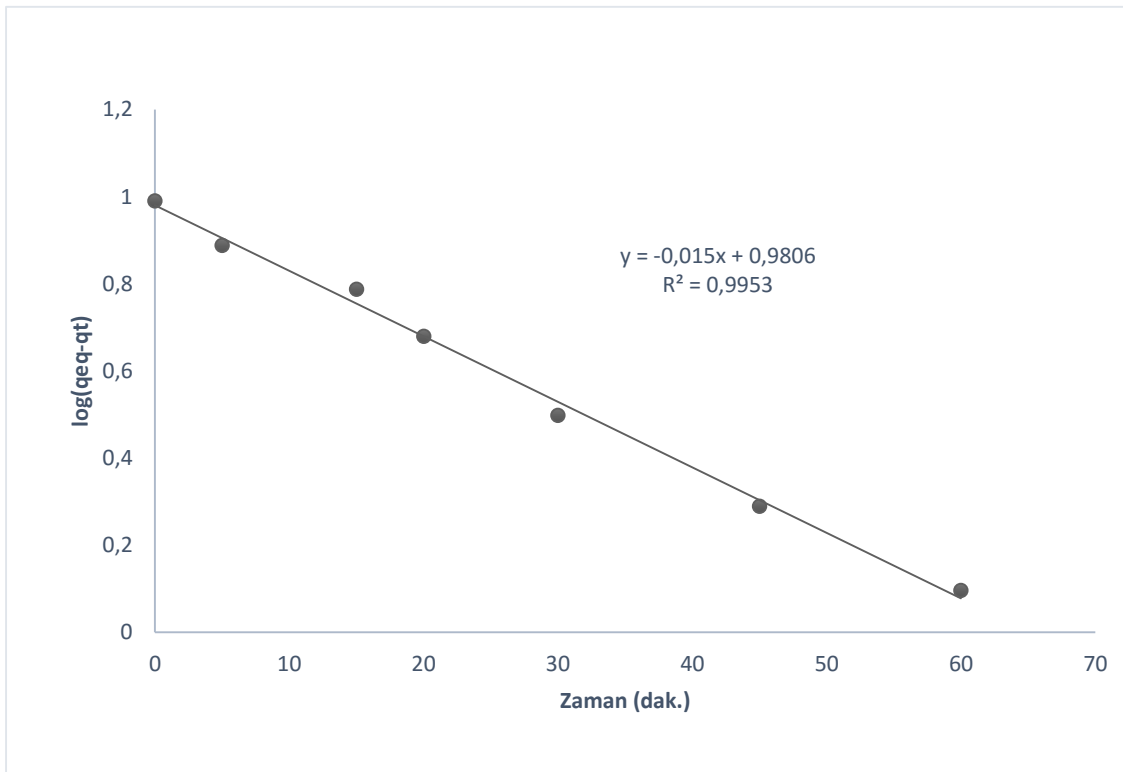
Eşitlik 4.6. tekrar düzenlenip doğrusallaştırıldığında:

$$\text{Log}((Q_e - Q_t)) = \log(Q_e) - \left( \frac{k_1 \times t}{(2.303)} \right) \quad (\text{Eşitlik 4.7})$$

$\log(Q_e)$ ’ye karşı  $t$  grafiğinde doğrusallığının yüksek olması kinetik modelin uygulanabilir olduğunu ifade etmektedir. Gerçek birinci-derece işlemde  $\log(Q_e)$ ,  $\log(Q_e - Q_t)$ ’ye karşı  $t$  grafiğinin kesim noktasına eşit olması beklenmektedir. Şekil 4.33 ve 4.34 BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler için yalancı birinci derece grafiği verilmektedir.



Şekil 4.33 BC-MIP nanofiberler için yalancı birinci derece grafiği



Şekil 4.34 BC-NIP nanofiberler için yalancı birinci derece grafiği

Adsorpsiyon denge kapasitesi temelli yalancı ikinci derece eşitlik şekil 4.8'de verilmiştir.

$$\left(\frac{\Delta Q_t}{dt}\right) = k_2 \times (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eşitlik 4.8})$$

Eşitlik 4.8'de, yalancı ikinci derece hız sabiti  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) ile ifade edilmektedir. Eşitlik 4.8'de  $t = 0$  kabul edildiğinde,

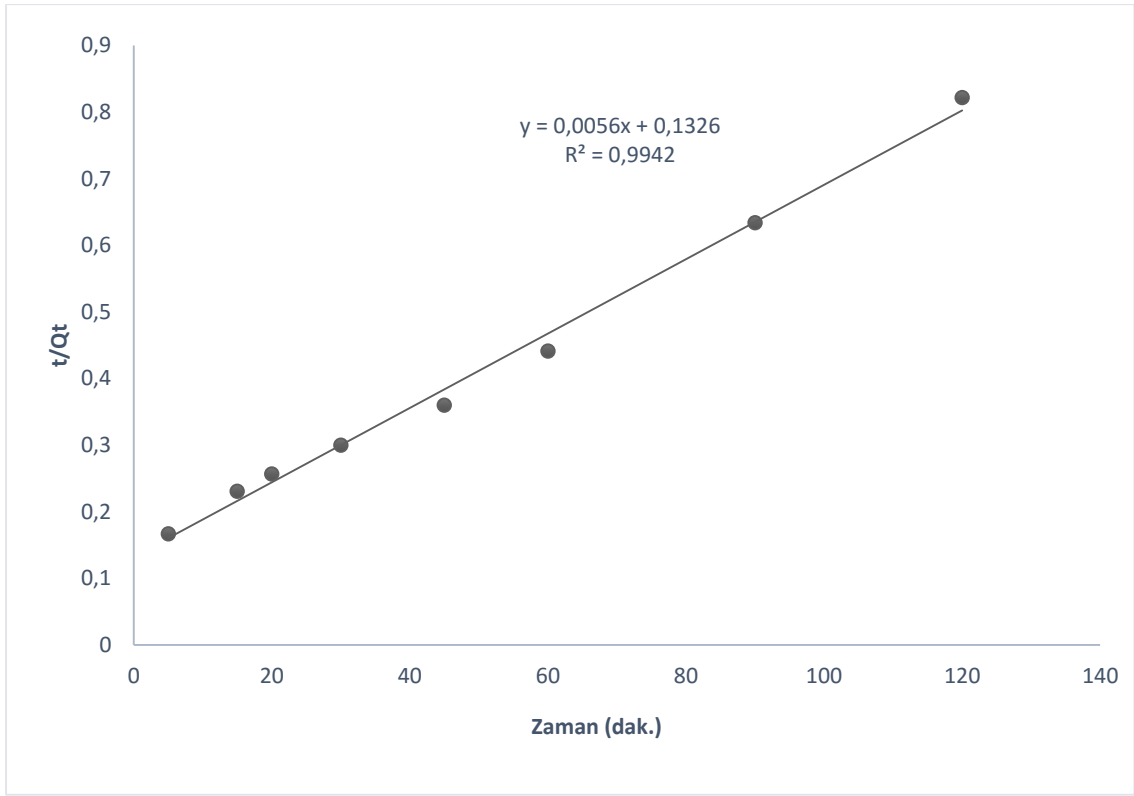
$Q_t=0$  ve  $t=t$  ve  $q_t=q_t$  sınır koşullarının uygulanması ile eşitlik 4.9 elde edilir;

$$\left(\frac{1}{(Q_e - q_t)}\right) = k_2 \times t + \left(1/Q_e\right) \quad (\text{Eşitlik 4.9})$$

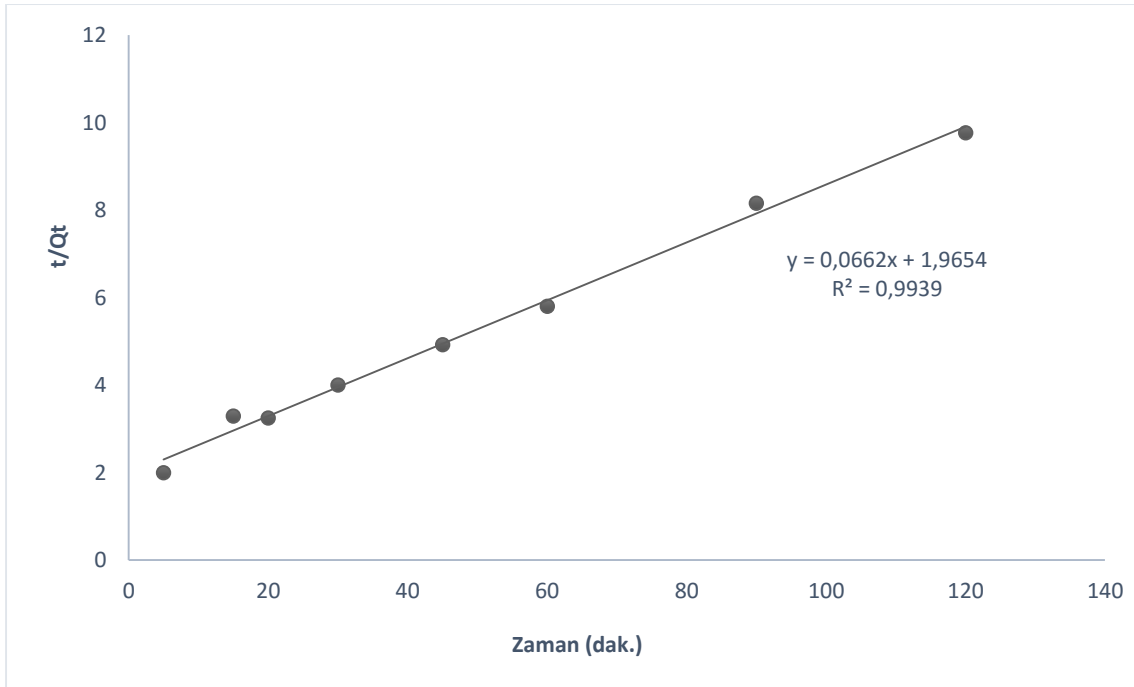
Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali ile eşitlik 4.10 elde edilir:

$$\left(\frac{t}{(Q_t)}\right) = 1/k_2 \times Q_e + \left(1/Q_e\right) \times t \quad (\text{Eşitlik 4.10})$$

$t/Q_t$  ye karşı  $t$  grafiğinin doğrusal olması durumunda ikinci derece kinetiğin uygulanabilir olduğu belirtilebilir. Hız sabiti ( $k_2$ ) ve denge adsorpsiyonu ( $Q_e$ ) kesim noktası ve eğim değerlerinden elde edilmektedir. Şekil 4.35 ve 4.36'da BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler için yalancı ikinci derece grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.35 BC-MIP nanofiberler için yalancı ikinci derece grafiği  
(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, etkileşim süresi: 60 dakika, sıcaklık 25°C)



Şekil 4.36 BC-NIP nanofiberler için yalancı ikinci derece grafiği  
(Fenol derişimi: 2.5 mg/mL; pH:8.0, Etkileşim süresi: 60 dakika sıcaklık 25°C)

Çizelge 4.6. BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler için birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri

|     |                                              | Yalancı Birinci Derece                 |                |        | Yalancı İkinci Derece                  |                                          |        |
|-----|----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|--------|----------------------------------------|------------------------------------------|--------|
|     | $Q_{\text{deneysel}}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | $Q_{\text{eq}}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | $k_1$ (1/dak.) | $R^2$  | $Q_{\text{eq}}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g.dak.}$ ) | $R^2$  |
| MIP | 146.55                                       | 144.54                                 | 0.0414         | 0.9961 | 178.57                                 | 0.00024                                  | 0.9942 |
| NIP | 12.22                                        | 9.54                                   | 0.0345         | 0.9953 | 15.15                                  | 0.00226                                  | 0.9939 |

Fenol baskılanmış BC-MIP ve baskılanmamış BC-NIP nanofiber membranların yalancı-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri çizelge 4.8’de verilmektedir. Sonuçlara göre, BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler kullanılarak, fenol sulu çözeltilerinden fenol adsorpsiyonu işleminin hem birinci derece kinetik modeline hem de ikinci derece kinetik modeli ile uygunluk göstermektedir. Fenol baskılama işleminin yüzey baskılama yöntemi ile gerçekleştirilmesi difüzyon kontrolüne yol açtığı gibi elektrostatik, hidrofobik ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin olması kimyasal kontrolü beraberinde getirmektedir. Bu yüzden fenolün adsorpsiyon işlemi hem birinci derece hem de ikinci derece kinetiğe uygun gerçekleşmiştir.

#### 4.6. Termodinamik Çalışmalar

Bağlanma işlemi fenol ve MIP kavitelesinin tanınmış bölgelerinin arasında oluşan çekim kuvveti ile oluşmaktadır. Fenolün bu kavitelere bağlanması ile entropi veya entalpi enerjileri açığa çıkmaktadır[138]. Termodinamik parametreler adsorpsiyon işlemi sırasındaki enerji değişimleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu yüzden bu parametrelerin belirlenmesi gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşme seviyesini ifade eder. Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulunmuştur.

Tekrar düzenlendiğinde:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln KL \quad (\text{Eşitlik 4.11})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eşitlik 4.12})$$

$$\ln KL = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Eşitlik 4.13})$$

Eşitlikte,  $K_L$  Langmuir adsorpsiyon katsayısını,  $R$  gaz katsayısını (8.314 J/mol K),  $T$  sıcaklığı göstermektedir. Çalışmamızda MIP nanofiberlerinin termodinamik parametreleri ile ilgili değerler Çizelge 4.7’de verilmiştir.  $\Delta G^\circ$  negatif verileri fenolün BC-MIP’lere adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu ve termodinamik olarak uygun olduğunu literatür çalışmaları da desteklemektedir[75].  $\Delta S^\circ$ ’nin pozitif değer göstermesi katı-sıvı faz arasında fenol adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu ifade etmektedir. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri, fenol adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.7. MIP nanofiberlerin termodinamik parametreleri

| Sıcaklık, °C | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol) |
|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 25           | -4.72                     | -2.78                     | 25.17                    |
| 30           | -4.85                     |                           |                          |
| 37           | -5.04                     |                           |                          |
| 45           | -5.23                     |                           |                          |

#### 4.7. Seçicilik Çalışmaları

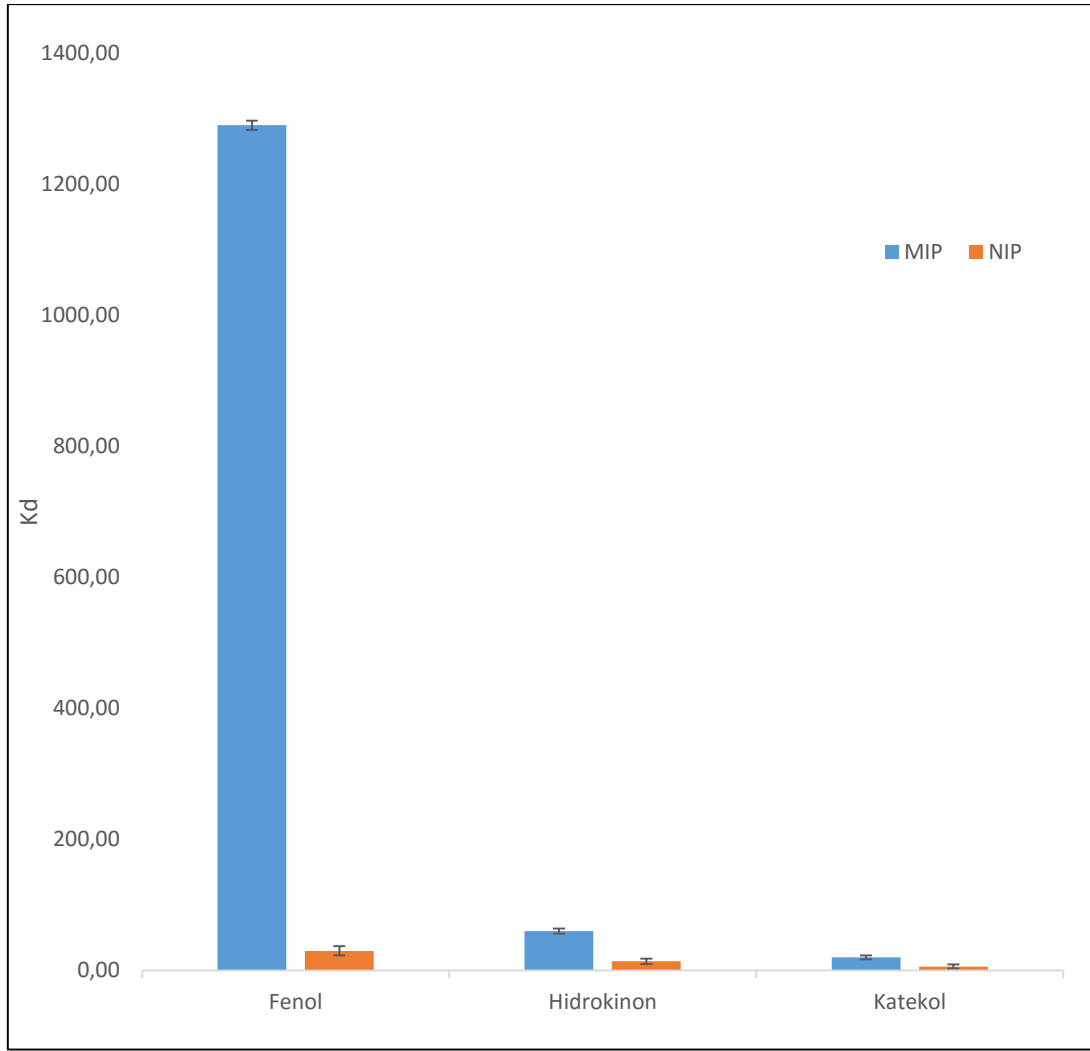
Moleküler baskılamada etkinliğin belirlenmesinin en doğru metodu baskılanmış maddelerin dağılım ve seçicilik katsayısının hesaplanmasıdır. Dağılım katsayısı; denge durumunda hedef molekülün MIP’te bulunan miktarının sıvı fazda kalan miktarına oranlanmasıdır. Seçicilik katsayısı ise baskılanmış maddenin dağılım katsayısının baskılanmamış haline oranıdır [139]. Dağılım oranı, adsorpsiyon işlemlerinde çok önemli bir parametredir ve denge durumunda analitin iki fazdaki derişimi hakkında fikir verir. Ayrıca faz oranları (polimerin sıvı faza oranı) değiştiğinde maddenin dağılımının nasıl değişeceği konusunda da fikir vermektedir[140]. Seçici bağlanma, hedef molekül ve moleküler baskılanmış polimer arasında spesifik bağlanma olduğu zaman gerçekleşir [141].

BC-MIP nanofiber membranların fenole karşı seçiciliğini belirlemek için, fonksiyonel grupları fenole benzeyen hidrokinon ve katekol molekülleri yarışmacı olarak kullanılmıştır.

Bu moleküllerin her biri için BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranlar ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ortamlarındaki bu moleküllerin derişimleri 2.5 mg/mL olarak tutulmuştur. Çizelge 4.8'de fenol, hidrokinon ve katekol moleküllerinin MIP ve NIP nanofiberler membranların dağılımı seçicilik ve bağıl seçicilik katsayıları ( $K$ ,  $K_d$  ve  $K'$  değerleri) görölmektedir. Çalışmamızda yapılan analizler sonucunda, BC-MIP nanofiber membranların yarışmacı moleküller varlığında seçicilik katsayısı( $K$ ) değerinin, BC-NIP nanofiber membranların seçicilik katsayısı( $K$ ) değerinden daha yüksek olduğu görölmüştür. Seçicilik katsayısı( $K$  değeri) fenol, hidrokinon ve katekol moleküllerinin aktif bağlanma bölgelerinin NIP nanofiberlere göre seçicilik değerini ifade etmektedir. Bu değere göre, fenol baskılanmış nanofiber membranların fenol seçiciliği, hidrokinon moleküllerine göre 21 kat, katekol moleküllerine göre 64 daha fazla olduğu görölmüştür. Bağıl seçicilik katsayıları kıyaslandığında fenolün hidrokinon ve katekol moleküllerine göre daha seçici olduğu görölmektedir. Şekil 4.37'de BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların seçicilik çalışmaları grafiksel olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.8 Fenol, Hidrokinon ve Katekol moleküllerin  $K$ ,  $K_d$  ve  $K'$  değerleri

|                   | <b>MIP</b> |     | <b>NIP</b> |      |       |
|-------------------|------------|-----|------------|------|-------|
|                   | $K_d$      | $K$ | $K_d$      | $K$  | $K'$  |
| <b>Fenol</b>      | 1290       | -   | 30         | -    |       |
| <b>Hidrokinon</b> | 60         | 21  | 14         | 2.14 | 9,18  |
| <b>Katekol</b>    | 20         | 64  | 6.12       | 4.9  | 13,06 |



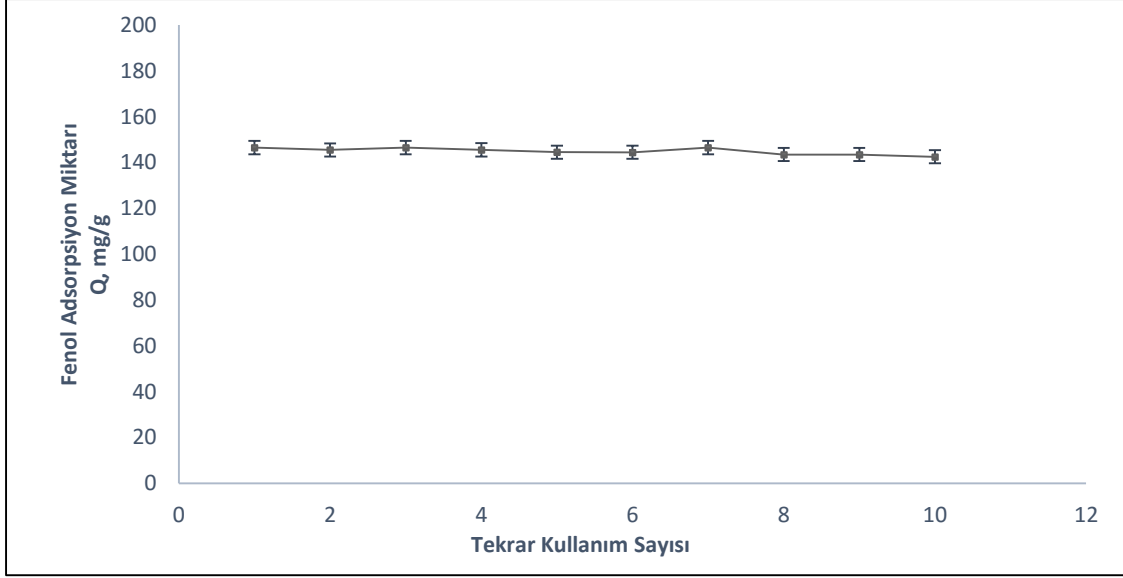
Şekil 4.37 Fenol baskılanmış ve baskılanmamış nanofiberlerin seçicilik çalışmaları

#### 4.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Fenol baskılanmış BC nanofiberlere adsorplanan fenolün desorpsiyonu kesikli sistemde çalışılmıştır. Fenol adsorpsiyonu gerçekleşen BC nanofiberler 1 M NaCl çözeltisi ile 60 dakika süre ve 20 rpm'de santrifüj edilmiştir. BC'lerin tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında, adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı membranlar ile 10 defa tekrar edilmiştir. Her desorpsiyon-adsorpsiyon işlemi arasında, BC'ler 20 mM NaOH(10 mL, 30 dak.) ve dengelemek için tampon çözeltisi (pH:8.0, 10 mL, 30 dak.) ile yıkanarak rejenere edilmiştir.

Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonrası fenol %96 geri kazanım oranı ile elde edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalma gözlenmemiştir. Şekil

4.38’de tekrar kullanım sayısına göre fenol adsorpsiyonundaki değişim görölmektedir. Desorpsiyon oranı, diğer literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir tekrar kullanım ile nanofiberler özelliğini kaybetmemektedir bu durum nanofiberlerin ekonomik olmasına ve kullanım maliyetlerinin düşük olmasına sebep olmaktadır [142].



şekil 4.38 BC-MIP nanofiberlerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

(Desorpsiyon koşulları: başlangıç fenol derişimi: 2.5 mg/ml; çözelti hacmi: 10 ml, T: 25°C, etkileşim süresi: 60 dakika)

#### 4.9. Atık Su Örneği İle alışma

Fenol baskılanmış BC-MIP membranların fenol adsorpsiyonu alışmaları T.C. evre ve şehircilik Bakanlığı evre Referans Laboratuvarı’ndan temin edilen ve Ergene havzasından alınmış atık suyu örneğinden yapılmıştır. Atık sudaki fenol miktarı Merck test kiti ile (Metot: fotometrik, 0.002 - 5.00 mg/l Spectroquant®, Almanya) 1,2 ppm olarak tespit edilmiştir. Atıksu örneğinden BC-NIP ile adsorpsiyon desorpsiyon işlemi yapılmıştır. UV spektrofotometrede ölçüm yapıldıktan sonra fenol miktarı kalibrasyon eğrisinden 1,10 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre, BC-MIP membranlar ile yapılan çalışmada fenol uzaklaştırma oranı %91 olarak bulunmuştur.

#### 4.10. Literatür ile Karşılaştırma

Çizelge 4.9 Fenol uzaklaştırılması için kullanılan MIP sorbentlerin karşılaştırılması

| Referans | Uzaklaştırma Etkinliği |              | Hedef Molekül       | Absorbent                  | Monomer         | Çapraz Bağlayıcı |
|----------|------------------------|--------------|---------------------|----------------------------|-----------------|------------------|
|          | MIP                    | NIP          |                     |                            |                 |                  |
| [87]     | %85,4                  | %56,4        | BPA                 | MIP polimerik mikroküreler | 4-VP (6 mmol)   | TRIM (12 mmol)   |
| [87]     | %27,71                 | %25,79       | p-nitrofenol (p-NP) | MIP polimerik mikroküreler | 4-VP (6 mmol)   | TRIM (12 mmol)   |
| [142]    | 5,33 (mg/g)            | 0,96 (mg/g)  | BPA                 | MIP polimerik mikroküreler | 4-VP (6 mmol)   | TRIM (12 mmol)   |
| [143]    | %35,8                  | -            | 2-4 Dimetilfenol    | MIP polimerler             | 4-VP (4 mmol)   | EGDMA (20 mmol)  |
| [143]    | %34,9                  | -            | Fenol               | MIP polimerler             | 4-VP (4 mmol)   | EGDMA (20 mmol)  |
| [135]    | 3,07 (mg/g)            | 0,697 (mg/g) | 2,4-DCP             | MIP-Silika                 | MAAM (6mmol)    | DVB(30 mmol)     |
| [83]     | %58,44                 | -            | 4-nitrofenol (4-NP) | MIP Polimerler             | 4-VP (8 mmol)   | EGDMA (20 mmol)  |
| [144]    | %78                    | -            | 4-nitrofenol (4-NP) | MIP Polimerler             | MAA (8.58 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |
| [144]    | %38                    | -            | Fenol               | MIP Polimerler             | MAA (8.58 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |

| Referans | Uzaklaştırma Etkinliği |     | Hedef Molekül    | Absorbent      | Monomer      | Çapraz Bağlayıcı |
|----------|------------------------|-----|------------------|----------------|--------------|------------------|
|          | MIP                    | NIP |                  |                |              |                  |
| [74]     | %86                    | %58 | Fenol            | MIP Polimerler | MAA (4 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |
| [74]     | %100                   | %55 | 4-klorofenol     | MIP Polimerler | MAA (4 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |
| [74]     | %85                    | %54 | 2,4 diklorofenol | MIP Polimerler | MAA (4 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |
| [74]     | %98                    | %55 | pentaklorofenol  | MIP Polimerler | MAA (4 mmol) | EDGMA (20 mmol)  |
| [85]     | %85                    | %40 | BPA              | MIP Polimerler | 4-VP         | EGMA/TRIM        |
| [85]     | %35                    | %15 | BPA              | MIP Polimerler | 4-VP         | EGMA/TRIM        |

Lin ve arkadaşları(2008) moleküler baskılanmış mikroküreler ile farklı su kaynaklarından fenolik estrogen kirleticilerin giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Estrogen fenolik bileşiklerden p-nitrofenol(p-NP), bisfenol A (BPA) moleküllerinin adsorpsiyon kapasiteleri moleküler baskılanmış (MIPM) ve baskılanmamış (NMIPM) mikroküreler ile araştırılmıştır. Araştırmada fonksiyonel monomer olarak 4-VP kullanılmıştır. Deneyler sonucunda pH:5.0 maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Optimum sıcaklık 65 °C olarak bulunmuştur. Uzaklaştırma

verimleri p-nitrofenol(p-NP) uzaklaştırılmasında NMIPM için %25,79MIPM için %27,71 bisfenol A (BPA) uzaklaştırılmasında NMIPM için %56,41 MIPM için %85,42 olarak bulunmuştur [87].

Xi ve arkadaşları(2011) moleküler baskılanmış mikroküreler ile atıksulardan bisfenol A (BPA) uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Optimum sıcaklık 65°C, pH:7.0 olarak bulunmuştur. Çalışmada NIP polimerik mikrokürelerin BPA adsorpsiyon kapasitesi 0,96 (mg/g), MIP polimerik mikrokürelerin BPA adsorpsiyon kapasitesi 5,33 (mg/g) olarak bulunmuştur [142].

Peipei ve arkadaşları (2010) moleküler baskılanmış polimerler ile 2-4 Dimetilfenol ve fenol moleküllerinin çevre sularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum sıcaklık 60 °C, pH:6.0 olarak bulunmuştur. MIP polimerlerin yüzey alanı yüzey alanı 286,4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, gözenek çapı 0,269 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, ortalama gözenek çapı 4,55 nm olarak bulunmuştur. Moleküler baskılanmış polimerler ile 50 mg/ml derişimde maksimum adsorpsiyon kapasitesi fenol için %34,9, 2-4 Dimetilfenol için %35,8 olarak bulunmuştur [143].

Li ve arkadaşları(2009) [100] moleküler baskılanmış polimerlerleri tersinir ek fragmentasyon zincir transfer yönetmi ile 2-4diklorofenol moleküllerinin sulardan uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapıla çalışmalarda Yapılan çalışmalarda kullanılan MIP silika-polimerlerin yüzey alanı 329,03 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, gözenek çapı 0,77 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, ortalama gözenek çapı 7,07. nm olarak bulunmuştur. MIP-silika polimerler ile 3,07 mg g<sup>-1</sup>, NIP silika-polimerler için 0,697 mg g<sup>-1</sup> 2-4 diklorfenol adsorpsiyonuna ulaşılmıştır [135].

Nuria ve arkadaşları (2000) moleküler baskılanmış polimerler ile 4-nitrofenol moleküllerinin çevre sularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum sıcaklık 60 °C, pH 2,5 olarak bulunmuştur. Moleküler baskılanmış polimerler ile 10 µg/L derişimde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4-nitrofenol için %58,44 olarak bulunmuştur [83].

Nuria ve arkadaşları (2000) moleküler baskılanmış polimerler ile 4-nitrofenol moleküllerinin çevre sularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum sıcaklık 60

°C, pH 2,5 olarak bulunmuştur. Moleküler baskılanmış polimerler ile 10 µg/L derişimde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4-nitrofenol için %58,44 olarak bulunmuştur [83]

Ester ve arkadaşları (2002) moleküler baskılanmış polimerler ile fenol ve 4-nitrofenol moleküllerinin çevre sularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum sıcaklık 60 °C, pH 2,5 olarak bulunmuştur. Moleküler baskılanmış polimerler ile 10 µg/L derişimde maksimum adsorpsiyon kapasitesi fenol için %38 ve 4-nitrofenol %78 olarak bulunmuştur [144].

Feng ve arkadaşları (2009) moleküler baskılanmış polimerler ile fenol ve 4-klorofenol ve 2,4 diklorofenol ve pentaklorofenol moleküllerinin çevre atıksularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda hazırlanan MIP polimerin BET yüzey alanı 287 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> NIP polimerin yüzey alanı ise 256 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu tez kapsamında hazırlanan BC-MIP nanofiber membranlara benzer yüzey alanına sahip polimerler ile çalışma yapılmıştır. 1 mg/L derişimde nehir sularında maksimum adsorpsiyon kapasitesi fenol adsorpsiyonunda MIP ile %86, NIP ile %58, 4-klorofenol adsorpsiyonunda MIP ile %100, NIP ile 55, 2,4 diklorofenol adsorpsiyonunda MIP ile %85, NIP ile 54 pentaklorofenol adsorpsiyonunda MIP ile %98, NIP ile %55 maksimum adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Bu çalışmada Fenol adsorpsiyonunda % 86 geri kazanım ile giderim yapıldığı görölmektedir. Bizim çalışmamızda benzer şekilde nehirden alından atıksu örneği çalışmasında geri kazanım oranı %91 bulunmuştur [74].

Hernandez ve arkadaşları (2015) moleküler baskılanmış polimerler ile Bisfenol-A ve 4-nitrofenol moleküllerinin çevre sularından uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Moleküler baskılanmış polimerler ile 10 mg/L derişimde maksimum adsorpsiyon kapasitesi BPA için %85 ve 4-nitrofenol %35 olarak bulunmuştur [85].

## 5. SONUÇLAR

- Bakteriyel selüloz üretiminde *Acetobacter xylinum* kullanılmıştır. Bakteriyel selüloz üretimi durgun koşullarda başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- Bakteriyel selülozlar 1, 2 ve 3 haftalık inkübasyon sürelerinde üretilmiş ve 3 haftalık BC'lerin fenol adsorpsiyonu için en uygun BC'ler oldukları tespit edilmiştir. Çalışmada 3 haftalık bakteriyel selülozlar kullanılmıştır.
- Metakroil fenilalanin (MAPA) monomeri, metakroil klorür ve fenilalanin reaksiyonu sonucu başarı ile sentezlenmiştir. Elde edilen monomerin oluşumu FTIR-ATR çalışmaları ile karakterize edilerek doğrulanmıştır.
- MAPA monomeri yapısında yer alan fenilalanin grupları ile fenol arasında elektrostatik etkileşim ve hidrofobik etkileşimin eş zamanlı olarak gerçekleştiği yapılan FTIR-ATR çalışmaları ile doğrulanmıştır. MAPA monomeri yapıya başarı ile katılmıştır.
- Optimum polimerizasyon koşullarını belirlemek için monomer/hedef molekül oranı, toplam monomer miktarı ve polimerizasyon süresi deneylerinde; Optimum MAPA-Fenol mol oranı 4:1 olarak, toplam monomer miktarı kütlece %1 olarak bulunmuştur. Optimum polimerizasyon süresi 60 dk olarak tespit edilmiştir.
- Hazırlanan BC-MIP nanofiber membranlar FTIR-ATR, SEM, temas açısı ölçümleri, yüzey alanı ölçümleri(BET), elemental analiz ve şişme testleri yapılarak karakterize edilmiştir.
- SEM görüntülerinde BC-MIP nanofiber yapısının nano boyutta olduğu görülmüştür. Ayrıca görüntülerde MAPA monomerinin yapıya katıldığı açıkça görülmektedir.
- BC-MIP ve BC-NIP yapısının spesifik adsorpsiyon yüzey alanları sırası ile 324.1 m<sup>2</sup>/g ve 285.1 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Moleküler baskılanmış nanofiberlerin spesifik yüzey alanları, yüzeylerinde bulunan fenol moleküllerinin oluşturduğu kaviteler sayesinde baskılanmamış nanofiberlere göre daha yüksek bulunmuştur.

- FTIR-ATR spektrumları sonucu MAPA monomerinin yapıya başarı ile girdiği tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon çalışmalarında pH etkisini incelemek için 3.0-12 pH aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimum pH değeri 8'de tespit edilmiştir.
- Çalışmamızda sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi 25-45°C aralığında değerlendirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25°C sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir.
- İyonik şiddet etkisi 0.01-0.1 M NaCl derişimi aralığında değerlendirilmiştir. Tuz oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Tuz olmayan durumda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.
- Adsorpsiyon ortamındaki adsorbent miktarının etkisini araştırmak için, 2,5 mg/mL fenol derişiminde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiş, 0,02 g adsorbent miktarından itibaren fenol bağlanma bölgelerinin fenol ile bağlanarak doygunluğa ulaştığı ve adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde değişmediği tespit edilmiştir. Çalışmada 2.5 mg/ml fenol derişimi için optimum adsorbent miktarı 0,02 g olarak belirlenmiştir.
- Deneysel çalışmada BC-MIP nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için 0.1-2.5 mg/mL derişimlerine sahip fenol çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltideki fenolün konsantrasyonunun artmasıyla, BC-MIP nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesi 1.5 mg/mL fenol konsantrasyonuna kadar hızla artmış ve fenol molekülünün bağlanabileceği spesifik kavitelelerin dolmasıyla yaklaşık 2.5 mg/mL fenol konsantrasyonunda dengeye ulaşmıştır. 2.5 mg/ml fenol derişiminde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 146 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değer literatürdeki birçok değere göre yüksek bir değerdir.
- Fenol moleküllerinin bakteriyel selüloz nanofiber membranlar üzerine olan adsorpsiyon işleminin mekanizmasını belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli ile bulunan teorik  $Q_{max}$  değerinin deneysel değere yakın olması ve regresyon katsayı değerinin ( $R^2:0,9941$ ) Freundlich izoterm modeliyle bulunanlara göre

daha yüksek olması sebebi ile fenol adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygun olduğu görülmektedir.

- Uygun kinetik modelin belirlenmesi için BC-MIP ve BC-NIP nanofiber membranların yalancı-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, BC-MIP ve BC-NIP nanofiberler kullanılarak fenol sulu çözeltilerinden fenol adsorpsiyonu işleminin hem birinci derece kinetik modeline hem de ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmektedir.
- Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon işlemi hakkında önemli bilgiler vermektedir.  $\Delta G^\circ$  negatif verileri fenolün BC-MIP'lere adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu ve termodinamik olarak uygun olduğunu ifade etmektedir.
- Seçicilik çalışmalarında, BC-MIP nanofiber membranların uygun kaviterler ve fonksiyonel gruplar nedeni ile benzer diğer moleküllere göre daha seçici olduğu görülmüştür. Fenol baskılanmış nanofiber membranların fenole karşı, hidrokinon moleküllerine göre 21 kat, katekol moleküllerine göre 64 daha seçici olduğu görülmüştür
- BC-MIP ve BC-NIP ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında BC-MIP nanofiber membranların hem adsorpsiyon kapasitesi hem de seçiciliğini BC-NIP nanofiber membranlara göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucu Fenol %96 geri kazanım oranıyla elde edilirken adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalma gözlenmeden aynı BC'ler 10 defa kullanılmıştır. Desorpsiyon oranı, bu nanofiber membranlar için oldukça yüksektir ve fenol adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma görülmemiştir.
- Gerçek atık su örneği ile yapılan çalışmada BC-MIP membranlar ile yapılan çalışmada fenol uzaklaştırma oranı %91 olarak bulunmuştur. Bu veri literatürde bulunan diğer geri kazanım oranları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir geri kazanım oranıdır.
- Sonuç olarak; bu doktora tez çalışmasında, moleküler baskılama tekniği ile hazırlanan fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiber membranlar, fenolün atıksulardan seçici ve yüksek verimde uzaklaştırılmasını başarıyla

gerçekleştirmiştir. Çalışmada kullanılan fenol baskılanmış bakteriyel selüloz nanofiber membranlar yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesi, biyo-kökenli olması, yüksek yüzey alanı ve üretiminin ucuz olması ile yüksek seçicilikte fenol uzaklaştırılması çalışmalarında alternatif bir adsorbent olabileceği tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Cañizares, P., F. Martínez, ve ark., Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(11): 1241-1246. **2002.**
2. Yener, Y., Aksu, Z., Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Journal of Engineering and Environmental Science*, 23: 93-104. **1999.**
3. Wu, J.veH.-Q. Yu, Biosorption of 2,4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 98(2): 253-259. **2007.**
4. Murray, A.veB. Örmeci, Application of molecularly imprinted and non-imprinted polymers for removal of emerging contaminants in water and wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9): 3820-3830. **2012.**
5. Manual Report for List of Chemical Priority USA. Environmental Protection Agency (EPA). **2000.**
6. U.S. Environmental Protection Agency Toxicological Review Phenol. *In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS)*, CAS No. 108-95-2: 104. **2002.**
7. Phenol Report. *International Agency for Research On Cancer (IARC)*. **1989.**
8. Guidelines for Drinking Water Quality. *World Health Organization (WHO) Fourth Edition*. **2011.**
9. Rao, J.R.veT. Viraraghavan, Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 85(2): 165-171. **2002.**
10. Hamdaoui, O.veE. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 381-394. **2007.**
11. Krupadam, R.J., M.S. Khan, veS.R. Wate, Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer. *Water Research*, 44(3): 681-688. **2010.**
12. Carey, F.A., *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Companies: New York, USA. 1106. **2001.**
13. Balasubramanian, V., *Chemistry*. Tamilnadu Textbook Corporation. Chennai. 400. **2007.**
14. Solomons, T.W.G., Fryhle, C. B., *Organik Kimya*. Vol. 7. Literatür Yayınları: İstanbul. 1258. **2002.**
15. Nakagawa, K., A. Namba, ve ark., Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, 38(7): 1791-1798. **2004.**
16. Ün, R., *Organik Kimya*, *Organik Kimya*. T.C. İstanbul Üniversitesi Yayınları: İstanbul. p. 759-762s. **1984.**
17. Jianlong, W., Q. Yi, ve ark., Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2): 157-161. **2000.**
18. Çokay, E., Şengül, F., , Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. 8(2): 1-9. **2006.**

19. Molva, M., *Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals*. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü: İzmir. 79. **2004**.
20. Arenal, C.A.veB.E. Sample, *Chapter 29 - Wildlife Toxicity Assessment for Phenol, Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*. Elsevier. p. 555-579. **2015**.
21. ATSDR, *Toxicological Profile for phenol*. ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Atlanta, GA. **1999**.
22. NIOSH, *Phenol, NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): USA. **2015**.
23. Kuleyin, A., Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2): 307-315. **2007**.
24. Güler, İ., Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi. . *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun*. **2008**.
25. Pazarlıoğlu, N.K., Biodegradation of phenol from industrial wastewaters by using immobilized *Pseudomonas putida* DSM 50026,. *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir*, 104 s. **1996**.
26. Korkut, Ş. *Kimyasal oksidasyon ile atıksulardan fenol giderimi. Türkiye’de çevre kirlenmesi öncelikleri sempozyumu*. Gebze-Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü. **2003**.
27. Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., , Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management* 22, (5), 543- 548(6). **2002**.
28. Galiatsatou, P., M. Metaxas, ve ark., Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. *Waste Management*, 22(7): 803-812. **2002**.
29. Antizar-Ladislao, B.veN.I. Galil, Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. *Water Research*, 38(2): 267-276. **2004**.
30. Fu, G., H. He, ve ark., Enhanced Lysozyme Imprinting Over Nanoparticles Functionalized with Carboxyl Groups for Noncovalent Template Sorption. *Analytical Chemistry*, 83(4): 1431-1436. **2011**.
31. Sellergren, B.veC.J. Allender, Molecularly imprinted polymers: A bridge to advanced drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57(12): 1733-1741. **2005**.
32. Lok, C.M.v.S., R., , Application of Molecularly Imprinted Polymers in Food Sample Analysis – a Perspective. *International Food Research Journal*, 16: 127-140. **2009**.
33. Nicholls, I.A.veJ.P. Rosengren, Molecular imprinting of surfaces. *Bioseparation*, 10(6): 301-305. **2001**.
34. Kindschy, L.M.veE.C. Alocilja, A molecularly imprinted polymer on indium tin oxide and silicon. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(10): 2163-2167. **2005**.
35. Mayes, A.G.v.M., K. , Molecularly Imprinted Polymers: Useful Materials for Analytical Chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 16: 6. **1997**.
36. Haupt, K.veK. Mosbach, Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chemical Reviews*, 100(7): 2495-2504. **2000**.
37. Rao, T.P., R. Kala, veS. Daniel, Metal ion-imprinted polymers—Novel

- materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 578(2): 105-116. **2006**.
38. Pietrzyk, A., W. Kutner, ve ark., Melamine Acoustic Chemosensor Based on Molecularly Imprinted Polymer Film. *Analytical Chemistry*, 81(24): 10061-10070. **2009**.
  39. Whitcombe, M.J., N. Kirsch, veA. Nicholls, Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004–2011. *Journal of Molecular Recognition*, 27(6): 297-401. **2014**.
  40. Tamayo, F.G., E. Turiel, veA. Martín-Esteban, Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends. *Journal of Chromatography A*, 1152(1–2): 32-40. **2007**.
  41. Öpik, A., Menaker, A., Reut, J., and Syritski, V., Molecularly imprinted polymers: a new approach to the preparation of functional materials. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 58: 3-11. **2009**.
  42. Liu, B., D. Wang, ve ark., As(III) removal from aqueous solution using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions. *Desalination*, 272(1–3): 286-292. **2011**.
  43. Hoshino, Y., T. Kodama, ve ark., Peptide Imprinted Polymer Nanoparticles: A Plastic Antibody. *Journal of the American Chemical Society*, 130(46): 15242-15243. **2008**.
  44. Andaç, M., S. Mirel, ve ark., Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(2): 159-166. **2007**.
  45. Tan, C.J., S. Wangrangsimakul, ve ark., Defining the Interactions between Proteins and Surfactants for Nanoparticle Surface Imprinting through Miniemulsion Polymerization. *Chemistry of Materials*, 20(1): 118-127. **2008**.
  46. Yano, K.veA. Karube, Molecularly imprinted polymers for biosensor applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(3): 199-204. **1999**.
  47. Derazshamshir, A., F. Yılmaz, veA. Denizli, Molecularly imprinted hydrophobic polymers as a tool for separation in capillary electrochromatography. *Analytical Methods*, 7(6): 2659-2669. **2015**.
  48. Tokonami, S., H. Shiigi, veT. Nagaoka, Review: Micro- and nanosized molecularly imprinted polymers for high-throughput analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 641(1–2): 7-13. **2009**.
  49. Gao, D., Z. Zhang, ve ark., A Surface Functional Monomer-Directing Strategy for Highly Dense Imprinting of TNT at Surface of Silica Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(25): 7859-7866. **2007**.
  50. Poma, A., A.P.F. Turner, veS.A. Piletsky, Advances in the manufacture of MIP nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 28(12): 629-637. **2010**.
  51. Gujian Guan, B.L., Zhenyang Wang and Zhongping Zhang Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors. *Sensors*, 8: 8291-8320. **2008**.
  52. Wulff, G.veS. Schauhoff, Enzyme-analog-built polymers. 27. Racemic resolution of free sugars with macroporous polymers prepared by molecular imprinting. Selectivity dependence on the arrangement of functional groups versus spatial requirements. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(1): 395-400. **1991**.
  53. Yılmaz V., *Yeni baskılı polimer ve şelat yapıcı reçineler kullanarak bazı eser*

- elementlerin alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri. **2011.**
54. Chen, Z., Z. Hua, ve ark., Protein-responsive imprinted polymers with specific shrinking and rebinding. *Journal of Molecular Recognition*, 21(1): 71-77. **2008.**
  55. Cheng, W., Z. Liu, ve Y. Wang, Preparation and application of surface molecularly imprinted silica gel for selective extraction of melamine from milk samples. *Talanta*, 116: 396-402. **2013.**
  56. Gao, R., X. Kong, ve ark., Preparation and characterization of uniformly sized molecularly imprinted polymers functionalized with core-shell magnetic nanoparticles for the recognition and enrichment of protein. *Journal of Materials Chemistry*, 21(44): 17863-17871. **2011.**
  57. Gao, R., X. Cui, ve ark., Preparation of Cu<sup>2+</sup>-mediated magnetic imprinted polymers for the selective sorption of bovine hemoglobin. *Talanta*, 150: 46-53. **2016.**
  58. Zhou, W.-H., C.-H. Lu, ve ark., Mussel-inspired molecularly imprinted polymer coating superparamagnetic nanoparticles for protein recognition. *Journal of Materials Chemistry*, 20(5): 880-883. **2010.**
  59. Chen, T., M. Shao, ve ark., Molecularly imprinted polymer-coated silicon nanowires for protein specific recognition and fast separation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9): 3990-3996. **2012.**
  60. Ding, H., R. Chen, ve ark., Preparation and characterization of biocompatible molecularly imprinted poly(ionic liquid) films on the surface of multi-walled carbon nanotubes. *RSC Advances*, 6(49): 43526-43538. **2016.**
  61. Zhang, Z., J. Li, ve ark., Quantum Dots Based Mesoporous Structured Imprinting Microspheres for the Sensitive Fluorescent Detection of Phycocyanin. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(17): 9118-9127. **2015.**
  62. Camli, S.T., F. Buyukserin, ve ark., Fine-tuning of functional poly(methylmethacrylate) nanoparticle size at the sub-100 nm scale using surfactant-free emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3): 141-146. **2010.**
  63. Wu, A., J. Jia, ve S. Luan, Amphiphilic PMMA/PEI core-shell nanoparticles as polymeric adsorbents to remove heavy metal pollutants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1-3): 180-185. **2011.**
  64. Júlia Bognár, J., Júlia Szűcs, J., Dorkó, Z., Viola Horváth, V., Gyurcsányi R.E., , Nanosphere Lithography as a Versatile Method to Generate Surface-Imprinted Polymer Films for Selective Protein Recognition. *Advanced Functional Materials*, , 23: 4703-4709. **2013.**
  65. Cormack, P.A.G. ve A.Z. Elorza, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *Journal of Chromatography B*, 804(1): 173-182. **2004.**
  66. Yan, H. ve K. Row, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 7(5): 155. **2006.**
  67. Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T. and Asanuma, *Molecular imprinting Form Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2003.**
  68. Haupt, K., *Molecular Imprinting*. Springer Berlin Heidelberg. **2012.**

69. Jagadeesan, K.K., C. Wierzbicka, ve ark., Multiplexed MALDI-MS arrays for screening of MIP solid phase extraction materials. *Journal of Chromatography B*, 1021: 213-220. **2016**.
70. El-Sharif, H.F., H. Yapati, ve ark., Highly selective BSA imprinted polyacrylamide hydrogels facilitated by a metal-coding MIP approach. *Acta Biomaterialia*, 28: 121-127. **2015**.
71. Kong, X., R. Gao, ve ark., Synthesis and characterization of the core-shell magnetic molecularly imprinted polymers (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIPs) adsorbents for effective extraction and determination of sulfonamides in the poultry feed. *Journal of Chromatography A*, 1245: 8-16. **2012**.
72. Dechtrirat, D., A. Yarman, ve ark., 2 - *Catalytically Active MIP Architectures A2 - Li, Songjun, Molecularly Imprinted Catalysts*, S. Cao, S.A. Piletsky, veA.P.F. Turner, Editors. Elsevier: Amsterdam. p. 19-34. **2016**.
73. Lasagabáster-Latorre, A., M.C. Cela-Pérez, ve ark., Insight into BPA-4-vinylpyridine interactions in molecularly imprinted polymers using complementary spectroscopy techniques. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1): 461-476. **2013**.
74. Feng, Q.-Z., L.-X. Zhao, ve ark., Molecularly imprinted solid-phase extraction combined with high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 282-288. **2009**.
75. An, F., B. Gao, veX. Feng, Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO<sub>2</sub> towards phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3): 286-292. **2008**.
76. De Middeleer, G., P. Dubruel, veS. De Saeger, Characterization of MIP and MIP functionalized surfaces: Current state-of-the-art. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 76: 71-85. **2016**.
77. Yu, J., S. Wang, ve ark., Determination of urinary aromatic amines in smokers and nonsmokers using a MIPs-SPE coupled with LC-MS/MS method. *Journal of Chromatography B*, 958: 130-135. **2014**.
78. Yano, K., T. Nakagiri, ve ark., Stereoselective recognition of dipeptide derivatives in molecularly imprinted polymers which incorporate an L-valine derivative as a novel functional monomer. *Analytica Chimica Acta*, 357(1-2): 91-98. **1997**.
79. Zhang, S., Y. Zhao, ve ark., Pretreatment serum macrophage inflammatory protein (MIP)-1 levels predict sustained virological responses to re-treatment in patients with chronic hepatitis C virus infection. *International Journal of Infectious Diseases*, 33: 15-21. **2015**.
80. Alexander, C., H.S. Andersson, ve ark., Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. *Journal of Molecular Recognition*, 19(2): 106-180. **2006**.
81. Zhao, K., T. Chen, ve ark., Adsorption and recognition of protein molecular imprinted calcium alginate/polyacrylamide hydrogel film with good regeneration performance and high toughness. *Reactive and Functional Polymers*, 87: 7-14. **2015**.
82. Kugimiya, A.veT. Takeuchi, Molecularly Imprinted Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance for Detection of Biological Hormone. *Electroanalysis*, 11(15): 1158-1160. **1999**.

83. Masqué, N., R.M. Marcé, ve ark., Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for Selective On-Line Solid-Phase Extraction of 4-Nitrophenol from Environmental Water. *Analytical Chemistry*, 72(17): 4122-4126. **2000**.
84. Hemmati, M., N. Nazari, ve ark., Phenol removal from wastewater by means of nanoporous membrane contactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 1410-1416. **2015**.
85. Herrero-Hernández, E., E. Rodríguez-Gonzalo, ve ark., Efficiency of a molecularly imprinted polymer for selective removal of phenols and phenoxyacids from contaminated waters. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10): 3079-3088. **2014**.
86. Li, Y., X. Li, ve ark., Selective removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres. *Environmental Pollution*, 157(6): 1879-1885. **2009**.
87. Lin, Y., Y. Shi, ve ark., Removal of phenolic estrogen pollutants from different sources of water using molecularly imprinted polymeric microspheres. *Environmental Pollution*, 153(2): 483-491. **2008**.
88. Liu, Y., M. Meng, ve ark., Selective separation of phenol from salicylic acid effluent over molecularly imprinted polystyrene nanospheres composite alumina membranes. *Chemical Engineering Journal*, 286: 622-631. **2016**.
89. Luo, W., L. Zhu, ve ark., Synthesis of surface molecularly imprinted silica micro-particles in aqueous solution and the usage for selective off-line solid-phase extraction of 2,4-dinitrophenol from water matrixes. *Analytica Chimica Acta*, 618(2): 147-156. **2008**.
90. Lv, Y.-Q., Z. Lin, ve ark., Evaluation of the Polymerization and Recognition Mechanism for Phenol Imprinting SPE. *Chromatographia*, 66(5): 339-347. **2007**.
91. Ioelovich, M., Cellulose as Nanostructured polymer: A short Review. *BioResources* 3(4): 1403-1418. **2008**.
92. Watanabe, K., M. Tabuchi, ve ark., Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. *Cellulose*, 5(3): 187-200. **1998**.
93. Bielecki, S., Krystynowics, A., Turkiewics, M. and Kalinowska, H., *Bacterial Cellulose*. In Steinbuchel A (Ed), Biopolymers: Vol. 7. Wiley-VCH Verlag GmbH: Munster, Germany. **2001**.
94. Vandamme, E.J., S. De Baets, ve ark., Improved production of bacterial cellulose and its application potential. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3): 93-99. **1998**.
95. El-Saied, H., A.H. Basta, ve R.H. Gobran, Research Progress in Friendly Environmental Technology for the Production of Cellulose Products (Bacterial Cellulose and Its Application). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(3): 797-820. **2004**.
96. Chawla, P.R., Bajaj, I. B., Survase, S. A. ve Singhal, R. S. , , Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications, Fermentative Production of Microbial Cellulose. *Food Technol. Biotechnol.*, 47 (2): 107-124. **2009**.
97. Charreau, H., M.L. Foresti, ve A. Vazquez, Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent Pat Nanotechnol*, 7(1): 56-80. **2013**.

98. Klemm, D., D. Schumann, ve ark., Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science*, 26(9): 1561-1603. **2001**.
99. Yan, Z., S. Chen, ve ark., Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Carbohydrate Research*, 343(1): 73-80. **2008**.
100. Hokkanen, S., A. Bhatnagar, ve M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91: 156-173. **2016**.
101. Krystynowicz, A., W. Czaja, ve ark., Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29(4): 189-195. **2002**.
102. Mormino, R. ve H. Bungay, Composites of bacterial cellulose and paper made with a rotating disk bioreactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62(5): 503-506. **2003**.
103. Chao, Y., T. Ishida, ve ark., Bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* in a 50-L internal-loop airlift reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 68(3): 345-352. **2000**.
104. Lin, W.-C., C.-C. Lien, ve ark., Bacterial cellulose and bacterial cellulose–chitosan membranes for wound dressing applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1): 603-611. **2013**.
105. Nugroho, D.A. ve P. Aji, Characterization of Nata de Coco Produced by Fermentation of Immobilized *Acetobacter xylinum*. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 3: 278-282. **2015**.
106. Bernardo, E.B., B.A. Neilan, ve L. Couperwhite, Characterization, Differentiation and Identification of Wild-type Cellulose-synthesizing *Acetobacter* strains Involved in Nata de Coco Production. *Systematic and Applied Microbiology*, 21(4): 599-608. **1998**.
107. Bhatnagar, A., M. Sillanpää, ve A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*, 270: 244-271. **2015**.
108. Hubbe, M., Hasan, S., Ducoste, J., , Cellulosic substrates from removal of pollutants from aqueous systems: a review 1. . *Met. Bioresour.* , 6. **2011**.
109. Brydson, R.M. ve C. Hammond, *Generic Methodologies for Nanotechnology: Classification and Fabrication*, *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-55. **2005**.
110. Roco, M.C., International Perspective on Government Nanotechnology Funding in 2005. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(6): 707-712.
111. Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, ve ark., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1): 1-59. **2009**.
112. Alvaro, M., B. Cojocar, ve ark., Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2): 191-197. **2010**.
113. Savolainen, K., *Chapter 9 - Future Outlook of Engineered Nanomaterials and Nanotechnologies*, *Handbook of Nanosafety*. Academic Press: San Diego. p. 327-337. **2014**.

114. Tratnyek, P.G. ve R.L. Johnson, Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1(2): 44-48. **2006.**
115. Promising future for nanotechnology in water sectors. *Membrane Technology*, 2008(6): 4. **2008.**
116. Matilainen, A. ve M. Sillanpää, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80(4): 351-365. **2010.**
117. Mohammad, A.W., Y.H. Teow, ve ark., Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356: 226-254. **2015.**
118. Bodhibukkana, C., T. Srichana, ve ark., Composite membrane of bacterially-derived cellulose and molecularly imprinted polymer for use as a transdermal enantioselective controlled-release system of racemic propranolol. *Journal of Controlled Release*, 113(1): 43-56. **2006.**
119. Huang, Y., Z. Lin, ve ark., Amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoshells coated on carbonized bacterial cellulose nanofibers as a flexible anode for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 307: 649-656. **2016.**
120. Zhang, Z., J. Zhang, ve ark., Core-sheath structured porous carbon nanofiber composite anode material derived from bacterial cellulose/polypyrrole as an anode for sodium-ion batteries. *Carbon*, 95: 552-559. **2015.**
121. Verheyen, E., J.P. Schillemans, ve ark., Challenges for the effective molecular imprinting of proteins. *Biomaterials*, 32(11): 3008-3020. **2011.**
122. Yilmaz, E., K. Mosbach, ve K. Haupt, Influence of functional and cross-linking monomers and the amount of template on the performance of molecularly imprinted polymers in binding assays. *Analytical Communications*, 36(5): 167-170. **1999.**
123. Tom, L.A., N.A. Schneck, ve C. Walter, Improving the imprinting effect by optimizing template:monomer:cross-linker ratios in a molecularly imprinted polymer for sulfadimethoxine. *Journal of Chromatography B*, 909: 61-64. **2012.**
124. Yu, C. ve K. Mosbach, Influence of mobile phase composition and cross-linking density on the enantiomeric recognition properties of molecularly imprinted polymers. *Journal of Chromatography A*, 888(1-2): 63-72. **2000.**
125. Andersson, H.S., J.G. Karlsson, ve ark., Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers, II [1]: Influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity. *Journal of Chromatography A*, 848(1-2): 39-49. **1999.**
126. Bereli, N., M. Andaç, ve ark., Protein recognition via ion-coordinated molecularly imprinted supermacroporous cryogels. *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2): 18-26. **2008.**
127. Zhang, Z. ve J. Hu, Effect of Environmental Factors on Estrogenic Compounds Adsorption by MIP. *Water, Air, & Soil Pollution*, 210(1): 255-264. **2010.**
128. Guo, W., W. Hu, ve ark., Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Chemical Engineering Journal*, 171(2): 603-611. **2011.**
129. Zhongbo, Z. ve J. Hu, Selective removal of estrogenic compounds by molecular imprinted polymer (MIP). *Water Research*, 42(15): 4101-4108. **2008.**

130. Busca, G., S. Berardinelli, ve ark., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 265-288. **2008.**
131. Rodríguez, I., M.P. Llompарт, veR. Cela, Solid-phase extraction of phenols. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2): 291-304. **2000.**
132. Yılmaz, F., N. Bereli, ve ark., Supramacroporous hydrophobic affinity cryogels for protein chromatography. *Biochemical Engineering Journal*, 43(3): 272-279. **2009.**
133. Lathasree, S., Kinetic studies on the removal of phenol in aqueous solutions by adsorption on activated carbon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7(3): 1833-1838. **2015.**
134. Labrou, N.E.veY.D. Clonis, The Interaction of Candida boidinii Formate Dehydrogenase with a New Family of Chimeric Biomimetic Dye-Ligands. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 316(1): 169-178. **1995.**
135. Li, Y., X. Li, ve ark., Selective recognition and removal of chlorophenols from aqueous solution using molecularly imprinted polymer prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(2): 306-312. **2009.**
136. Freundlich, H.M.F., Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57: 385-471. **1906.**
137. Cheung, C.W., J.F. Porter, veG. McKay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3): 605-612. **2001.**
138. Turner, N.W., C.W. Jeans, ve ark., From 3D to 2D: A Review of the Molecular Imprinting of Proteins. *Biotechnology Progress*, 22(6): 1474-1489. **2006.**
139. Xie, C., B. Liu, ve ark., Molecular Imprinting at Walls of Silica Nanotubes for TNT Recognition. *Analytical Chemistry*, 80(2): 437-443. **2008.**
140. Tóth, B., T. Pap, ve ark., Which molecularly imprinted polymer is better? *Analytica Chimica Acta*, 591(1): 17-21. **2007.**
141. Vaihinger, D., K. Landfester, ve ark., Molecularly imprinted polymer nanospheres as synthetic affinity receptors obtained by miniemulsion polymerisation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(13): 1965-1973. **2002.**
142. Xie, Y.-t., H.-b. Li, ve ark., Molecularly imprinted polymer microspheres enhanced biodegradation of bisphenol A by acclimated activated sludge. *Water Research*, 45(3): 1189-1198. **2011.**
143. Qi, P., J. Wang, ve ark., 2,4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. *Talanta*, 81(4-5): 1630-1635. **2010.**
144. Caro, E., N. Masqué, ve ark., Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples. *Journal of Chromatography A*, 963(1-2): 169-178. **2002.**

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Recep YEŞİLÖZ

Doğum Yeri: Şereflikoçhisar

Medeni Hali: Evli

E-Posta: [recepyesiloz@gmail.com](mailto:recepyesiloz@gmail.com)

Adresi: Mustafa Kemal Mah. 2125 Sok. No:1 Çankaya Ankara

### Eğitim

Lisans: Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp A.B.D.

Doktora: Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp A.B.D.

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce YDS:85

### İş Deneyimi

Akreditasyon Uzmanı ve Başdenetçisi (2012-....)

Laboratuvar Akreditasyon Başkanlığı, TÜRKAK, ANKARA

### Deneyim Alanları

Kalite yönetim sistemleri (EN ISO 9001, EN ISO/IEC 17025, EN ISO 15189)

Laboratuvar akreditasyonu, Metot validasyonu, Ölçüm Belirsizliği

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poste Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27.06.2016

Tez Başlığı / Konusu: YÜZEL BASKILANMIŞ BAKTERİYEL SELLÜLOZ  
NANOFİBERLER İLE FENOL UZAKLAŞTIRILMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 107 sayfalık kısmına ilişkin, 27/06/2016 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından İBNİTİN adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dikkat
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: RECEP YEŞİLÖZ

27.06.2016

Öğrenci No: N11247227

Anabilim Dalı: NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP

Programı:

Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Necdet SAKAL  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)