

**SUDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN
SİKLODEKSTRİN NANOSÜNGER SENTEZİ VE
MEMBRANLARA UYGULANMASI**

ÖZGÜN VATANSEVER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
2015**

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

**SUDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN
SİKLODEKSTRİN NANOSÜNGER SENTEZİ VE
MEMBRANLARA UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özgün VATANSEVER
(201292121006)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema SALGIN

**SİVAS
OCAK 2015**

ÖZGÜN VATANSEVER'in hazırladığı ve “**Sudan Organik Kirleticilerin Giderimi İçin Siklodekstrin Nanosünger Sentezi Ve Membranlara Uygulanması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Uğur SALGIN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Mustafa Oğuzhan
ÇAĞLAYAN
Cumhuriyet Üniversitesi

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

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-541 No'lu proje ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 113M047 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Özgün VATANSEVER, 2015

ETİK

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

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

05.01.2015

Özgün VATANSEVER

ÖZET

SUDAN ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN SİKLODEKSTRİN NANOSÜNGER SENTEZİ VE MEMBRANLARA UYGULANMASI

ÖZGÜN VATANSEVER

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sema SALGIN

2015, 68 + xvii sayfa

Su yaşamın sürdürülmesi için temel olan sınırlı ve korunmasız bir kaynaktır. Genel olarak, dünyada su kalitesi organik maddelerin kontaminasyonundan dolayı kötüleşmektedir. Organik bileşiklerin büyük bir kısmı toksiktir ve çok düşük seviyelerde bile insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit eder. Sorun, birçok kimyasala karşı düşük afinite gösteren inert organik moleküllerin sudan nasıl uzaklaştırılacağıdır. Filtrasyon ve ters ozmoz gibi var olan su saflaştırma prosesleri aktive edilmiş karbon ve zeolit gibi yüksek yüzey alanına sahip maddelerini kullanmaktadır. Bu maddelerin çoğunluğu organik maddelere karşı afiniteye sahiptir, fakat milyarda bir (ppb) seviyesinde çok düşük derişimlerdeki kontaminantları uzaklaştırmada başarısızdırlar.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, siklodekstrin (CD)'lerin sudaki ppb seviyesindeki organik kirleticileri absorplama yeteneğine sahip olduğunu kanıtlamıştır. CD'ler suda çözüldüğü için, doğrudan sudaki organik kirleticilerin ayrılmasında kullanılamaz. Bu yüksek lisans tezinde, bazik koşullar altında suda çözünmeyen formda nanogözenekli β -CD polimerler/nanosünger (NS)'ler bifonksiyonel izosiyanat bağlayıcısı heksametilen diizosiyanat kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon tepkimesini etkileyen β -CD'in HMDI'in mol oranı, tepkime sıcaklığı gibi farklı faktörler araştırılmıştır. NS'lerin fenol ve *p*-nitrofenol gibi organik kirlilikleri sudan uzaklaştırma kapasitesi adsorpsiyon deneyleri ile çalışılmıştır.

Ayrıca, Langmuir-Blodgett tek tabaka oluşum tekniği ile elde edilen nanosüngerlerin ince filmleri ultrafiltrasyon rejenere selüloz (RC) membran üzerine aktarılmıştır. Yüzeyi

NS ile kaplı RC membranların seçilen organik kirleticileri sudan ayırma performansı filtrasyon deneyleri ile belirlenmiştir. β -CD nanosüngerler FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. RC membranların karakterizasyonu ise FTIR ve EKA analizleri ile yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Nanosünger, Siklodekstrin, Organik kirleticiler, Su arıtımı, Langmuir–Blodgett

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CYLODEXTRIN NANOSPONGE IN ORDER TO REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS IN WATER AND APPLICATION TO MEMBRANES

ÖZGÜN VATANSEVER

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Sema SALGIN

2015, 68 pages

Water is a finite and vulnerable resource that is essential for sustaining life. In general, water quality in the world is deteriorating due to contamination by organic substances. Most of these organic compounds are toxic and pose a serious threat to human health, even at very low levels. The challenge is how to remove inert organic molecules, which typically have little affinity to most chemical compounds, from water. Existing water purification processes such as filtration and reverse osmosis use materials having high surface area such as activated carbon and zeolite. Many of these materials have some affinity to organic compounds, but fail to remove contaminants to a suitable degree, such as low parts-per-billion (ppb) levels.

Recent studies have revealed that cyclodextrins (CDs) are capable of absorbing pollutants from water to ppb levels. Because of their solubility in water, CDs cannot be employed directly in separation of organics in water. In this master thesis, insoluble nanoporous β -CD polymers/nanosponges (NS) were synthesized using hexamethylene diisocyanate (HMDI) bifunctional isocyanate linkers as crosslinking agent under basic conditions. Different factors influencing the polymerization reaction *e.g.* molar ratio of β -CD to HMDI, reaction temperature, have been investigated. The ability of these NS to remove selected organic pollutants such as phenol and *p*-nitrophenol from water was studied via adsorption experiments. Moreover, thin films of this NS obtained by Langmuir-Blodgett monolayer formation technique were transferred on ultrafiltration regenerated cellulose (RC) membrane. The performance of surface coated RC

membrane by nanosponges to remove selected organic pollutants from water was determined with filtration experiments. The β -CD nanosponges were characterized by FTIR and SEM analysis. The characterization of RC membrane was done by FTIR and EKA analysis.

Key Words: Nanosponge, cyclodextrin, organic contaminants, water treatment
Langmuir–Blodgett

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden sınırsızca yararlandığım ve bu suretle her zaman akademik gelişmeye katkıda bulunan, çalışmalarımın bir yol haritası oluşturmam ve sonuca başarılı bir şekilde ulaşmam için bana ışık tutan değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Sema SALGIN'a çok teşekkür ederim. Deneysel sonuçlarımın yorumlanmasında ve bazı dar boğazların aşılmasında verdiği fikirlerle çalışmalarımın destek olan hocam Prof.Dr. Uğur SALGIN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen araştırma grubumuzun üyeleri değerli arkadaşlarım; Kimya Mühendisleri Emre AKKUŞ, Mehmet AYLUÇTARHAN, Zeynep AKÇAY'a çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde çok büyük katkısı olan, benden maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Nazmiye VATANSEVER'e ve çok sevgili abim Özer ATASOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç ve Kapsam.....	1
1.2 Önceki Çalışmalar.....	2
1.3 Çalışma ve Değerlendirme Yöntemleri.....	5
1.3.1 Siklodekstrinler.....	5
1.3.1.1 Suda çözünen CD polimerler.....	10
1.3.1.2 Suda çözünmeyen CD polimerler: Nanosüngerler.....	10
1.3.2. CD polimerlerin sentezi.....	10
1.3.2.1 Deprotonlaşma.....	11
1.3.2.2 Dehidratasyon.....	12
1.3.2.3 Kondenzasyon.....	13
1.3.3 CD polimerlerin su arıtımında kullanımları.....	16
1.3.4 Langmuir-Blodgett tekniği.....	18
1.3.4.1 Yüzey gerilimi.....	20
1.3.4.2 Sürfektanlar.....	21
1.3.4.3 Yüzey basıncı.....	22
1.3.4.4 Yüzey basıncı-alan izotermi.....	23
1.3.4.5 Langmuir-Blodgett filmlerin transferi.....	24
2. MATERYAL ve METOT	27
2.1 Materyaller.....	27
2.2 β -CD Bazlı Nanosünger Üretimi.....	27
2.2.1 Nanosüngerlere organik kirletici adsorpsiyonu.....	28
2.3 Amfifilik Yapıda α -CD Bazlı Nanosünger Üretimi.....	28
2.3.1 Langmuir-Blodgett yöntemi ile membran yüzeyinin nanosüngerlerle kaplanması.....	29
2.4 Analitik Yöntemler.....	30
2.4.1 UV-vis spektrofotometre analizleri.....	30
2.4.2 FTIR-ATR analizleri.....	30
2.4.3 Membranların zeta potansiyel analizleri.....	30
2.4.4 SEM analizleri.....	31
3. BULGULAR	32
3.1 Nanosünger Üretimine β -CD/HMDI Mol Oranının Etkisi.....	32
3.1.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: CD/HMDI mol oranı etkisi.....	34
3.1.2 Nanosüngerlerin FTIR Analizleri: CD/HMDI mol oranı etkisi.....	36
3.2 Nanosünger Oluşumuna Çapraz Bağlayıcı Türü Etkisi.....	42
3.2.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: Bağlayıcı türü etkisi.....	43

3.2.2 Nanosüngerlerin FTIR-Analizleri: Bağlayıcı türü etkisi.....	44
3.3 Nanosünger Oluşumuna Tepkime Sıcaklığı Etkisi.....	45
3.3.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: Sıcaklık etkisi.....	47
3.3.2 Nanosüngerlerin FTIR analizleri: Sıcaklık etkisi.....	48
3.4 Langmuir-Blodgett Yöntemi ile Membran Yüzeyinin Amfifilik Nanosüngerlerle Kaplanması.....	50
3.4.1 RC membranların FTIR analizleri.....	51
3.4.2 RC membranların zeta potansiyelinin belirlenmesi.....	53
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	60
EKLER.....	65
EK-1 <i>p</i> -nitrofenol için kalibrasyon doğrusu.....	66
EK-2 Fenol için kalibrasyon doğrusu.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	CD molekülünün 3D yapısı..... 5
Şekil 1.2	Hidroksil gruplarının konumu..... 6
Şekil 1.3	Doğal CD türleri..... 7
Şekil 1.4	İnklüzyon kompleksi oluşumu..... 9
Şekil 1.5	Poliüretanların yapısı..... 10
Şekil 1.6	Deprotonlaşma reaksiyonu ile nanosünger üretimi..... 11
Şekil 1.7	İkincil tepkime sonucu oluşan ürünler..... 14
Şekil 1.8	CD'lerin TDI/HMDI ile tepkimesi ve oluşan NS yapısı..... 15
Şekil 1.9	Hava/su arayüzeyinde yüzey gerilimi..... 20
Şekil 1.10	a) Amfifilik moleküllerin genel yapısı b) Arayüzeydeki amfifilik moleküllerin gösterimi..... 22
Şekil 1.11	Tek tabakanın mevcut yüzey alanının sıkıştırılması..... 23
Şekil 1.12	Yüzey Basıncı-Alan izotermi..... 24
Şekil 1.13	Su yüzeyindeki moleküllerin katı substrata transferi..... 25
Şekil 1.14	Çok katlı Langmuir-Blodgett filmleri..... 26
Şekil 2.1	Langmuir-Blodgett tekniği ile tek tabaka yüzey kaplama aşamaları..... 29
Şekil 2.2	Membranların hazırlanması ve AGC'ye takılması..... 31
Şekil 3.1	β -CD'nin FTIR-ATR spektrumu..... 32
Şekil 3.2	Farklı mol oranlarında üretilen nanosüngerlerin FTIR-ATR spektrumları..... 33
Şekil 3.3	<i>p</i> -nitrofenolün ve fenolün nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz <i>p</i> -nitrofenol/fenol derişiminin değişimi..... 35
Şekil 3.4	Nanosüngerlerin <i>p</i> -nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/15..... 38
Şekil 3.5	Nanosüngerlerin <i>p</i> -nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/10..... 38
Şekil 3.6	Nanosüngerlerin <i>p</i> -nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/8..... 39
Şekil 3.7	Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/15..... 40
Şekil 3.8	Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/10..... 41
Şekil 3.9	Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırılmalı spektrumları β -CD/HMDI:1/8..... 41
Şekil 3.10	FTIR-ATR spektrumları: a) TDI ile üretilmiş nanosünger b) β -CD..... 42
Şekil 3.11	<i>p</i> -nitrofenolün TDI ile çapraz bağlı nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz <i>p</i> -nitrofenol derişiminin değişimi..... 44
Şekil 3.12	TDI bağlayıcısıyla üretilen nanosüngerlerin <i>p</i> -nitrofenol adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları..... 45
Şekil 3.13	1/8 mol oranında farklı sıcaklıklarda üretilen nanosüngerlerin FTIR-ATR spektrumları..... 46

Şekil 3.14	<i>p</i> -nitrofenolün nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz <i>p</i> -nitrofenol derişiminin değişimi.....	47
Şekil 3.15	80 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.....	48
Şekil 3.16	70 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.....	49
Şekil 3.17	60 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.....	49
Şekil 3.18	50 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.....	50
Şekil 3.19	Yüzey basıncı-alan izoterm grafiği.....	51
Şekil 3.20	LB tekniği kullanılarak modifiye edilen RC membranın orjinal RC membran ile karşılaştırmalı spektrumları.....	52
Şekil 3.21	LB tekniği kullanılarak amfifilik nanosünger kaplı RC membranın <i>p</i> -nitrofenol filtrasyonundan önceki ve sonraki karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları.....	53
Şekil 3.22	RC membranların pH ile zeta potansiyellerinin değişimi.....	54
Şekil 4.1	Katı faz <i>p</i> -nitrofenol derişimlerinin sıvı faz <i>p</i> -nitrofenol derişimi ile değişimi ve deneysel noktaların Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanması.....	58
Şekil 4.2	Nanosüngerlerin SEM görüntüsü a) Yanal yüzey b) Üst yüzey.....	59
Şekil E1	<i>p</i> -nitrofenol için kalibrasyon doğrusu.....	66
Şekil E2	Fenol için kalibrasyon doğrusu.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 α -, β - ve γ - CD'lerin temel özellikleri.....	8
Çizelge 1.2 Deprotonlaşma ile üretilen polimerlerin özellikleri.....	12
Çizelge 1.3 Dehidratasyon ile üretilen polimerlerin özellikleri.....	13
Çizelge 1.4 Çeşitli nanosüngerlere ait inklüzyon komplekslerindeki ölçümler.....	18
Çizelge 3.1 <i>p</i> -nitrofenole ait spesifik FTIR spektrum pikleri.....	37
Çizelge 3.2 Fenole ait spesifik FTIR spektrum pikleri.....	37

SİMGELER DİZİNİ

A	Moleküler alan, cm^2
C₀	<i>p</i> -nitrofenol başlangıç derişimi, g/L
C*	<i>p</i> -nitrofenol sıvı faz denge derişimi, g/L
E_A	Aktivasyon enerjisi, J/mol
H	İki membran tabakası arasındaki mikroakış kanalı yüksekliği, μm
L	Akış kanalının uzunluğu, mm
M	Adsorbent kütlesi, g
P	Basınç, N/m^2
Q	Adsorbent başına adsorplanan <i>p</i> -nitrofenol miktarı, $\frac{\text{g}_{\text{kirililik}}}{\text{g}_{\text{adsorbent}}}$
R	Ölçüm hücresinin direnci, kOhm
V	Çözelti hacmi, mL
W	Akış kanalının genişliği, mm
ϵ	Ortamın dielektrik sabiti (78.5)
ϵ_0	Vakum geçirgenliği, $(8.854 \times 10^{-12}) \text{ C/Vm}$
ζ	Zeta potansiyeli, mV
η	Elektrolit vizkozitesi, mPa.s
λ	Dalga boyu, nm
Π	Yüzey basıncı, mN/m

KISALTMALAR DİZİNİ

AGC	: Ayarlanabilir aralıklı ölçüm hücresi
ATR	: Azaltılmış toplam yansıma
CD	: Siklodekstrin
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EKA	: Elektrokinetik analizör
E_A	: Aktivasyon enerjisi
EPI	: Epiklorohidrin
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
HMDI	: Hekzametilen diizosiyanat
LB	: Langmuir-Blodgett
NS	: Nanosünger
ppb	: Milyarda bir
RC	: Rejenere selüloz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDI	: Toluen diizosiyanat
TG-DTA	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
UV-vis	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını kırınımı
ZP	: Zeta potansiyeli
α-CD	: α -CD
β-CD	: β -CD

1. GİRİŞ

1.1 Amaç ve Kapsam

Suyun insan hayatındaki vazgeçilmezliği enerji üretiminde, endüstriyel tesislerde, tarımsal üretimin her alanında ve evsel kullanımlarda gerekliliği tartışılmazdır. Son zamanlarda içme suyu ve endüstriyel proseslerdeki kaliteli su ihtiyacı taleplerini karşılamak amacıyla sulardaki mevcut organik/inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Sudan organik kirleticilerin ayrılmasındaki temel problem, bu organik moleküllerin birçok kimyasal bileşiğe karşı düşük afinite göstermesidir. Günümüzde mevcut su saflaştırma prosesleri aktive edilmiş karbon, zeolit gibi adsorbentleri kullanarak adsorpsiyon veya filtrasyon ya da ters osmoz gibi membran proseslerini içermektedir. Aktive edilmiş karbon ve zeolit gibi adsorbentler bazı organik bileşikler sulardan uzaklaştırsada çok düşük derişimlerdeki (ppb mertebesindeki) organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında yetersizdirler. İçme suyu kaynaklarında yaygın olarak bulunan; tarımsal kirlenmeye bağlı pestisitler, doğal organik maddelerin varlığı ile dezenfeksiyon amacıyla klor kullanılması sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri, monosiklik aromatik hidrokarbonlar, metil tersiyer bütül eter, toluen ve fenol gibi organik bileşiklerin çoğu toksiktir ve çok düşük derişimlerde (ppb) bile bu maddelerin kanserojen etkisi olduğu ve insan sağlığını ciddi bir biçimde tehdit ettiği bilinmektedir (Perdue, 1989; Gallard vd., 2002; Murray vd., 2004; Mhlanga vd., 2007; Allabashi vd., 2007). Dolayısıyla ülkemizde ve dünyada kaliteli içme suyu ve endüstriyel su temini için, konvansiyonel yöntemlerle uzaklaştırılamayan ve su kaynaklarında bulunan inorganik ya da organik kirleticileri etkin bir şekilde giderebilen yeni su saflaştırma teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu amaçla son zamanlarda yapılan akademik çalışmalarla siklodekstrin (CD) bazlı polimer yapıların sudan ppb seviyesindeki organik kirliliklerin gideriminde başarılı sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. CD bazlı polimerik yapılar yaklaşık 0.7-1.2 nm gözenek çapına sahiptir ve genelde nanosünger (NS)'ler olarak isimlendirilmektedirler. CD'ler kesik koni şeklindeki morfolojileri gereği hidrofobik iç boşluğa sahiptir ve bu özelliği sayesinde hidrofobik moleküllerle konakçı-konuk tipinde inklüzyon kompleksleri oluşturabilmektedir. CD'ler sudaki çözünürlüklerinden dolayı organik moleküllerin sudan uzaklaştırılmasında doğrudan kullanılamamaktadır ancak NS formu oluşturularak kullanılabilirler.

Bu yüksek lisans tez projesinde, su arıtımındaki sorunları ele almak üzere sudaki organik kirleticilere karşı afinitesi yüksek suda çözünmeyen formda CD bazlı NS'ler sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yeni bir adsorbent olarak tasarlanan üretimine çapraz bağlayıcı/CD mol oranı, sıcaklık, çapraz bağlayıcı türü gibi reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. NS'lerin sudan fenol/*p*-nitrofenol gibi organik kirleticileri ayırma performansı her bir koşulda adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Ayrıca ultrafiltrasyon membranlara çok küçük derişimdeki organik kirlilikleri giderebilme özelliği kazandırabilmek amacıyla sentezlenen NS'ler membran yüzeyine Langmuir-Blodgett (LB) tek tabaka oluşum yöntemi ile kaplanarak membran yüzeyi modifiye edilmiş ve membranların model organik kirletici olarak seçilen fenolü ayırma kapasitesi belirlenmiştir. Farklı tepkime koşullarında üretilen NS'lerin ve yüzeyi NS ile kaplanan membranların yapısal karakterizasyonları FTIR spektrofotometresi ile membranların zeta potansiyeli (ZP) elektrokinetik analiz (EKA) cihazıyla belirlenmiştir. Üretilen NS'lerin morfolojileri ise SEM analizleriyle belirlenmiştir.

1.2 Önceki Çalışmalar

Bhattarai vd. (2014), silika üzerine β -CD içerikli adsorbentler kaplayarak suda ortaya çıkan pek çok kirliliğin giderimi için bir çalışma yaptıklarını belirtmişlerdir. Bunun için HMDI ve EPI gibi çapraz bağlayıcılarını kullanarak farklı deneysel koşullar altında 14 farklı adsorbent üretmişlerdir. Ürettikleri adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini 17 β -estradiol, perflorooktanoik asit ve bisfenol A gibi adsorbatlar kullanarak test etmişlerdir. Solvent olarak DMSO (Dimetil Sülfoksit) ve çapraz bağlayıcı olarak HMDI'ı kullanarak ürettikleri adsorbentlerin 17 β -estradiol, perflorooktanoik asit ve bisfenol A'nın giderimi için %90'dan fazla bir adsorpsiyon etkinliği gösterdiğini bildirmişlerdir.

Okoli vd. (2014a), çalışmalarında γ -CD poliüretan/nişasta bazlı poliüretan kopolimeri ve nişasta bazlı polimerleri sentezleyip, karakterize etmişlerdir. Bu polimerlerin suda kirlilik yaratan dimetil ftalat ve dietil ftalat'ın giderimi için adsorpsiyon etkinliklerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğunu belirtmişlerdir. Adsorbentlerin entalpi değişimleri yardımıyla kirlilikleri adsorbe ettiklerini belirterek, γ -CD ve nişasta bazlı polimerlerin model kirlilikler için mükemmel adsorbentler olduğunu bildirmişlerdir.

Okoli vd. (2014b), çalışmalarında HMDI, 4,4-metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve EPI çapraz bağlayıcılarını kullanarak nişasta ve CD bazlı polimerleri sudaki asenaftalen ve fenantren gibi maddeleri uzaklaştırmak için sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarını yoğunluklu fonksiyonel teorem ve kesikli adsorpsiyon ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirmişlerdir. MDI içerikli polimerlerin HMDI ve EPI içerikli polimerlerden daha iyi adsorpsiyon özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları için yoğunluklu fonksiyonel teorem ve kesikli adsorpsiyon deneylerinin uyum içerisinde olduğunu bildirmişlerdir.

Masinga vd. (2014), çalışmalarında sulu ortamdan *p*-nitrofenolün giderimi için polimer nanokompozitlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. β -CD nanokompozit polimerlerin ve azot içerikli karbon nanotüplerin mikrodalga ışımasıyla üretimlerini tartışmışlardır. Fonksiyonelize karbon nanotüpleri HMDI kullanarak β -CD ile polimerize etmişlerdir. Üretilen polimerlerin sudan *p*-nitrofenolü uzaklaştırma verimlerinin %98 olduğunu bildirmişlerdir.

Raoov vd. (2013), çalışmalarında fonksiyonelize β -CD'ler ile 1-benzilimidazol kullanarak monofonksiyonelize CD'leri ve TDI kullanarak çözünmez yapılı CD iyonik sıvı polimerleri sentezlemişlerdir. Bu polimerlerin organik kirleticilerden olan 2,4-diklorofenolü gidermek için adsorpsiyon izotermini ve kinetiğini araştırmışlardır. pH 6 değerinde polimerlere adsorplanan 2,4-diklorofenolün adsorpsiyon yüzdesini % 83 olarak belirtmişlerdir. Ayrıca Freundlich izoterminin izoterm verilerine uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Chen vd. (2012), çalışmalarında α -, β - ve γ - CD nanosünger yapılarını, EPI bağlayıcısı varlığında süspansiyon polimerizasyonu yardımıyla sentezleyerek bu yapıları kolon dolgusu olarak kullanıp sudan fenolün giderimini incelemişlerdir. β -CD'nin fenol gideriminde diğerlerine göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Adams vd. (2012), çalışmalarında nanosünger tabanlı polisülfon/ β -CD poliüretan kompozit membranları far inversiyon yöntemi ile hazırlayarak, pH=6.9 değerindeki sudan Cd²⁺ iyonlarının seçimli ayrılmalarını gerçekleştirmişlerdir. Karışık tipteki NS tabanlı polisülfon/ β -CD poliüretan nanofiltrasyon membranların daha hidrofilik yapıda ve yüksek su geçirgenliğine sahip ve Cd²⁺ iyonları %70 oranında tuttuğunu bildirmişlerdir. Ancak bu membranların az gözenekli ve pürüzlü, mekanik dayanımının da az olduğunu saptamışlardır.

Mhlongo vd. (2009), çalışmalarında üç adet farklı su arıtım tesisinden nitröz dimetil amin içeren sulu örnekleri almışlardır. Su örneklerinden nitröz aminlerin ekstraksiyonunu katı faz ekstraksiyonuyla ve su örneklerinin analizlerini gaz kromatografisi-kütle spektrometresini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Su örneklerindeki nitröz dimetil aminin giderimi için TDI ve HMDI çapraz bağlayıcılarını kullanarak suda çözünmez CD polimerleri üretmişlerdir. Ürettikleri polimerlerin sudaki nitröz aminleri %80 oranında azalttığını bildirmişlerdir.

Crini (2008), çalışmasında CI bazik mavi 3, bazik mor 3 ve bazik mor 10 adı verilen bazik boyaların giderimi için EPI çapraz bağlayıcısı kullanarak CD polimerleri adsorbent olarak kullanmak üzere sentezlemiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri bu polimerlerin bazik boyaların gideriminde oldukça etkin olduğunu göstermiştir. Adsorbentler için en uygun izotermin Freundlich izotermi olduğunu bildirmiştir.

Zha vd. (2008), çalışmalarında HMDI ile çapraz bağlı β -CD içeren gluteraldehit ile aktive edilmiş kitosan partiküller hazırlamışlardır. Bu yapıların analizlerini IR, XRD ve TG-DTA kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Partiküllerin hidrokinon adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ve pH'ın arttırılmasıyla daha iyi olduğunu bildirmişlerdir.

Salipira vd. (2007), çalışmalarında fonksiyonel hale getirilmiş karbon nanotüplerle kopolimerize edilen çapraz bağlı nanogözenekli polimerleri kullanarak sudan organik kirleticilerin giderimini incelemişlerdir. Bu yeni polimerlerin, *p*-nitrofenolün gideriminde %99 oranında başarılı olduğunu, aktive karbonla bu oranın %47, doğal CD polimerleriyle ise bu oranın %58 olduğunu bildirmişlerdir.

Yılmaz vd. (2007), çalışmalarında HMDI ile *p*-tertbutil kaliks-4-aren ve β -CD'in kondenzasyonu ile bir kaliks-4-aren bazlı oligomer 5 ve β -CD polimer 6 sentezlemiştir. Ürettikleri polimerleri seçilen azo boyalarının gideriminde kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda β -CD polimerin *p*-tert bütül kaliks-4-aren bazlı oligomerden daha iyi adsorpsiyon yaptığını bildirmişlerdir.

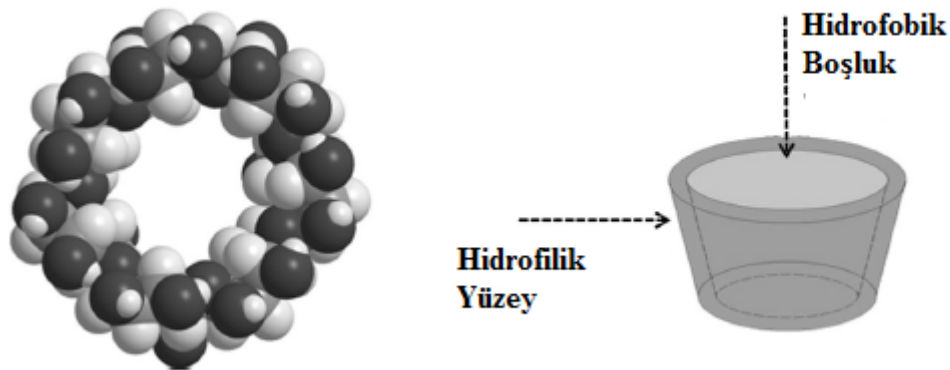
Yamasaki vd. (2006), CD'lerin çeşitli kombinasyonu ile kesikli bir reaktörde HMDI ve TDI bağlayıcılarıyla NS'ler ürettiklerini belirtmişlerdir. Ürettikleri NS'leri endüstriyel atık sudaki fenolik bileşiklerin gideriminde kullandıklarını belirtmişlerdir. Buna göre en iyi adsorpsiyon etkinliğinin β -CD/HMDI mol oranının 1/8 olduğu durumda elde edilen NS'lerde olduğunu gözlemlemiştir.

Li ve Ma (2000), çalışmalarında çapraz bağlı CD nanogözenekli polimerleri elde etmek için; CD ve bifonksiyonel izosiyat bileşikleri (HMDI ve TDI) ile molar oranı 1/8 olacak şekilde tepkime gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri NS'lerin 1-50 ppb derişimlerdeki toluen, fenol, *p*-nitrofenol gibi bileşenleri sudan ayırdıklarını ve bu derişim değerinde aktive karbonun performans gösteremediğini bildirmişlerdir.

1.3 Çalışma ve Değerlendirme Yöntemleri

1.3.1 Siklodekstrinler

Siklodekstrin (CD)'ler α -1,4 glikozidik bağlarıyla bağlı olan altı, yedi, sekiz veya daha fazla sayıda glikopiranoz birimlerinden oluşan oligosakkaritlerdir. CD'ler, glikotransferaz enzimi yardımıyla nişastanın degradasyonundan moleküller arası traglikozilasyon reaksiyonuyla üretilmektedirler. İlk olarak 1891 yılında Fransız kimyager Villier'in saf olmayan bir bakteriyel kültür ile nişastadan dekstrin üretimi esnasında oluşan atık alkollerde kristalleri gözlemlenmesiyle üretimlerine başlanmıştır. 1903 yılında Schardinger dekstrin A ve dekstrin B olarak iki kristal yapılu ürünü ayırmıştır. Ancak bakteriyel boyutta nişastadan bu ürünlerin üretimi tam olarak sağlanamamıştır. 1904 yılında Schardinger nişasta içerikli bitkisel materyal ve şekerden aseton ile etil alkol üretebilen yeni bir bakteri soyunu (*Bacillus macera*) izole etmiştir. Bu izole edilen yeni bakteri ailesi nişastadan %25-30 arası bir oranla kristal dekstrinler üretebilmekteydi. Schardinger kendi ürettiği kristalize ürünleri kristalize dekstrin α - ve kristalize dekstrin β - olarak isimlendirmiştir. Bu yüzden CD'ler; sikloamilozlar, siklomaltozlar ve Schardinger dekstrinleri olarak da bilinirler. (Harada vd., 1996; Szejtli, 1997; Singh vd., 2002; Del Valle, 2004; Crini ve Crini, 2013; Chen vd., 2012; Valente ve Söderman, 2013; Kurkov ve Loftsson, 2013; Stalin vd., 2014). CD molekülünün üç boyutlu yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir.

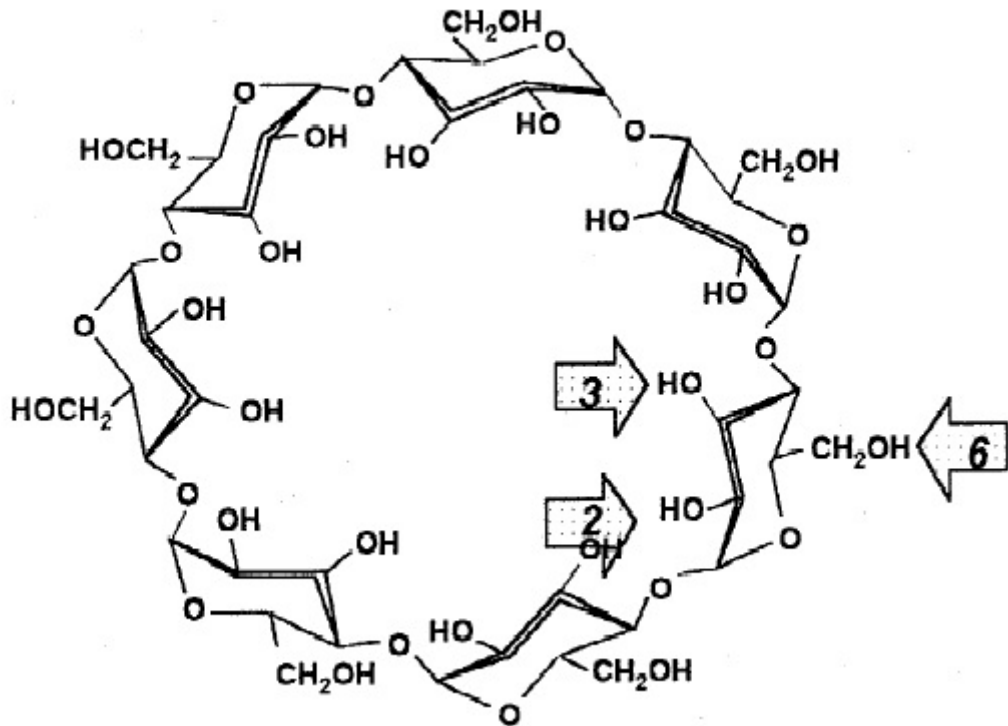


Şekil 1.1 CD molekülünün 3D yapısı (Pinho vd., 2014).

Genel olarak CD'ler silindir veya kesik koni şeklinde olan halkalı yapılardır. CD halkaları glikoz birimlerinin sayısına bağlı olarak yaklaşık 8 Å derinliğinde ve 5-10 Å çapa sahiptir. CD'lerin dış kısmı hidrofilik iken iç kısımları hidrofobiktir.

Glikozidik oksijen protonlarından dolayı CD molekülünün iç kısmı apolar özellik gösterir. Halkada bulunan birincil ve ikincil hidroksil gruplarından dolayı dış yüzeyi polardır. Bu özellikleri sayesinde CD'ler çeşitli organik bileşiklerle inklüzyon kompleksleri oluşturabilmektedir (Singh vd., 2002, Del Valle, 2004; Mamba vd., 2007, Kurkov ve Loftson, 2013; Ol'khovich vd., 2014).

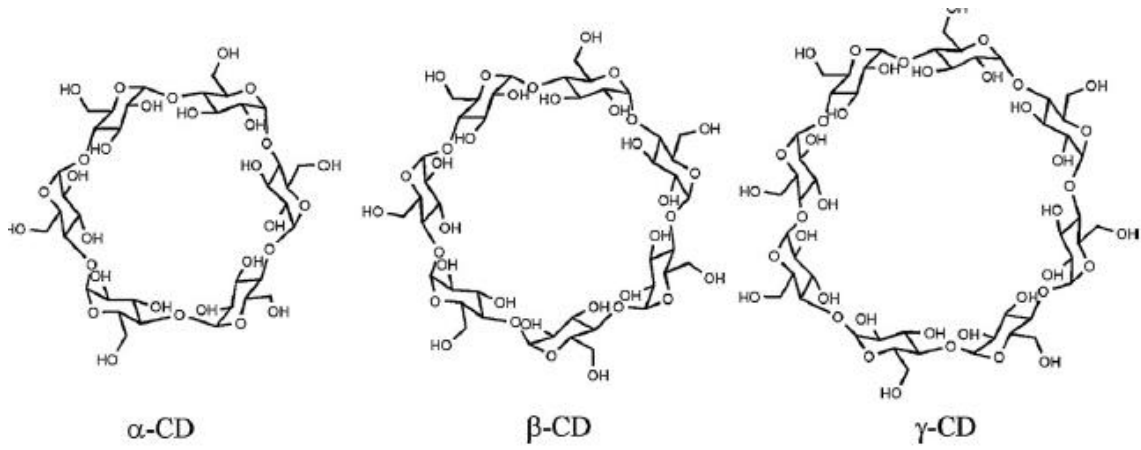
CD'ler ile gerçekleştirilen çoğu modifikasyon -OH grupları aracılığıyla gerçekleşmektedir. CD moleküllerinde 2 ve 3 konumlarında iki adet ikincil ve 6 konumunda bir adet birincil hidroksil grubu olmak üzere üç çeşit hidroksil grubu bulunur. Tüm bu hidroksil grupları arasında C-6 konumundaki -OH grupları çok güçlü bazik özellik gösterirler dolayısıyla nükleofildirler. C-2 konumundakiler oldukça asidikken C-3 grubundakilere ulaşılmaz. Bir CD molekülündeki -OH gruplarının konumu Şekil 1.2' de verilmiştir.



Şekil 1.2 Hidroksil gruplarının konumu (Uekama vd, 1998).

CD molekülünde bir glikopiranoz ünitesi C-2 hidroksil gruplarının bitişiğindeki C-3 hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturabilir ve bu hidrojen bağları yardımıyla molekülde sekonder bir hidrojen kemeri oluşarak β -CD'e oldukça sağlam bir yapı kazandırılır. β -CD'nin çözünürlüğünün düşük olması bu molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır Bu hidrojen bağları β -CD'nin ortamda bulunan su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğini azaltmaktadır. Bu özelliğinden dolayı β -CD sulu çözeltilerde çözünürlüğü düşüktür. β -CD düşük maliyetinden dolayı en çok kullanılan ve tercih edilen CD çeşididir (Del Valle, 2004; Mamba vd., 2007; Potolinca vd., 2011; Crini ve Crini, 2013).

Doğal CD'ler α -, β - ve γ -CD olmak üzere üç çeşidi mevcuttur. α -, β - ve γ -CD'ler sırasıyla altı, yedi ve sekiz adet α - (1-4) bağlı glikozil birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 1.3). CD'lerin bazı temel özellikleri Çizelge 1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.3 Doğal CD türleri (Crini ve Crini, 2013).

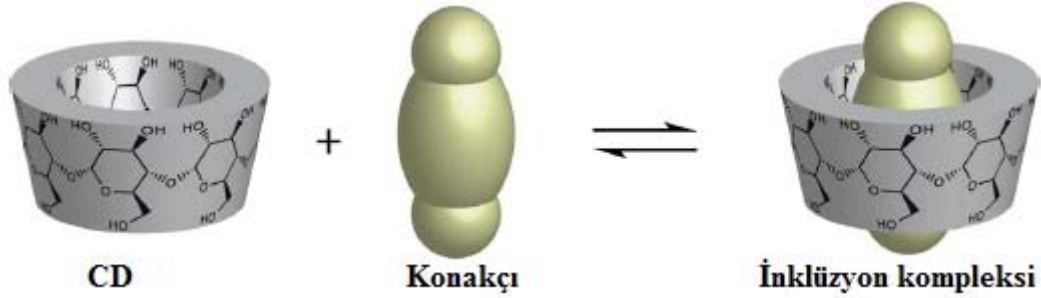
Çizelge 1.1 α -, β - ve γ -CD'lerin özellikleri (Del Valle, 2004)

	α -CD	β -CD	γ -CD
Glikoz ünitesi sayısı	6	7	8
Molekül kütlesi	972	1135	1297
25 °C'de suda çözünürlük (w/v)	14.5	1.85	23.2
Dış çap (Å)	14.6	15.4	17.5
Kavite çapı (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Yüksekliği (Å)	7.9	7.9	7.9
Kavite hacmi (Å)	174	262	427

CD'lerin en önemli özelliği moleküler kompleksleşme aracılığıyla katı, sıvı ve gaz bileşenler ile katı inklüzyon kompleksleri (konakçı-konak) oluşturma yeteneğidir. Özellikle diğer CD'lerle kovalent veya kovalent olmayarak bağlanma yeteneklerinden dolayı CD'ler supramoleküllerin üretimi için temel yapı taşları olarak kullanılabilir. Organik moleküllerle inklüzyon (hapsetme) kompleksi oluşturarak supramoleküler yapıların üretimine olanak sağlarlar. Bu yolla rotaksanlar, polirotaksanlar ve tüpler üretilmektedir. Inklüzyon komplekslerinde konakçı molekül CD molekülünün kavitesi (boşluğu) içerisinde tutulur. Kompleks oluşumu konak boşluğu ile konakçı arasındaki boyutsal bir uyumdur. CD moleküllerinin hidrofobik boşluğu çeşitli moleküller için uygun bir mikroçevre sağlar. Böylece uygun büyüklükteki polar olmayan moleküller inklüzyon kompleksi içerisine girebilir. Inklüzyon kompleksi oluşumu esnasında herhangi bir kovalent bağ oluşmaz veya parçalanmaz. Kompleks oluşumunda itici güç suyun CD boşluğundan uzaklaştırılmasıdır. Çünkü CD'ler suda çözüldükleri zaman kavite içindeki polar su molekülleri apolar iç yüzey tarafından itilmekte ve enerji açısından kararsız duruma geçmektedir.

CD'lerdeki inklüzyon olayı herhangi bir sulu olmayan çözücü varlığında aynı zamanda ortak çözücü sistem içinde gerçekleştirilebilir. Inklüzyon kompleksleri, konuk molekülleri konakçı kavitesinde hapsederek ya da kilitleyerek konuk moleküllerin fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olurlar. Düz ya da dallanmış zincirli alifatik maddeler, aldehitler, ketonlar, alkoller, organik asitler, yağ asitleri,

aromatik maddeler, gazlar, halojenler vb. gibi çeşitli maddeler CD'lerle birlikte inklüzyon olayını gerçekleştiren konakçı moleküllerdir. CD'lerin konakçı moleküllerle oluşturduğu inklüzyon kompleksinin oluşumu Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 İnküzyon kompleksi oluşumu (Khaoulani vd., 2014).

CD'ler veya türevlerinin bu özellikleri onları analitik kimya, tarım, ilaç sanayii, gıda sanayii vb. çeşitli uygulamalarda kullanılmaya uygun hale getirir. Organik kirliklerin ve metallerin sudan, topraktan, havadan giderimi ile ilişkili olarak CD'ler çevre uygulamalarında önemli rol oynar. CD'ler ayrıca stabilizasyon durumunu artırmada, su arıtımında, kirliklerin enkapsülasyonunda ve adsorpsiyonunda uygulanırlar. CD'ler kullanılarak oldukça toksik maddeler, atık sulardaki fenol, *p*-klorofenol ve benzen gibi aromatik bileşikler CD'ler yardımıyla azaltılabilir. Ayrıca CD'ler;

- i. Işığa veya oksijene hassas maddelerin stabilizasyonu
- ii. Yabancı moleküllerin kimyasal reaktivitesinin modifikasyonu
- iii. Oldukça uçucu maddelerin tespiti
- iv. Maddelerin çözünürlüklerinin geliştirilmesi
- v. Sıvı maddelerin toz formlara modifikasyonu
- vi. Mikroorganizmalar tarafından maddelerin bozunmasına karşı korunma
- vii. Koku ve tadı maskeleyme

işlemlerinde kullanılmaktadırlar (Sata ve Kawamura, 2000; Singh vd., 2002; Kozłowski ve Sliwa, 2008; Periasamy vd., 2014).

CD'ler suda ve birçok organik çözücüde çözüldüğü için, doğrudan sudaki organik kirleticilerin ayrılmasında kullanılamazlar. Bu ihtiyacın karşılanması için CD'lerin bifonksiyonel bağlayıcılar yardımı ile bağlanarak suda çözünmeyen formda CD polimer yapıların üretilmesi gerekmektedir. Kullanılan bifonksiyonel ajan türüne ve oranına göre suda çözünen ve çözünmeyen formda CD polimerleri üretmek mümkündür.

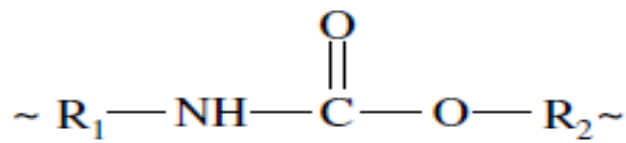
1.3.1.1 Suda çözünen CD polimerler

Daha kompleks yapılı olan suda çözünen polimerler ilaçların kontrollü taşınımında, membranlarda, elektroforez analizlerindeki organik moleküllerin parçalanmasında uygulama alanı bulmaktadır. Bu polimerlerin suda çözünür yapıda olması inklüzyon kompleksi oluşumu yoluyla lipofilik yapılı konakçı moleküllerin stabilitesini artırır. Suda çözünen CD polimerlerin sentezinde kısa reaksiyon süreleri, seyreltik CD monomer çözeltisi ve düşük mol oranında bifonksiyonel ajan/CD gerekmektedir. CD ile bifonksiyonel bağlayıcının mol oranı 7'den büyükse genellikle suda çözünmez polimerler üretilir. Ancak bu oran 7'den küçükse suda çözünür polimerler üretilir. Bu polimerlerin üretimi için gerekli süre bazı durumlarda 60 saate çıkar. Suda çözünür CD polimerler saf CD'lere göre su içerisinde daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı suda çözünür polimerler kromatografik ayırmalarda ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Krause vd., 2010).

1.3.1.2 Suda çözünmeyen CD polimerler: Nanosüngerler

Bu sınıftaki polimerlerin en önemli grubu nanosüngerler olarak adlandırılan CD poliüretanlardır. Genel olarak CD'ler ile diizosiyanat çapraz bağlayıcılarının bağlanmasıyla NS'ler elde edilirler. CD ile çapraz bağlayıcının mol oranı 7'den büyükse bu polimerler üretilebilmektedir.

Genel olarak CD polimerler kullanılan çapraz bağlayıcının tipine göre alifatik veya aromatik bölgeler içeren zincirlerden oluşmaktadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Poliüretanların yapısı (Krol, 2007).

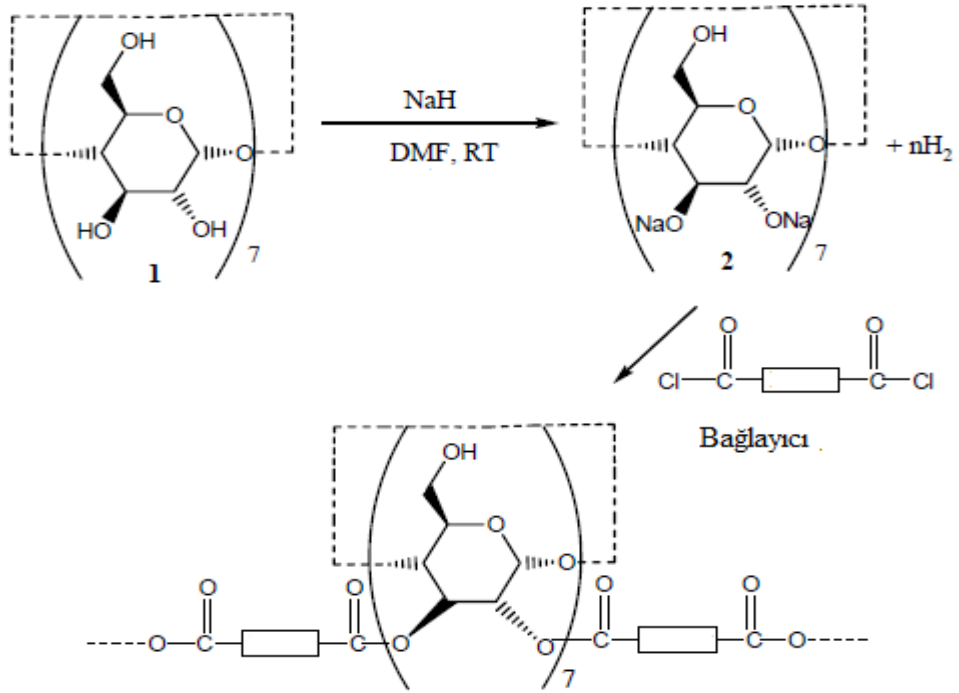
Burada; R₁: İzosiyanat monomerlerinden elde edilen alifatik, aromatik yada alisiklik yapıdır. R₂: Poliollerden elde edilen daha kompleks gruptur. Polioller yapılarında birden çok -OH grubu bulunduran bileşiklerdir (Krol, 2007; Krause vd., 2010).

1.3.2 CD polimerlerin sentezi

CD polimerlerin üretimi için deprotonlaşma, dehidratasyon, kondenzasyon ve diğer metotlar olmak üzere pek çok üretim yöntemi mevcuttur. Bu üretim yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

1.3.2.1 Deprotonlaşma

Bu yöntem CD'lerin yapısında bulunan pek çok asidik hidroksil grupları ile güçlü bir bazın etkileştirilmesini temel alır. Bu yöntemde suda ya da çözücü içerisinde CD'lerin çözülmesini takiben NaOH, NaH veya NaBH₄ ekleme işlemi gerçekleştirilir. Çapraz bağlayıcı ajanın gerekli miktarı damlatma metoduyla eklenerek güçlü bir karıştırma sağlanır. Bu yöntemle üretilen polimerlerin çoğu su içerisinde tamamen veya kısmen çözünür bir yapıda olduklarından dolayı su arıtım teknolojilerinde kullanılmaları çok yaygın değildir (Krause vd., 2010). Şekil 1.6'da deprotonlaşma reaksiyonu, Çizelge 1.2'de ise deprotonlaşma ile üretilen polimerlerin özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.6 Deprotonlaşma reaksiyonu ile nanosünger üretimi (Krause vd., 2010).

Çizelge 1.2 Deprotonlaşma ile üretilen polimerlerin özellikleri (Krause vd., 2010)

Bağlayıcı	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Suda Çözünürlük	Polimer Rengi
Glutaril diklorit	60	16	Çözünür	Beyaz
Adipoli diklorit	100	16	Çözünmez	Kahverengi
Sebakoli klorit	100	16	Çözünür	Beyaz
Ftalolil klorit	100	24	Çözünür	Beyaz
Glutarik anhidrit	60	24	Çözünür	Beyaz
Maleik anhidrit	120-130	24	Çözünür	Koyu kahverengi
Epiklorohidrin	60	16	Çözünmez	Kahverengi
Dibromoheksan	100	16	Çözünür	Beyaz

1.3.2.2 Dehidratasyon

CD'lerin dehidratlaşma tepkimesi ve bunun için uygun reaktiflerin bulunması oldukça zordur. Bu metotta CD, diol veya diasit içeren çözeltiye katalitik asit özelliği gösteren sülfürik asit çözeltisi eklenir. Bu metotta polieter ve polyesterler kullanılarak suda çözünür polimerler üretilir. Ancak bu metotla üretilen polimerlerin su arıtımında kullanımları elverişli değildir (Krause vd., 2010). Çizelge 1.3'de bu yöntemle üretilen polimerlerin özellikleri verilmiştir.

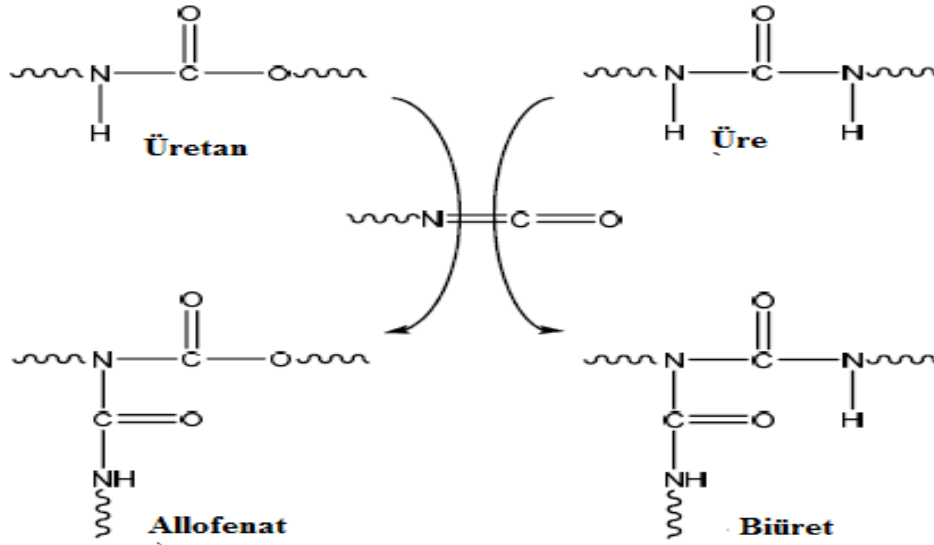
Çizelge 1.3 Dehidratasyon ile üretilen polimerlerin özellikleri (Krause vd., 2010)

Bağlayıcı	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Suda Çözünürlük	Polimer Rengi
Sebakoli klorit	30	16	Çözünür	Beyaz
Hekzametilen diizosiyanat	80	24	Çözünmez	Beyaz
İzoforen diizosiyanat	75	16	Çözünmez	Beyaz
Toluen diizosiyanat	80	24	Çözünmez	Beyaz
Difenilmetan diizosiyanat	70	16	Çözünmez	Sarı
Polihekzametilen diizosiyanat	75	16	Çözünmez	Kahverengi

1.3.2.3 Kondenzasyon

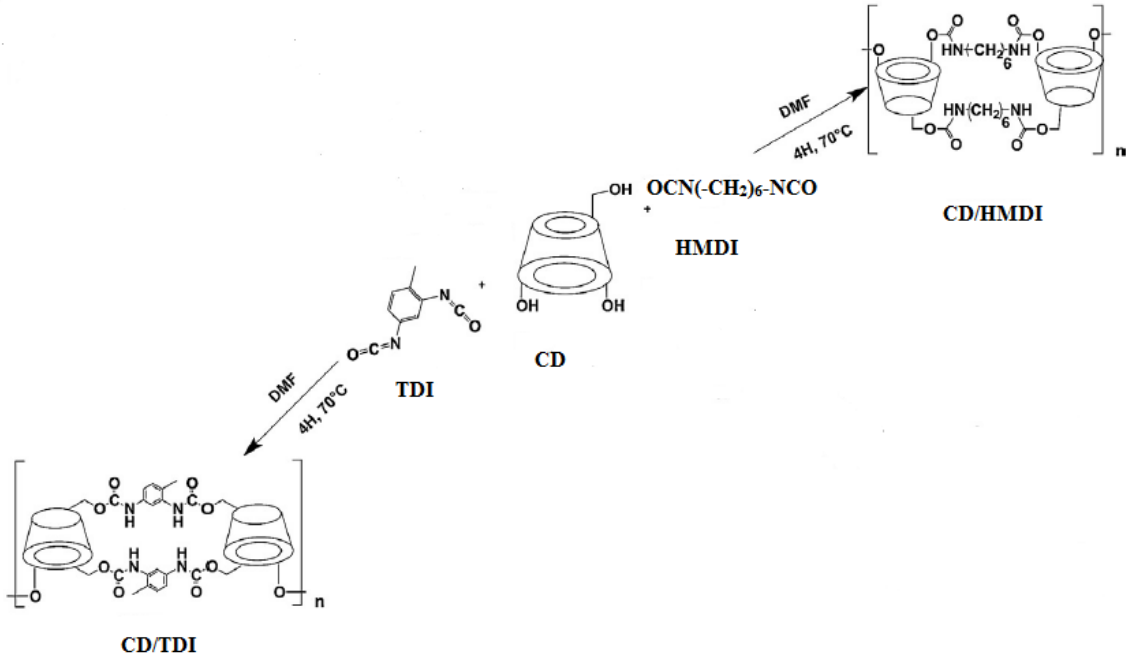
Bu metot suda çözünmez polimerlerin üretimi için en çok kullanılandır. İlk olarak Li ve Ma tarafından CD poliüretan polimerleri yani NS'leri üretmek için kullanılmıştır. β -CD poliüretan polimerler; katı madde, toz ve film formunda DMF içerisinde HMDI ve TDI gibi diizosiyanat bağlayıcıları ile CD'lerin etkileştirilmesiyle elde edilirler. Diizosiyanatların polimerleşme reaksiyonları oldukça basittir ancak mekanizmaları oldukça zordur. Bu mekanizma reaktif maddelere, çözücü etkisine ve reaksiyon ortamının viskozitesine bağlıdır. CD'lerin iki aktif izosiyanat grubuyla tepkime verdiği kabul edilir. Diizosiyanatlar genellikle hidroksil gruplarının güçlü bir çapraz bağlayıcısı olarak kullanılmaktadır. Çünkü diizosiyanatlar iki adet izosiyanat ($-N=C=O$) grubuna sahiptirler. β -CD'in hidroksil gruplarıyla izosiyanat üretan oluşturmak için reaksiyona girer. Bu tepkime hidroksil grubunda bulunan bir protonun izosiyanata ait olan azot atomuna aktarılmasıyla gerçekleşir. β -CD'in hidroksil grubuyla izosiyanatın reaksiyonu ile ilk olarak üretan dimeri oluşur. Bu üretan dimerinin bir ucunda hidroksil grubu diğer ucunda izosiyanat grubu bulunur. Böylece bu yapı β -CD veya diizosiyanatla tepkimeye girerek trimer oluşur. Bu yolla, monomerler ve oligomerler yüksek molekül ağırlıklı β -CD poliüretan üretilene kadar bir araya gelir. Ayrıca tepkime esnasında oluşan üretan ve üreler reaktif hidrojen atomu içerebilirler. Bu durumda

hidrojen atomuyla fazla izosiyanat tepkimeye girerek allofenatları ve biüretleri oluşturabilir. İzosiyanat-biüret tepkimesi allofenat oluşum tepkimesinden daha hızlıdır. Ancak reaksiyon tersine çevrilebilir. Bu durum ısıtmayla sağlanabilmektedir (<http://url.ac/m2t6>). Bu ikincil reaksiyonlar sıcaklık, nem seviyesi ve kullanılan izosiyanat çeşidi gibi parametrelerden kaynaklanır (Mirani, 1994; Adam vd., 2005; Krol, 2007; Raju ve Chattopadhyay, 2007; Krause vd., 2010). Şekil 1.7’de ikincil tepkime sonucu oluşan yapılar verilmiştir.



Şekil 1.7 İkincil tepkime sonucu oluşan ürünler (<http://url.ac/m2t6>).

TDI ve HMDI’ın kullanılmasıyla daha rijit CD’ler kondenzasyon reaksiyonu aracılığıyla yüksek verimle elde edilmektedir. Bu polimerlerin yapısı ve reaksiyonu Şekil 1.8’de verilmiştir (Mirani, 1994).



Şekil 1.8 CD'lerin TDI/HMDI ile tepkimesi ve oluşan NS yapısı (Khaoulini vd., 2014).

İzosiyanatların CD'ler ile tepkimesine etki eden parametreler parametreler: Sıcaklık, girdilerin stokiyometrik oranları, katalizör türü, kullanılan çapraz bağlayıcı türleri, karıştırma hızıdır. Bu parametreler aşağıda açıklanmıştır:

Sıcaklık: CD polimerlerin üretimi için önemli parametrelerdendir. Çünkü düşük sıcaklıkta polimer oluşumu esnasında yan reaksiyonlar gerçekleşebilir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda allofenat ve biüret gibi maddeler oluşabilmektedir. Tepkime oluşumu esnasında hız kısıtlayıcı basamağa da bağlı olarak aktivasyon enerjisi (E_A) sıcaklıkla değişmektedir. Ayrıca tepkimenin kütlece bileşiminde de değişimler olmaktadır (<http://url.ac/m2t6>).

Girdilerin stokiyometrik oranı: Bu parametre tepkime için önemli parametrelerdendir. Çünkü polimer oluşumu esnasında yan reaksiyonlar gerçekleşir. Bu parametre de yan reaksiyonlara ve oluşan ürün özelliklerine etki eder (Verhoeven vd., 2005; Raju ve Chattopadhyay, 2007).

Katalizör türü: Tepkime hızı çeşitli katalizörler aracılığıyla kontrol edilmektedir. Örneğin; kalay bileşikleri ürean reaksiyonunu katalize eder. Tersiyer aminler izosiyanat-su reaksiyonunu katalize eder. Dolayısıyla bu parametre de tepkimeye etki eden parametrelerdendir (Adam vd., 2005).

Kullanılan çapraz bağlayıcı türleri: Kullanılan çapraz bağlayıcı türleri tepkimeye etki eder. Örneğin; EPI çapraz bağlayıcısına kıyasla izosiyanat bağlayıcılarıyla gerçekleştirilen tepkime için sıcaklık daha yüksektir. Bunun sebebi izosiyanat bağlayıcılarının reaktivitesinin düşük olmasıdır (Crini ve Crini, 2013).

Karıştırma hızı: Bu parametre tepkimenin ara yüzeyde gerçekleşmesine etki eder. Böylece tepkimeye etki eden parametrelerden biri haline gelir. Ayrıca hızlı bir karıştırma yapılırsa ürünün yüzeyinde dengesizlikler meydana gelir (Verhoeven vd., 2005).

1.3.3 CD polimerlerin su arıtımında kullanımları

Sudaki organik kirliliklerin azaltılması ve suyun dünya üzerindeki varlığının sürdürülmesi hayati öneme sahip bir konudur. Klasik su saflaştırma prosesleri hem aktif karbonları hem de ters osmozu içerir. Öncelikle aktif karbon organik moleküllere karşı biraz afinite gösterebilir. Sudaki organik madde seviyesini çok düşük seviyelere indirmekte başarısızdırlar. Zeolitler gibi diğer materyaller ilginç ama belirli özelliklere sahiptirler. Ancak sudaki organik moleküllere karşı düşük afinite gösterirler. Dahası hem aktif karbonlar hem de zeolitler havadan nemi absorplayarak etkinliklerini kaybetmektedirler. Ancak ısıtma yoluyla tekrar etkinliklerini kazanırlar. İkincil olarak ters osmoz genellikle 20-100 bar gibi yüksek basınç gerektirir. Bu yüksek basınç gereksiniminin sebebi daha yoğun membran tarafından oluşturulan daha yüksek hidrodinamik direnci aşmaktır. Buna ek olarak suyun tamamının iyileştirilmesi çok zordur ve küçük moleküller düşük derişimde filtrat akımına sızar. Mevcut su arıtım teknolojilerinden farklı olarak Los Alamos Uluslararası Laboratuvarı'ndaki araştırmacılar nanogözenekli polimerlerin yeni bir sınıfı olan CD bazlı polimerleri yani NS'leri geliştirdiler. Bu nanogözenekli polimerler sudaki organik kirlilikleri ppb seviyelerine indirmekle kalmaz aynı zamanda esneklik, kullanım kolaylığı ve düşük maliyet sunarlar (Li ve Ma, 1999; Li ve Ma, 2000; Teblum vd., 2010).

Etkin çapraz bağlayıcılar moleküler düzeydeki nano boşluğu üç boyutlu nanogözenekli polimerlere çevirirler. CD kafesinin ortamı lipofiliktir ve küçük organik molekülleri hapseder. Ayrıca van der Waals etkileşimlerini optimize eder. Oysa su hidrojen bağları oluşturma eğilimindedir ve hidrofiliktir. Böylece organik moleküller için afiniteli bir ortam sağlanır. Nanogözenekli polimerik malzemelerin katı toz formları organik kirliticiler içeren bir suya bırakıldığında yabancı organik moleküller tutulur. Böylece

tamamen farklı özellikte organik katı faz ve sulu faz olamak üzere iki ayrı faz oluşur. Organik yabancı moleküller katı lipofilik polimerler içerisinde bulunur ve sulu faz organik olarak serbest bir haldedir. Renkli organik bileşiklerin inklüzyonu gözle görülebilir bir olgudur. Çünkü polimerler geçirgen yapıya benzeyen katılardır. Örneğin; nitrofenolün adsorpsiyonuyla sarı renkli katı bir yapı gözlemlenirken *p*-nitrotyofenolün inklüzyonuyla turuncu renkli katı bir yapı gözlemlenir. Bu süreç termodinamik olarak ‘down hill’ tepeden aşağı olarak adlandırılır. Çünkü hem su hem de CD etkileşim enerjilerini azaltarak daha kararlı bir yapı oluşturma eğilimindedir. Konakçı-konak arasındaki etkileşimlerin optimizasyonu organik moleküller fiziksel inklüzyon aracılığıyla adsorplanmaktadır. Bu etkileşimler oldukça etkili olan kovalent olmayan bağlanmalardır ve çok düşük derişimlerde dahi organik moleküllerin gideriminde etkilidirler. Aktif karbonlardan ve moleküler düzeydeki eleklerden pek çok yönden farklılık göstermektedir. Nanogözenekli polimer 1-2 m²/g gibi düşük bir yüzey alanına sahip iken aktif karbon 600 m²/g gibi bir yüzey alanına sahiptir. Ancak organik moleküllerin polimere yüklenme kapasitesi aktif karbonla aynıdır. Bu olay organik moleküllerin CD polimerlere yüzeyden ve polimerlerin yığını içerisine adsorplandığının bir göstergesidir. Organik moleküllerin adsorpsiyonu CD’ler ile organik moleküller arasındaki inklüzyon etkisinden kaynaklanır. Inklüzyon olayı dairesel dikroizm ile doğrulanır. Nanogözenekli polimerler organik moleküllere göre daha fazla afinite gösterirler. Araştırmacılar bu nanogözenekli polimerlerin organik kirlilikleri düşük derişimlere kadar adsorplayacağını belirterek ultra saf su uygulamaları için uygun olduklarını bildirmişlerdir. Polimer boşlukları ve organik kirlilikler arasındaki etkileşimler ortama bağlıdır. Hidrofilik bir ortam (örneğin; su) organik molekülleri hidrofobik boşluklara gönderirken etanol gibi organik çözücüler nanogözenekler içerisinde tutulan organik kirliliklerin ortama geri bırakılmasını sağlamaktadırlar. Nanogözenekli polimerlerin inorganik materyallere göre en önemli avantajı granüler katılara, tozlara, optik kaliteli ince filmlere ve membranlara uygulanabilirliklerinin yüksek olmasıdır. NS’ler ile sudan organik kirliliklerin giderimi için gerekli olan mekanizma aktif karbondan tamamen farklıdır. NS’ler CD boşlukları içerisine organik kirlilikleri adsorplarken aktif karbon organik molekülleri yüzeyine çekmektedir. Organik moleküller ile CD molekülleri arasındaki inklüzyon kompleksleri silindirik dikroizm özelliği gösterir. Pozitif silindirik dikroik adsorpsiyon polar nitrofenollerin CD boşlukları içerisine paralel olarak alındığının bir göstergesidir. Negatif silindirik dikroik adsorpsiyon nitrofenollerin CD boşlukları içerisine dik olarak

alındığının bir göstergesidir. NS'ler yardımıyla trikloroetilen, tolüen, aseton, kloroasetik asit, *p*-hidroksi-benzosülfonat ve fenol gibi organik kirlilikler giderilebilir. Nanogözenekli polimerler organik bileşiklerin pek çoğuna karşı yüksek afinite göstermektedir. Çizelge 1.4'den polimerlerin sudaki kirlilikleri adsorpladığı görülmektedir. İnküzyon kompleksleri için Gibbs serbest enerjileri ölçülmüştür (Li ve Ma, 2000). Çizelge 1.4'de bu değerlerin -10 ile -13 kcal/mol aralığında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar nanogözenekli polimerlerle oluşturulan inküzyon komplekslerinin ekzotermik reaksiyonlarla yürütüldüğünü göstermiştir.

Çizelge 1.4 Çeşitli nanosüngerlere ait inküzyon komplekslerindeki ölçümler

CD polimerler	Konakçı molekül	Oluşum sabiti (M ⁻¹)	Yükleme Kapasitesi (mg/g)	Gibbs Enerjisi (kcal/mol)
CD-HMDI	<i>p</i> -Nitrofenol	5x10 ⁹	40	-13.2
CD-HMDI	Fenol	1x 10 ⁸	30	-10.9
CD-OMe-HMDI	Trikloroetilen	2x 10 ⁸	35	-11.4
CD-HMDI	Hidroksibenzosülfonat	5x10 ⁸	34	-11.9
CD-OMe-HMDI	Toluen	1x10 ⁸	17	-10.9
CD-HMDI	Kloroasetik asit	6x10 ⁸	25	-12.0

1.3.4 Langmuir-Blodgett tekniği

Birkaç nanometre kalınlıklı ince organik filmler büyük umutların kaynağı olmaktadır. Bunlar sensörler, algılayıcılar, monitörler ve elektronik devre elemanları gibi ticari uygulamalarda ve pek çok pratik uygulamalarda yararlı bileşenler olmuştur. Organik moleküller sentezlendikten sonra herhangi bir kısıtlama olmaksızın gelişmiş ince film teknolojisi ile istenilen yapı ve fonksiyonda nanometre boyutunda elektriksel olarak, optik olarak, biyolojik olarak aktif bileşenlerin üretimi sağlanmıştır. Organik filmlerin katı bir yüzey üzerine biriktirimi termal buharlaştırma, püskürtme, elektrobiriktirme, moleküler ışın epitaksisi, çözeltiden adsorplama, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği vb. tekniklerle sağlanabilir. LB tekniği ince film hazırlama işlemlerinde en avantajlı tekniklerden birisidir. Bu tekniğin avantajları aşağıda belirtilmiştir:

- i. Daha geniş alanlara tek tabakanın homojen bir şekilde dağılımının sağlanması
- ii. Çeşitlendirilen tabaka içeriğiyle çok tabakalı yapıların üretiminin sağlanması
- iii. Tek tabakanın her çeşit substrat üzerine biriktirilmesinin sağlanması
- iv. Faz değişimlerinin ve yapı değişimlerinin incelenbilmesinin sağlanması

- v. Uygun geometride lipidlerin ve proteinlerin yapılarının araştırılması için model biyojik membranların oluşturulmasının gerçekleştirilmesi
- vi. Moleküler düzeyde ultra hızlı mikro sensörlerin geliştirilmesine olanak sağlaması
- vii. İnce film matriksinde moleküllerin uzaysal dağılım ve diziliminde kesinlik sağlanması
- viii. Çözülebilir polimerlerin ince filmlerinin oluşturulmasında rahatlık sağlanması

Langmuir veya Langmuir-Blodgett filmlerinin tarihi Amerikalı devlet adamı Benjamin Franklin'in 1774 yılında İngiliz Kraliyet Topluluğu'nda verdiği raporla başlamıştır. Franklin basit nicel hesaplamalar yaparak, eğer bir çay kaşığı dolusu (2 mL) yağ yarım dönümlük alana yayılırsa su yüzeyindeki film kalınlığının 2 nm'den daha az olması gerektiğini belirtmiştir. Yaklaşık yüz yıl sonra Lord Rayleigh su üzerinde bir yağ filminin maksimum bir molekül kalınlığında olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda Agnes Pockels adlı Alman ev hanımı tarafından hava-su arayüzeyinde tek tabaka oluşumunun temeli atılmıştır.

Agnes Pockels, mutfağının lavabosunda farklı yağlar için yüzey alanının bir fonksiyonu olarak yüzey kirliliğini belirterek, ilkel bir yüzey dengesi belirlemiştir. Pockels'in Nature dergisinde 1891 yılında yayımlanan çalışmaları Langmuir'in yağ asidi, ester ve alkol tek tabakaları üzerine yapacağı çalışmalar açısından bir adım olmuştur. Irving Langmuir 1910'ların sonları ve 1920'lerin başlarında su üzerinde yüzen tek tabakaların sistematik çalışmalarını gerçekleştiren ilk kişidir. Bu çalışmaları ona Nobel ödülünü kazandırmıştır. 1920'lerin başlarında Langmuir, su yüzeyinden yağ moleküllerini katı substratlar üzerine transfer ettiğini belirtmiştir. Ancak ilk ayrıntılı tek tabaka transferi Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirdikleri bu çalışmalar sebebiyle su yüzeyindeki tek tabaka kalınlıklı filmler Langmuir-Blodgett adlı filmler olarak bilinir (Schwartz, 1997; Egrot vd., 2005; Chen vd., 2007; Blum ve Egrot, 2007; Cabaj vd., 2010; Gür ve Meral, 2012).

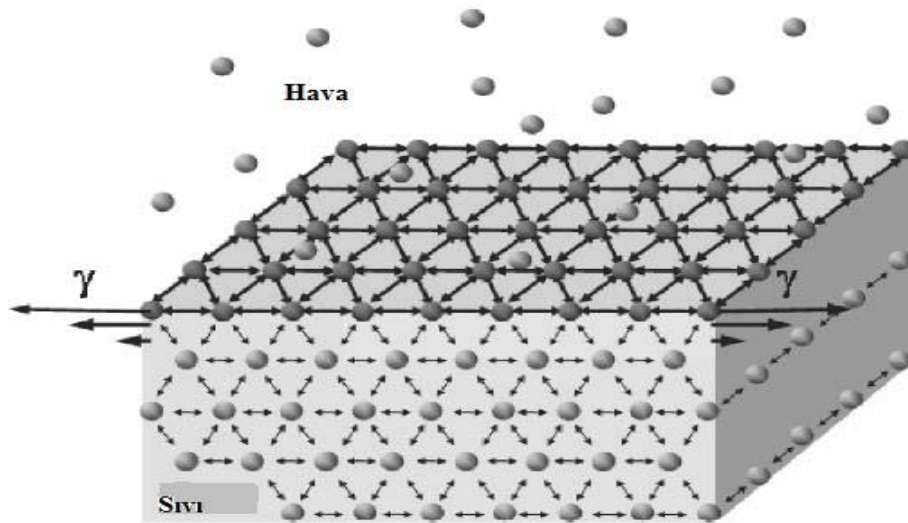
LB tekniği lipidler, fosfolipidler ya da glikolipidler gibi organik moleküllerin belirli özelliklerini temel alır. Bu moleküllerin hava-su arayüzeyinde kendilerini düzenlemeleriyle serbest enerjilerini minimize ederek 'Langmuir Film' adı verilen çözünmez bir tek tabaka oluştururlar. Langmuir tek tabakanın katı bir substrata aktarılmasıyla Langmuir-Blodgett filmler üretilir. Bu filmler tek tabakalı ya da çok

tabakalı olabilirler. Langmuir tek tabakaları oluşturan geleneksel materyaller çözünmez amfifilik moleküllerdir. Bu moleküller hidrofilik ('suyu seven') baş kısım ve hidrofobik ('suyu sevmeyen') kuyruk kısmı olmak üzere iki belirli bölgeden oluşur. Hidrofilik kısım su içerisinde çözünür. Ancak hidrofobik kısım polar olmayan çözücülerde çözünür. Kloroform gibi suda karışmayan ve uçucu çözücüde amfifilik molekülün seyreltik bir çözeltisi su yüzeyine damlatıldığında bu amfifilik moleküller saf su yüzeyine yapışırlar ve mevcut alanın tamamına yayılırlar. Çözücü buharlaştıktan sonra, arayüzey filmi bir molekül kalınlıklı monomoleküler tabaka şeklinde ortaya çıkar. Bu esnada amfifilik molekülün baş kısmı su içerisinde dağılmış haldedir. Kuyruk kısmı ise suyun dışında olacak şekilde konumlanır. Bu özel dizilim moleküllerin amfifilik doğasından kaynaklanır (Egrot vd., 2005). LB tekniğini anlayabilmek için çeşitli kavramların açıklanması gerekir. Bunlar aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

1.3.4.1 Yüzey gerilimi

Bir amfifilik tek tabakanın oluşumu hava-su arayüzeyinin termodinamik özellikleriyle ilişkilidir. Sıvı yüzeyi, yüzey molekülleri ile yığın içerisindeki moleküller arasındaki ortam farklılığından dolayı fazla enerjiye sahiptir. Sıvı içerisinde moleküller birbirlerine belli düzeyde çekim uygularlar. 'Kohezyon' olarak isimlendirilen bu çekim maddesel özelliklere bağlıdır.

Su içerisinde hidrojen bağı oluşturma kuvvetleri gevşek yapıyı ağ örgülü yapılar kurmaktadır ve yığın içerisindeki moleküller etkileşimler tüm yönlerde eşit bir şekilde uygulanan çekici bir kuvvet tarafından dengelenir (Şekil 1.9).



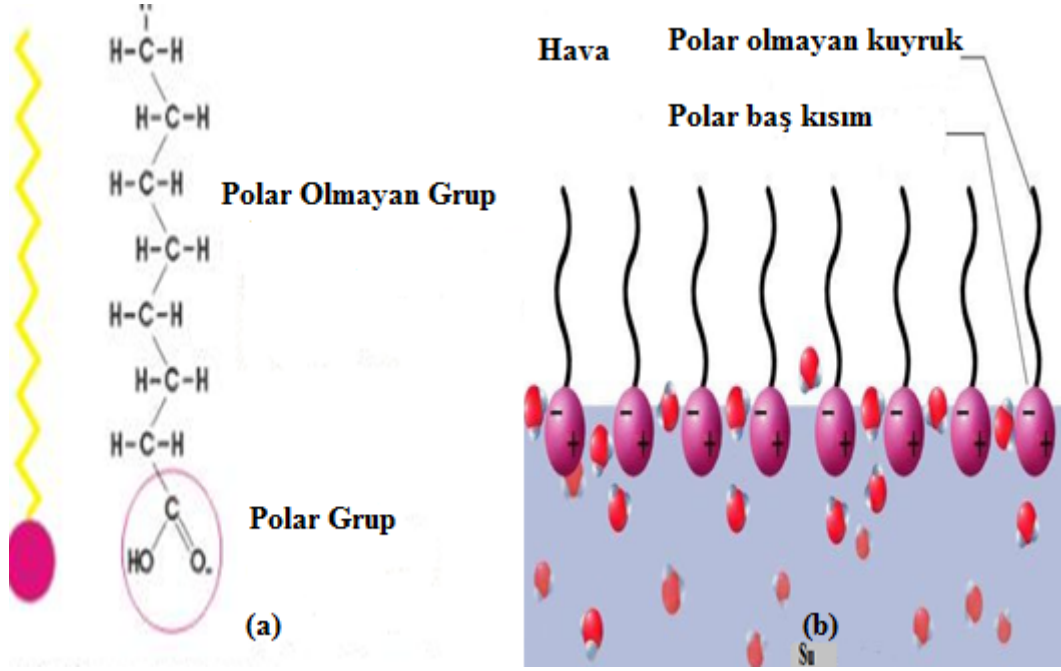
Şekil 1.9 Hava/su arayüzeyinde yüzey gerilimi (Blum ve Egrot, 2007).

Arayüzeyde bulunan bir molekül sıvı yığını içerisinde bulunan bir molekülden daha az sayıda molekülle çevrilidir. Böylelikle arayüzeydeki kuvvet dengesi bozulmaktadır. Yüzey molekülleri, dengesiz moleküler etkileşim ve hava-su ara yüzeyinde sıvı faza karşı daha büyük etkileşimden dolayı dengeleyici olmayan kuvvetler etkisindedir. Bu sebeple yığına karşı net bir çekici kuvvet ortaya çıkar. Bu durumda, sıvı yüzeyinin genişlemesine karşı çekici kuvvet sistemin serbest enerjisini artırır. Arayüzeyde dengelenme olduğunda pek çok molekül yüzeyden ayrılmalıdır. Ancak, çekici kuvvetten ötürü başlangıçta yüzeyden daha fazla molekül difüze olacaktır. Böylece yüzey molekülleri arasındaki ortalama atomik ayrılma artacaktır. Yığına geçen yüzey molekülünün aktivasyon enerjisi, yığından yüzeye difüze olan moleküllerle eşitlenene kadar artacaktır. Lineer kuvvet yüzey moleküllerine göre ortaya çıkmaktadır ve yüzey gerilimi olarak da isimlendirilmektedir. Sıvı yüzeylerin termodinamiği ilk olarak Birdi ve Gaines tarafından ortaya konulmuştur. Düz bir arayüzeyin yüzey gerilimi yüzey alanı ile ilişkili olarak sistemin serbest enerji fonksiyonlarının kısmi türevlerinin alınmasıyla açıklanabilir. Yüzey gerilimi sabit sıcaklıkta değişmez (Blum ve Egrot, 2007).

Ancak sıcaklık arttıkça yüzey gerilimi azalır. Su gibi polar sıvılar güçlü moleküller arası etkileşimlere sahiptir. Bundan dolayı yüzey gerilimleri de yüksektir. Suyun yüzey gerilimi 20 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında 72.8 mN/m olmaktadır. Bu oldukça yüksek yüzey gerilim değeri olup, suyu diğer sıvılara göre daha iyi bir alt faz yapmaktadır.

1.3.4.2 Sürfektanlar

Amfifilik maddeler (sürfektanlar) teknolojik ve biyolojik öneme sahip moleküllerin büyük bir sınıfını oluşturmaktadır. Sürfektanlar bir çözücü için düşük afinite gösteren liyofobik grup ve çözücüyle etkileşimde bulunan liyofilik gruptan oluşmaktadır ya da genel olarak hidrofilik suda çözünen ve hidrofobik suda çözünmeyen kısımlardan oluşurlar. Hidrofobik kısım genel olarak hidrokarbon veya florokarbon zincirlerini içermesine rağmen hidrofilik kısım Şekil 1.10'da görüldüğü gibi polar grupları (-OH, -COOH, -NH₃⁺ vb.) içerir (Egrot vd., 2005).



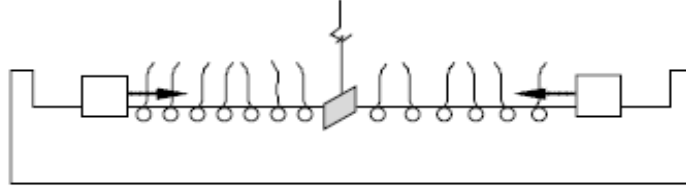
Şekil 1.10 (a) Amfifilik moleküllerin genel yapısı, (b) Arayüzeydeki amfifilik moleküllerin gösterimi (<http://url.ac/k4t4>).

Sürfektanların çözeltilerde yığın oluşturma davranışları ve ara yüzeylere olan afiniteleri sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik grupların fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde belirlenebilir. Yığınlaşmayı sağlayan yürütücü kuvvet sistemin serbest enerjisini azaltır. Böylelikle bir sürfektan molekülü su ile etkileştiğinde hava-su ara yüzeyinde birikerek suyun yüzey geriliminin azalmasına neden olur.

1.3.4.3 Yüzey basıncı

Yığın ve yüzey molekülleri arasındaki ortam farklılığından kaynaklanan fazla serbest enerji hava-su ara yüzeyinde bulunur. Bu ara yüzey serbest enerjisi yüzey geriliminin ölçülmesiyle bulunabilir. Amfifilik molekül içeren çözücünün oluşturduğu çözelti mikrolitrelik şırınga yardımıyla su yüzeyine damlatıldığında çözelti alt fazdaki mevcut olan tüm alanı kaplamak için çok hızlı yayılmaktadır. Çözücü buharlaştıktan sonra amfifilik moleküllerin tek tabakası oluşur. Bu mevcut alana yerleşen moleküllerin arasındaki uzaklığın fazla olduğu durumlarda moleküller arası etkileşimlerin zayıf olduğu belirtilebilir. Tek tabaka bu durumda iki boyutlu gaz faz olarak düşünülür. Bu koşullar altında tek tabaka suyun yüzey gerilimi üzerine çok küçük bir etkide bulunur. Eğer tek tabakanın mevcut yüzey alanı bir bariyer sistemi yardımıyla azaltılırsa moleküller birbirlerine itici kuvvet uygulamaya başlarlar (Şekil 1.11).

Moleküllerin Sıkıştırılması



Şekil 1.11 Tek tabakanın mevcut yüzey alanının sıkıştırılması (Egrot vd., 2005).

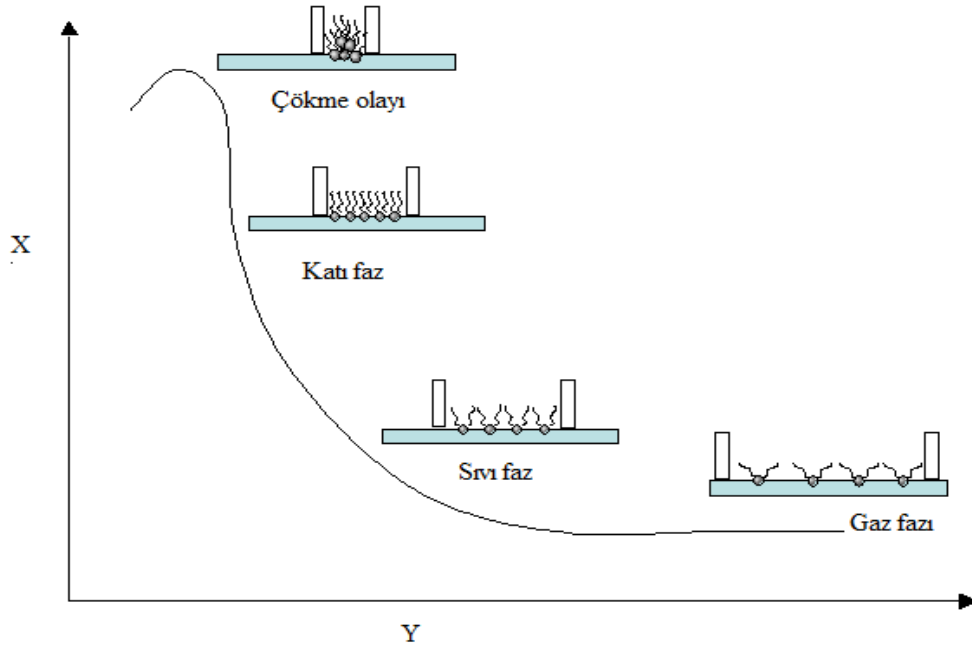
Film tarafından birim uzunluk başına uygulanan kuvvet ‘yüzey basıncı’ olarak isimlendirilir ve basıncın iki boyutlu analogu olarak ilişkilendirilir.

1.3.4.4 Yüzey basıncı-alan izotermi

Yüzey basıncı (Π)-Alan (A) izotermi, alt faz üzerindeki her bir molekülün mevcut alanının yüzey basıncının bir fonksiyonu olarak değişiminin grafiğe geçirilmesidir. İzoterm bir amfifilik bir molekülün tek tabaka özelliğinin ve tek tabaka oluşumunun en yaygın göstergesidir. İzoterm sabit sıcaklıkta yüzey basıncı görüntülenirken alt faz üzerindeki tek tabaka moleküllerinin sürekli olarak sıkıştırılmasıyla elde edilir. Genel olarak bir deneyde amfifilik moleküllerin seyreltik çözeltisi mikrolitrelik şırınga yardımıyla alt faz yüzeyine yayılır. Yayılan moleküller sıkıştırılır ve çeşitli faz dönüşümleri meydana gelir. Su yüzeyinde moleküllerin yeterli uzaklıkta olması amacıyla sürfektanların başlangıç miktarı düşük tutulur (Blum ve Egrot, 2007). Bu durumda moleküller birbirlerine küçük kuvvetler uygularlar. Oluşan tek tabaka molekülleri arasındaki büyük uzaklıklardan dolayı moleküller iki boyutlu gaz faz olarak düşünülebilir. Sürfektan molekülleri agregat oluşumuna doğal bir eğilim göstermelerine rağmen gaz fazda tek tabaka alt fazın serbest enerjisi üzerine küçük bir etkiye sahiptir. Böylece sıvı yüzey gerilimi değişmeden kalır ve yüzey basıncı çok küçüktür. Mobil sıkıştırıcı bariyer sistemi yardımıyla tek tabakanın mevcut alanı azaltıldığında moleküller birbirine daha çok yaklaşır, moleküller arası uzaklık azalır ve yüzey gerilimi düşer. Moleküllerin hidrokarbon zincirleri etkileşmeye başlar. Tek tabakanın sıkıştırılması esnasında, amfifilik moleküller kendiliğinden düzenlenme eğilimindedir. Tek tabaka üç boyutlu gaz, sıvı ve katı fazların analogu olarak pek çok faz dönüşümü geçirir ve son olarak sıvı yüzeyinde oldukça düzenli bir yüzen tek tabaka oluşturur. Molekül başına alan her bir molekül başına ortalama mevcut alanı belirtir. Molekül başına alan, A , genellikle Å^2 veya $\text{nm}^2/\text{molekül}$ ile gösterilir. Birim molekül başına alanının yüzey basıncının bir fonksiyonu olarak görüntülenmesi tek tabakanın yüzey basıncı/alan (Π - A) izotermelerinin ortaya çıkmasına sebep olur. Fazlar olarak

isimlendirilen belirli bölgeler izotermelerin incelenmesiyle belirlenebilir. Sıkıştırma işlemine devam edildikçe izotermde farklılıklar meydana gelir. Birim molekül başına geniş alanda, tek tabaka gaz faz olarak ortaya çıkar. Bu durumda moleküler etkileşimler küçüktür ve ara yüzey filminde herhangi bir yanal adezyon yoktur. Bu faz genel olarak yüzey basıncı 0.5 mN/m 'den düşük olduğu durumda ortaya çıkar. Tek tabaka molekülleri sıkıştırılmaya devam edilirse gaz fazdan sıvı faza dönüşüm gerçekleşir. Sıkıştırılmaya devam edildikçe katı faza geçilir. Bu fazda, moleküller su yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmiş haldedir ve moleküllerin katı desteğe transferi bu fazda gerçekleştirilir (Schwartz, 1997; Egrot vd., 2005; Uzunoğlu, 2008).

Şekil 1.12'de faz dönüşümleri verilmiştir. Burada X eksenini; yüzey basıncına ait olan, Y eksenini ise moleküler alana ait olan eksenidir.



Şekil 1.12 Yüzey Basıncı-Alan İzotermi (<http://url.ac/mmxa>).

Genel olarak bu izotermeler;

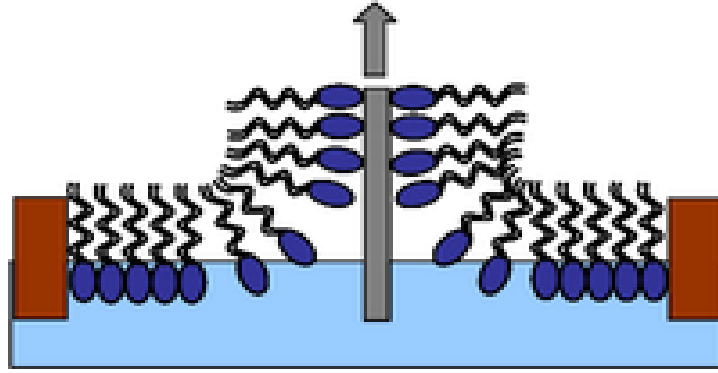
- i. Hava-su ara yüzeyindeki tek tabaka stabilitesi hakkında
- ii. İki boyutlu sistemlerde moleküllerin düzenlenmesi hakkında
- iii. Faz geçişleri ve yapısal değişimleri hakkında bilgi sağlarlar (Egrot vd., 2005).

1.3.4.5 Langmuir-Blodgett filmlerin transferi

Amfifilik moleküller kloroform gibi uçucu organik bir çözücünde çözündürülür. Çözündürülen amfifilik moleküllerin çözeltisi sulu alt fazın üzerine dağıtılır. Çözücü

kısa bir sürede buharlaştıktan sonra moleküller tüm su yüzeyi üzerine kendiliğinden yayınırlar. Langmuir tek tabaka olarak adlandırılan monomoleküler tabaka, moleküllerin düzenli bir dizilimi elde edilene kadar sıkıştırılır.

Langmuir-Blodgett filmler, temiz bir substratın tek tabaka ile kaplı sulu alt faza daldırılmasıyla elde edilirler. Substratın devamlı olarak alt faza daldırılmasıyla çok katlı filmler oluşturulmaktadır. Şekil 1.13’de Langmuir-Blodgett film transfer işlemi görülmektedir.



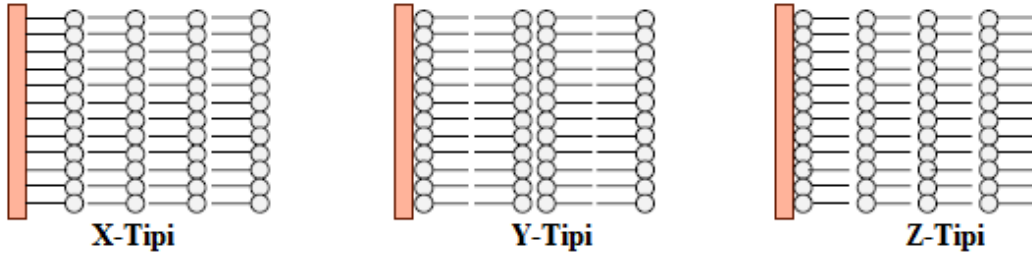
Şekil 1.13 Su yüzeyindeki moleküllerin katı substrata transferi (<http://url.ac/mmxc>).

Substratın doğasına bağlı olarak ilk tek tabaka substratın alt faza daldırılmasıyla veya substratın alt fazdan çıkarılması esnasında biriktirilebilir. Tek tabaka, yüzey ile hidrofilik baş gruplar etkileştiğinde hidrofilik substratın emersiyonu esnasında substrata yerleşir. Eğer substrat yüzeyi hidrofobik ise tek tabaka, hidrofobik alkil zincirleri ile etkileştiğinde substratın daldırılması esnasında transfer edilebilir. Hidrofilik bir yüzey için substrat tek tabaka oluşumundan önce alt faz içerisine daldırılabilir. İlk tek tabakanın transferinden sonra hidrofilik substrat hidrofobik bir hale gelir ve ikinci bir tek tabaka daldırma esnasında biriktirilir. Bu çoklu tabakalar yüzeyin her bir çapraz geçişinde tek tabakaların başarılı bir şekilde biriktirilmesiyle elde edilir. Bu şekilde biriktirme çeşidi Y-tipi biriktirme olarak adlandırılır.

Bu biriktirme çeşidinde amfifilik moleküllerin başa-baş, kuyruk kısmına kuyruk kısmı gelecek şekilde moleküler dizilim gerçekleşir. Bu en çok karşılaşılan durum olmasına rağmen yüzen tek tabaka sadece substratın alt faza daldırılmasıyla biriktirilirse X tipi biriktirme ortaya çıkar. Z tipi biriktirme ise substratın emersiyonu esnasında oluşur. Biriktirme çeşidi substratın yapısına ve moleküllerin amfifilik dengesine bağlı olduğu gibi aynı zamanda daldırma (dipping) koşullarına da bağlıdır. Yüzey basıncı, biriktirme

hızı, pH, sıcaklık ve alt fazın bileşimi biriktirme çeşidini etkiler. Ayrıca yüzey basıncı 10 mN/m'nin altına düştüğünde bazen başarılı bir biriktirme söz konusu olabilir.

Yüzey basıncı 40 mN/m'nin üzerine çıktığında tek tabaka kırılır. Tek tabakayı biriktirmek için diğer bir yol Langmuir-Schaeffer (LS) tekniğidir. Bu teknikte katı substrat yatay olarak tek tabaka ile etkileşir. Şekil 1.14'de çok katlı Langmuir-Blodgett filmleri gösterilmiştir.



Şekil 1.14 Çok katlı Langmuir-Blodgett filmleri (Egrot vd., 2005).

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Materyaller

Bu çalışmada suda çözünmeyen yapıdaki nanosünger üretimi için temel materyal olarak β -CD (β -CD, saflık derecesi % 97, Sigma Aldrich C4767) kullanılmıştır. β -CD'nin çözünmesini sağlamak için dimetil formamid (DMF, saflık derecesi %99.8, Sigma Aldrich 227056) kullanılmıştır. CD bazlı NS'lerin üretilmesi için çapraz bağlayıcı olarak sırasıyla heksametilendiizosiyanat (HMDI, saflık derecesi \geq %99, Sigma 52649) ve toluen-2, 4-diizosiyanat (TDI, saflık derecesi %95, Aldrich T39853) kullanılmıştır. Tepkime sonunda oluşan NS'lerin yıkama ve çöktürme işlemleri için aseton (saflık derecesi %99, Merck 100013) kullanılmıştır. NS'lerin organik kirletici adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi için model olarak *p*-nitrofenol (Merck 4170857) ve fenol kullanılmıştır. LB yöntemi ile NS'lerin membran yüzeyine kaplanması işlemi için NS üretiminde α -CD (saflık derecesi %98, Sigma Aldrich, C4642) kullanılmıştır.

NS moleküllerinin LB kaplama yöntemiyle membran yüzeyine transfer edilmesinden önce bariyerlerin temizliği için etanol (Saflık derecesi %99.9, 111727) ve alt fazın bulunduğu hidrofobik yapıdaki teknenin temizliği ve NS'lerin çözülmesi için kloroform (Merck 102431) kullanılmıştır. LB yöntemiyle gerçekleştirilen kaplama işlemi için alt faz olarak deiyonize su kullanılmıştır. Ayrıca kloroformda çözülmüş olan NS moleküllerinin LB kaplama yöntemiyle substrat yüzeyine aktarılması amacıyla substrat olarak rejenere selüloz (RC; Sartorius, 14459) membran kullanılmıştır. RC membranın orjinal ve LB tekniğiyle modifiye edilmiş yüzeyinin zeta potansiyelini belirlemek için KCl (Merck 104935) çözeltisi hazırlanmıştır. Zeta potansiyel analizlerinde pH değerini ayarlamak için HCl (% 37'lik Merck 100314) kullanılmıştır.

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında iletkenlik değeri 18.2 M Ω .cm olan deiyonize su (Milli-Q Gradient, Millipore) kullanılmıştır.

2.2 β -CD Bazlı Nanosünger Üretimi

Suda çözünmeyen formda NS üretimi için öncelikle β -CD, DMF çözücüsü içerisinde oda sıcaklığında kesikli bir reaktörde 20 dakika boyunca 350 rpm karıştırma hızında karıştırılarak çözülmüştür. Çözülme işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık 41 ± 2 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklık değerinde tepkime ortamına çapraz bağlayıcı HMDI eklenmiştir. 1/8, 1/10 ve 1/15 mol oranlarında olacak şekilde β -CD/HMDI mol oranının

NS üretimine etkisi incelenmiştir. HMDI eklendikten sonra tepkime sıcaklığı dereceli olarak 70 °C'ye çıkarılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Ayrıca NS üretimi 50, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek NS üretimine sıcaklık etkisi ve TDI kullanılarak çapraz bağlayıcı türü etkisi incelenmiştir.

Üretilen jel yapıdaki NS'lerin çöktürülmesi ve fazla çözücünün uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla önce su ve sonrasında asetonla 30 dakika süresince yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve yıkama işleminden sonra NS'ler vakum fırınında 25 °C sıcaklıkta ve 3 saat süresince kurutulmuştur.

2.2.1 Nanosüngerlere organik kirletici adsorpsiyonu

Farklı tepkime koşullarında üretilen suda çözünmeyen formdaki NS'lerin performansı önemli organik kirleticilerden olan *p*-nitrofenol ve fenolü adsorplama kapasitesi ölçülerek belirlenmiştir. β -CD bazlı NS'ler öğütüldükten sonra elek analizi yardımıyla 38-106 μ m boyut aralığına getirilmiş ve bu boyut aralığındaki NS'lerle adsorpsiyon deneyleri 200 rpm karışma hızında ve 25 °C sıcaklıkta orbital karıştırıcıda (Max Q4000 Barnstead, Lab-line) 50 mL çözelti hacmine sahip kesikli sistemlerde yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında *p*-nitrofenol/fenol başlangıç derişimi 0.1 g/L olan çözeltilerden 15 dakikalık periyotlarda alınan örnekler ile sıvı faz *p*-nitrofenol/fenol derişimleri izlenerek dengeye ulaşma süresi ve sıvı faz denge derişimleri belirlenmiştir. Belirlenen denge derişimleri ve başlangıç *p*-nitrofenol/fenol derişimleri kullanılarak Eşitlik 2.1 ile adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_o - C^*}{C_o} \times 100 \quad [2.1]$$

Eşitlik 2.1'de C_o ; *p*-nitrofenol başlangıç derişimini C^* ; *p*-nitrofenol sıvı faz denge derişimini göstermektedir.

2.3 Amfililik Yapıda α -CD Bazlı Nanosünger Üretimi

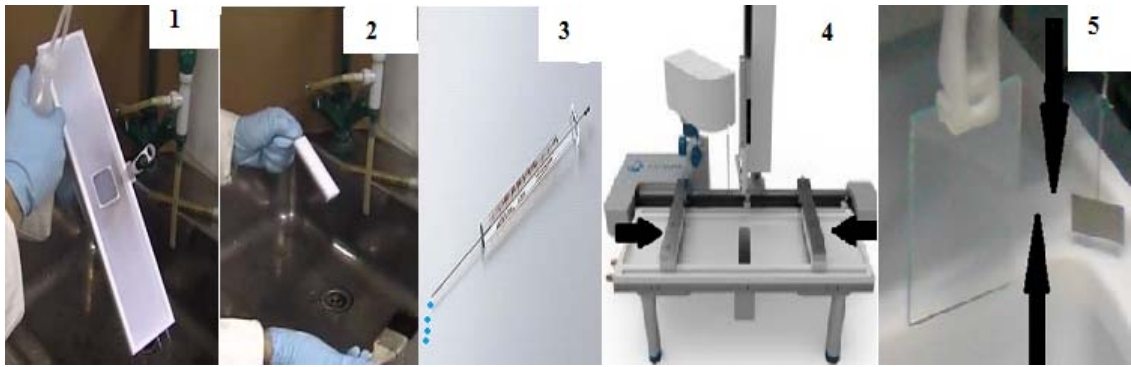
Rejenere selüloz (RC) membran yüzeyine NS'lerin Langmuir Blodgett (LB) yöntemi ile tek tabaka kaplama işlemi gerçekleştirilmek için amfililik yapıdaki α -CD bazlı NS'ler üretilmiştir. Bu amaçla α -CD/HMDI mol oranı 1/2 olacak şekilde ayarlanarak Bölüm 2.2'de anlatılan üretim yöntemine göre; α -CD oda sıcaklığında DMF organik çözücüsü içerisinde kesikli bir reaktörde çözüldükten sonra sıcaklık 41 ± 2 °C'ye çıkarılmış ve bu

sıcaklık değerinde HMDI eklenmiştir. HMDI eklendikten sonra sıcaklık kademeli olarak 70 °C'ye çıkarılarak tepkime gerçekleştirilmiştir.

RC membran yüzeyine LB tekniği ile tek tabaka olarak NS'lerin kaplanması için NS'ler kloroform, metanol, etanol gibi uçucu organik bir çözüde çözünmesi gerekmektedir. Bu şekilde üretilen NS'lerin kloform içinde çözüldüğü belirlenmiştir.

2.3.1 Langmuir–Blodgett yöntemi ile membran yüzeyinin nanosüngerlerle kaplanması

Su arıtımında kullanılan NS'lerin membran proseslerine uygulanabilirliğini incelemek amacıyla; RC ultrafiltrasyon membranın yüzeyine NS'lerin tek tabaka halinde kaplanması için Langmuir–Blodgett cihazı (KSV-Nima, Biolin Scientific) kullanılmıştır. Membran yüzeyine NS moleküllerinin kaplanması aşamaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Langmuir–Blodgett tekniği ile tek tabaka yüzey kaplama aşamaları.

1. NS molekülleri LB teknesi üzerine yayılmadan önce kaliteli film oluşumunu sağlamak amacıyla tekne sırasıyla kloroform ve deiyonize su ile yıkanmıştır.
2. Bariyerlerin temizliği için sırasıyla etanol ve deiyonize su kullanılmıştır.
3. NS moleküllerinin amfifilitesini sağlamak için 1 mg/mL derişimde hazırlanan kloroform içinde çözülmüş NS karışımı şırınga ile alınmış ve karışımın 23 µL'si deiyonize su alt fazı üzerine yayılmıştır.
4. Alt faz yüzeyine yayılan NS moleküllerinde bulunan kloroformun uçması ve tek tabaka film stabilitesi için yaklaşık 15 dakika beklenmiş ve alt faz içerisinde hava–su ara yüzeyinde bulunan NS'lerin düzenli tek bir tabaka film oluşturması amacıyla bariyerler %5 hızda kapatılarak sıkıştırma yapılmıştır. Sıkıştırma işlemi sonucunda NS tek tabakası için uygun yüzey basıncı belirlenmiş ve NS'lerin hava–su arayüzeyinde düzenli bir yapı oluşturması sağlanmıştır.

5. Tekne boşaltılarak sırasıyla 1., 2. ve 3. aşamalar tekrar gerçekleştirilmiştir. NS moleküllerin belirlenen yüzey basınç değerine kadar sıkıştırılması sağlanmıştır. RC membran LB cihazının dipping/daldırma ünitesine yerleştirildikten sonra daldırma işlemiyle NS molekülleri membran yüzeyine transfer edilerek kaplanmıştır.

2.4 Analitik Yöntemler

2.4.1 UV-vis spektrofotometre analizleri

Fenol ve *p*-nitrofenol derişim değerleri UV-vis spektrofotometrede (UV 1800, Shimadzu) sırası ile $\lambda=270$ nm ve 318 nm dalga boylarında hazırlanan kalibrasyon doğrularından yararlanarak yapılmıştır. Farklı fenol ve *p*-nitrofenol derişim değerlerinde belirtilen dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon doğruları EK 1 ve EK 2’de sunulmuştur.

2.4.2 FTIR-ATR analizleri

Farklı tepkime koşullarında üretilen NS’lerin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası yapısal karakterizasyonları ile LB tek tabaka kaplama yöntemiyle NS kaplanarak modifiye edilen membranların orijinal ve NS kaplı hallerinin yapısal karakterizasyonları FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance) spektrofotometresi (Spektrum 100, Perkin Elmer) ile yapılmıştır. Yapısal karakterizasyonlar 4000–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve 4 tarama sayısı ile gerçekleştirilmiştir.

2.4.3 Membranların zeta potansiyeli analizleri

Orjinal RC membran ve yüzeyi LB yöntemi ile NS kaplanarak modifiye edilen RC membranların yüzey yükü karakterizasyonları zeta potansiyeli ölçümüyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla elektrokinetik analizör (SurPASS, Anton Paar) cihazı kullanılmıştır.

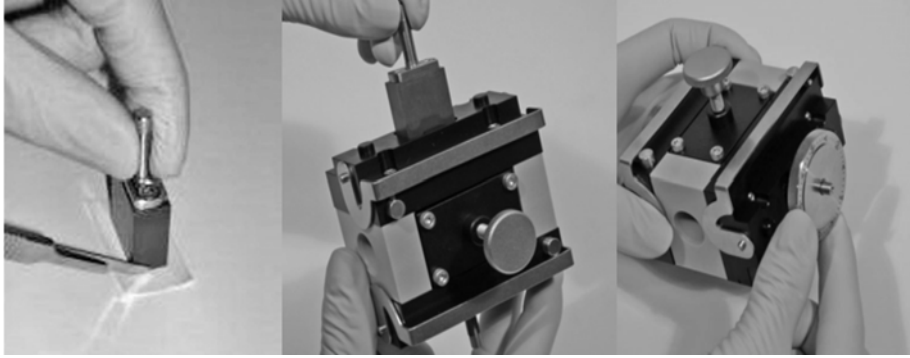
LB tekniğiyle NS kaplanan RC membranların orjinal membrana kıyasla zeta potansiyelinde meydana gelen değişimler; membranın tek tabaka yüzey kaplama işlemi başarısının bir göstergesi olarak temel alınmıştır.

Ayarlanabilir aralıklı ölçüm hücresi (Adjustable gap cell; AGC) kullanılarak RC membranların zeta potansiyeli akış potansiyeli ölçüm yöntemine göre Helmholtz-Smoluchowski eşitliği (Eşitlik 2.2) ile hesaplanmıştır.

$$\zeta = \frac{dE_s}{dP} \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{L}{WhR} \quad [2.2]$$

Eşitlik 2.2’de L akış kanalının uzunluğu, W akış kanalının genişliği, h iki membran tabakası arasındaki mikro akış kanalının yüksekliği, dE_s/dP basınçla akış potansiyelinin değişimi, R ölçüm hücresinin direnci, η elektrolit viskozitesi, ε dielektrik sabiti ve ε_0 vakum geçirgenliğini göstermektedir.

RC membranlar AGC’de özel tutucunun ölçüsüne (20×10 mm) göre kesilerek, tutucunun üzerine çift taraflı bant ile aktif yüzeyleri birbirine bakacak şekilde yapıştırılarak bir mikro akış kanalı oluşturulmuştur. Bu kanalın aralığı ölçüm hücresinin sıkma vidası ile 120 μm ’ye ayarlanmıştır.



Şekil 2.2 Membranın hazırlanması ve AGC’ye takılması.

Orjinal RC membranın ve LB tekniğiyle NS kaplanarak modifiye edilmiş membranların zeta potansiyeli 0.01M KCl derişimindeki çözelti ile pH=3, 4, 6, 8 ve 10 değerlerinde ve 120 μm mikro akış kanalı aralığında belirlenmiştir.

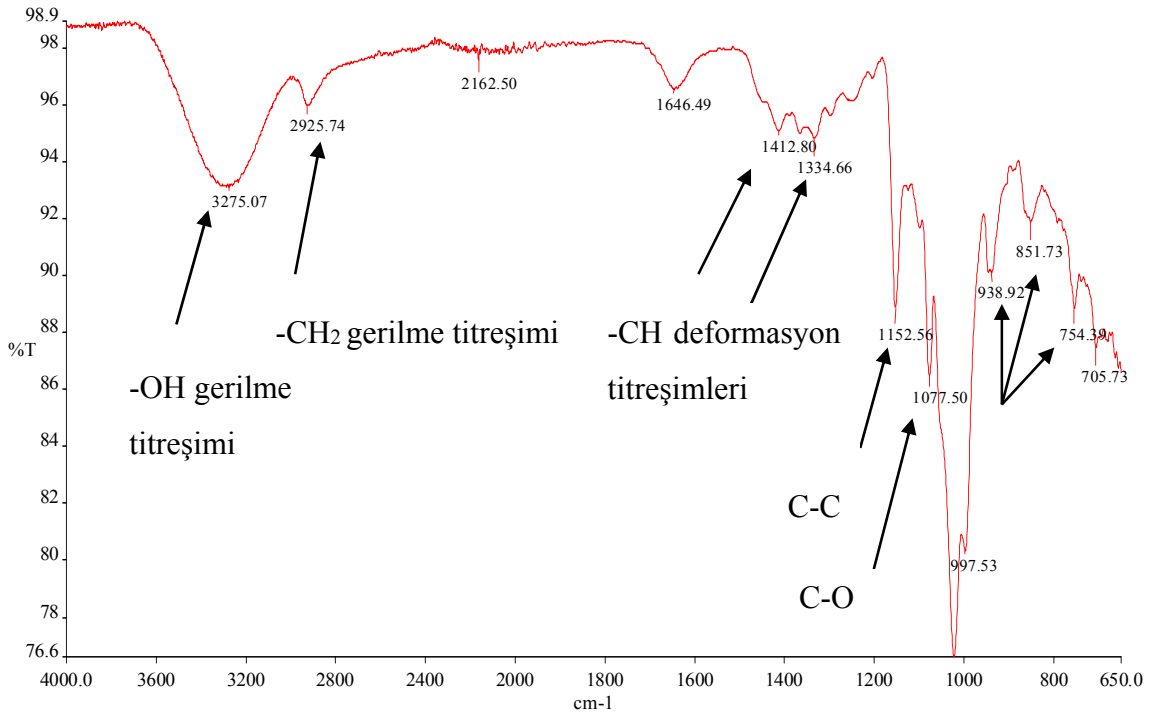
2.4.4 SEM analizleri

Kondenzasyon tepkimesi ile üretilen NS’lerin SEM analizi Ankara Üniversitesi Elektron Mikroskobu biriminde ZEISS EVO 40 model SEM cihazında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Nanosünger Üretimine β -CD/HMDI Mol Oranının Etkisi

Üretilen β -Siklodekstrin (β -CD) bazlı NS'lerin yapısal karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla öncelikle β -CD'in karakteristik piklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla Şekil 3.1'de β -CD'in FTIR-ATR spektrumu verilmiştir.



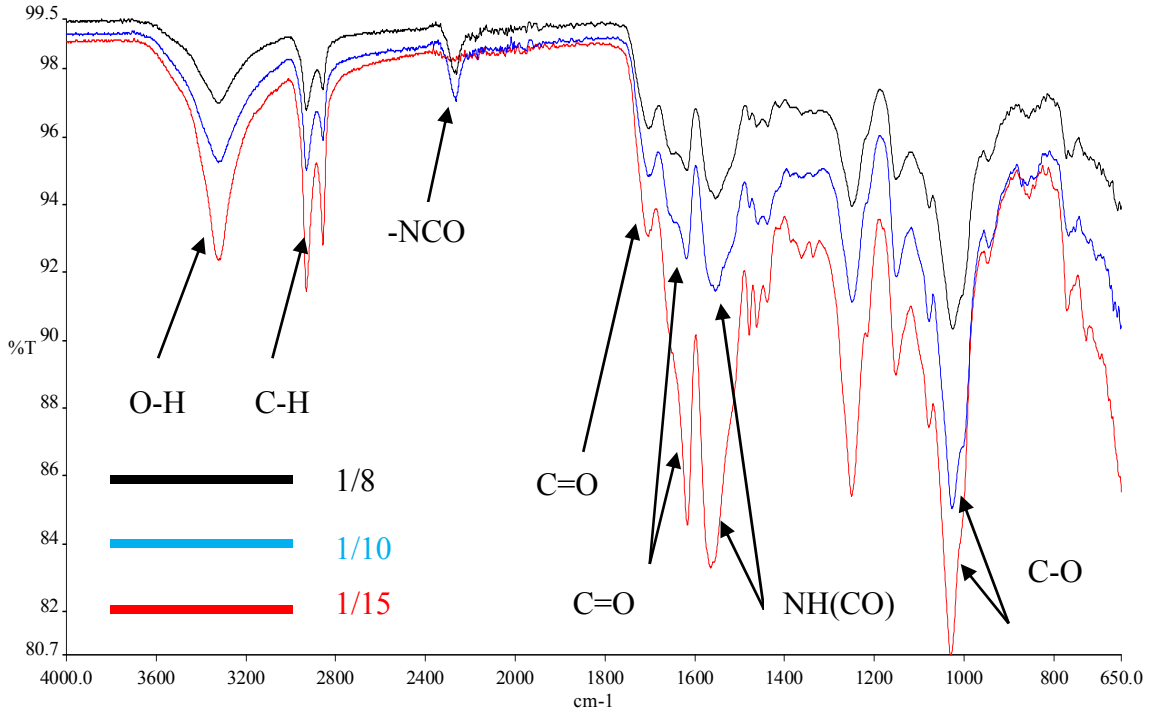
Şekil 3.1 β -CD'nin FTIR-ATR spektrumu.

β -CD'in spesifik FTIR pikleri $3320-3271\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen O-H gerilme titreşimi, $2933-2925\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen $-\text{CH}_2$ asimetrik gerilme titreşimi, 1157 cm^{-1} 'de gözlenen C-C gerilme titreşimi, 1080 cm^{-1} de gözlenen C-O gerilme titreşimidir. Ayrıca $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde β -CD'in birincil ve ikincil hidroksil gruplarındaki C-H bağlarına ait olan deformasyon titreşimleri ($1411, 1368, 1335, 1301, 1246\text{ cm}^{-1}$), $1200-1030\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde β -CD'in eter ve hidroksil gruplarındaki C-O bantlarına ait olan gerilme titreşimleri ($1080, 1027\text{ cm}^{-1}$) ve $950-700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde C-H bağlarının deformasyon gerilme titreşimleri mevcuttur. (Gidwani ve Vyas, 2014; Tang vd., 2006, Roik ve Belyakova, 2011; Sambasevam vd., 2013).

Şekil 3.1'de deneylerde kullanılan β -CD'in FTIR-ATR spektrumu yer almaktadır ve bu spektrumda literatürle benzer olarak 3275 cm^{-1} dalga sayısında O-H gerilme titreşimi, 2925 cm^{-1} dalga sayısında $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimi, 1412 cm^{-1} dalga sayısında C-H

deformasyon titreşimi, 1334 cm^{-1} dalga sayısında C-H deformasyon titreşimi, 1152 cm^{-1} dalga sayısında C-C gerilme titreşimi, 1077 cm^{-1} dalga sayısında C-O gerilme titreşimi ve 938 cm^{-1} , 851 cm^{-1} , 754 cm^{-1} dalga sayılarında C-H deformasyon gerilme titreşimleri ile glikopiranoz halkası gerilme titreşimleri görülmektedir.

β -CD/HMDI mol oranı 1/8, 1/10 ve 1/15 olacak şekilde üretilen NS'lerin yapıları FTIR-ATR spektrofotometresiyle analizlenmiştir ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Farklı mol oranlarında üretilen nanosüngerlerin FTIR-ATR spektrumları.

Farklı mol oranlarında üretilen NS'lerin FTIR-ATR analizlerinde $3316\text{--}3322\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında O-H, 2931 cm^{-1} dalga sayısında C-H, 1704 ve 1616 cm^{-1} dalga sayısında C=O, yaklaşık 1553 cm^{-1} dalga sayısında NH(CO), 1025 cm^{-1} dalga sayısında C-O gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. β -CD yapısında yer almayan ancak sentezlenen NS yapılarında gözlenen 1616 cm^{-1} dalga sayısındaki C=O ve 1541 cm^{-1} dalga sayısındaki N-H gerilme titreşimleri, HMDI ile β -CD'in çapraz bağlandığının ve NS/poliüretan polimer oluştuğunun bir kanıtıdır (Tang vd., 2006).

Mhlanga vd. (2007), çalışmalarında polimer oluşumunu yani NS üretim tepkimesini 2273 cm^{-1} dalga sayısındaki HMDI için karakteristik olan izosiyanat piki kaybolana kadar sürdürmüşlerdir. Bu bulguyu polimer tepkimesinin başarılı bir şekilde

gerçekleşmesi için kriter olarak belirtmişleridir. Aynı zamanda çapraz bağlayıcının yapı içine başarılı bir şekilde integrasyonunun 1600 cm^{-1} dalga sayısındaki C=O pikinin ortaya çıkmasıyla kanıtlandığını bildirmişlerdir.

Benzer bir şekilde Li ve Ma (2000), çalışmalarında ürettikleri NS'lerin yapısal karakterizasyonları için 2270 cm^{-1} dalga sayısındaki HMDI için karakteristik olan izosiyanat pikinin kaybolduğunu belirtmişler ve sırasıyla 3370 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} dalga sayılarında N-H, C=O ve NH-CO gruplarına ait olan piklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Yapılan deneylerde, farklı mol oranlarında üretilen NS'lerin pik şiddetlerinde değişimler gözlenmiş ve HMDI miktarının artmasıyla NS'lerin tüm pik şiddetlerinde artışlar olmuştur. Bunun nedeni HMDI/CD mol oranının artmasıyla çapraz bağlanma derecesinin artması ve dolayısıyla çapraz bağlı polimer zincirlerinin diğer zincirlerle birleşerek düzenli ve kararlı bir yapı oluşturmasıdır (Kim vd., 2006).

1/15 β -CD/HMDI mol oranında HMDI'ya ait 2249 cm^{-1} dalga sayısında görülen -NCO titreşimi gözlenmezken, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında bu pik gözlenmiştir. Ancak oluşum tepkimesinin başarılı bir şekilde tamamlandığını gösteren diğer pikler -1616 cm^{-1} dalga sayısındaki C=O titreşimi- çalışılan her mol oranında gözlenmiştir.

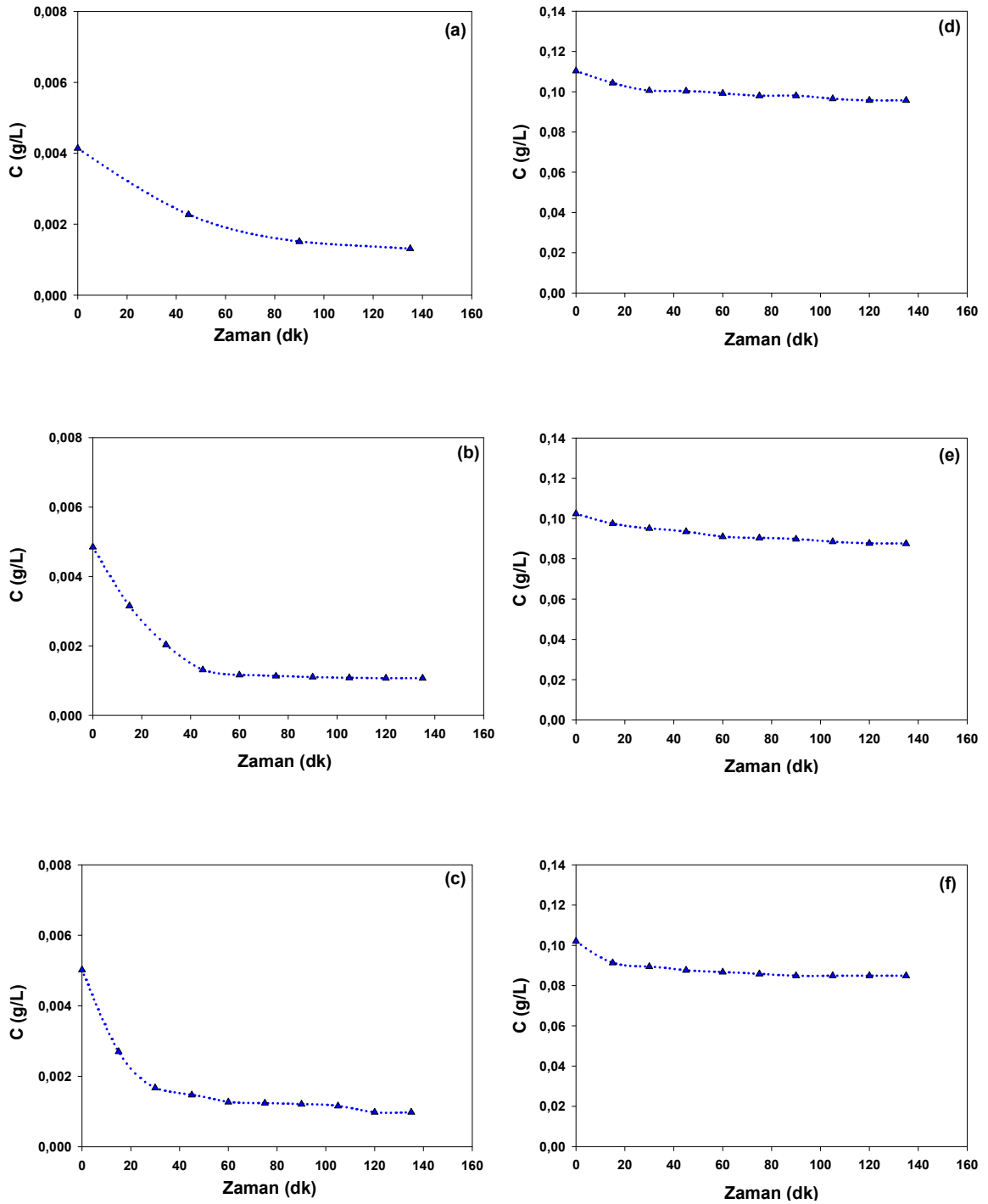
3.1.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: CD/HMDI mol oranı etkisi

NS'lerin sudan organik kirleticileri ayırma performansı *p*-nitrofenol ve fenolü adsorplama kapasitesi ölçülerek belirlenmiştir.

Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı gibi 2 saat boyunca devam eden adsorpsiyon deneylerinde, 15 dakikalık periyotlarda sıvı fazdan alınan örnekler ile *p*-nitrofenol ve fenol derişimi takip edilmiş ve sıvı fazdaki *p*-nitrofenol ve fenol derişiminin dengeye ulaşması ile adsorpsiyon deneyleri sona erdirilmiştir. *p*-nitrofenolün ve fenolün NS'lere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz *p*-nitrofenol/fenol derişiminin değişimi Şekil 3.3'de sunulmuştur.

Şekil 3.3'den görülebileceği gibi tüm mol oranlarında yaklaşık 2 saat sonunda dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Buna göre 1/15, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında üretilen NS'ler için Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanan *p*-nitrofenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla %68.35, %77.90 ve %80.47 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla HMDI miktarının azalması ile adsorpsiyon verimi artmıştır. Buna göre en az adsorpsiyonun 1/15 mol

oranında üretilen NS'lerde olduğu gözlenirken, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında üretilen NS'lerde adsorpsiyon veriminin 1/15 değerine göre yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.3 p -nitrofenolün ve fenolün nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz p -nitrofenol/fenol derişiminin değışimi: β -CD/HMDI mol oranı (a) 1/15 p -nitrofenol, (b) 1/10; p -nitrofenol, (c) 1/8; p -nitrofenol, (d) 1/15; fenol, (e) 1/10; fenol, (f) 1/8; fenol.

Ayrıca 1/15, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında üretilen NS'ler için Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanan fenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla %10.44, %14.45 ve %16.76 olarak bulunmuştur. *p*-nitrofenol ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde HMDI miktarının azalması ile adsorpsiyon verimi artmıştır ancak adsorpsiyon verimleri *p*-nitrofenole kıyasla tüm mol oranları için düşüktür. Bunun sebebi hidrofobik nitro gruplarının β -CD kavimleri içerisine kolaylıkla girmesidir. Oluşan inklüzyon kompleksi; β -CD ile *p*-nitrofenolün hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağları vasıtasıyla stabilize olur (Romo vd., 2008). Buna göre en az adsorpsiyonun 1/15 mol oranında üretilen NS'lerde olduğu gözlenirken, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında üretilen NS'lerde adsorpsiyon veriminin yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir.

Çapraz bağlanma polimerin kristal yapısına etki ederek kristal yapının değişmesine ve dolayısıyla polimerin adsorpsiyon özelliklerinin değişimine sebep olmaktadır. Çapraz bağlayıcı ajanın seçimi üretilen yapının adsorpsiyon özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Polimer matrisi içerisine organik kirliliklerin difüzyonu çapraz bağlanma derecesi arttıkça azalır. Dolayısıyla çapraz bağlanma derecesi arttıkça polimerlerin şişme özelliği ve adsorpsiyon verimi azalır (Crini, 2005).

Mohamed (2010), çalışmasında polimerlerin çapraz bağlanma derecesinden dolayı inklüzyon kompleksi özelliklerinde değişimler olduğunu ve inklüzyon oluşturma yeteneğinin çapraz bağlanma derecesinin artışıyla azaldığını belirtmiştir. Ayrıca β -CD/HMDI mol oranı 1/1 gibi düşük çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip polimerlerin daha iyi inklüzyon kompleksi oluşturduğunu ifade etmiştir.

Buna göre çalışmamızda *p*-nitrofenol ve fenolün β -CD nanosüngerlere adsorpsiyonlarında HMDI miktarı arttıkça adsorpsiyon verimlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yukarıda belirtildiği gibi çapraz bağlanma derecesi arttıkça NS'lerin ağ yapısı içerisine *p*-nitrofenol ve fenol difüzyonun azalarak inklüzyon kompleksi oluşturma yeteneğinin azalması ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminin düşmesidir.

3.1.2 Nanosüngerlerin FTIR analizleri: CD/HMDI mol oranı etkisi

70 °C tepkime sıcaklığında sırasıyla β -CD/HMDI'nin 1/15, 1/10 ve 1/8 mol oranlarında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol ve fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları verilmiştir (Şekil 3.4-3.9). β -CD nanosüngerlere ait karakteristik pikler Bölüm 3.1'de verilmiş olup, adsorpsiyon sonrasında NS'lerin yapısal değişimlerini

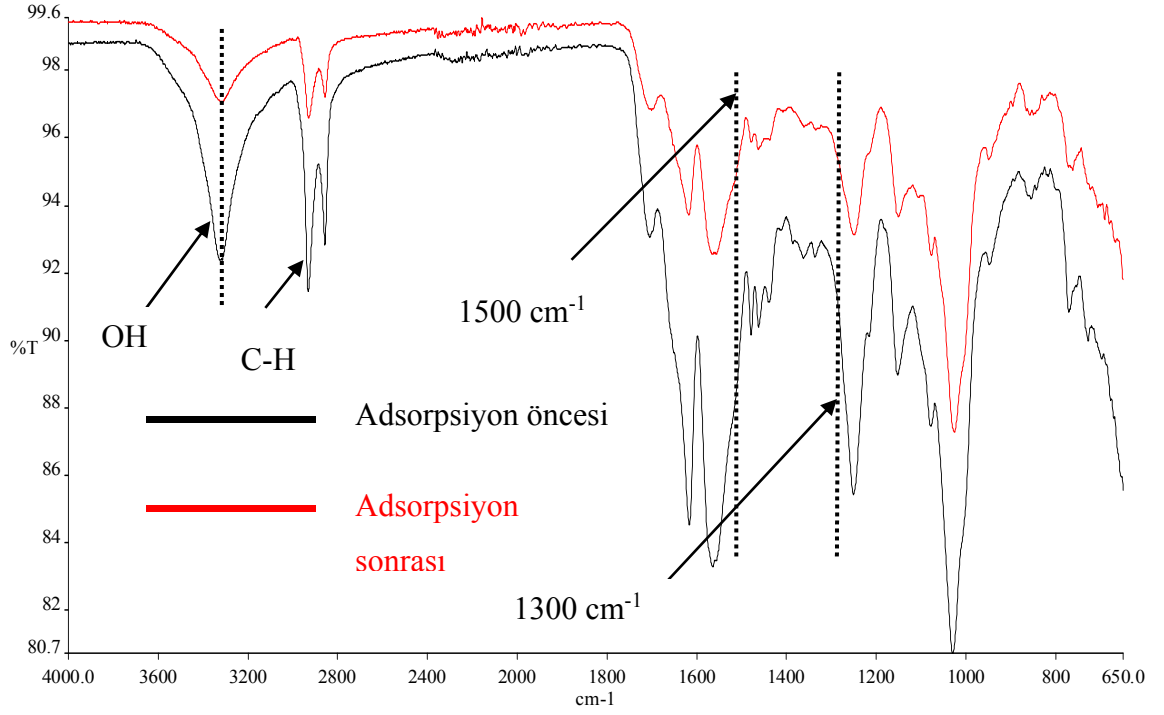
belirleyebilmek için *p*-nitrofenole ait spesifik IR pikleri Çizelge 3.1’de (Zhou vd., 2007)., fenole ait spesifik IR pikleri ise Çizelge 3.2’de (Poljansek ve Krajnc, 2005) sunulmuştur.

Çizelge 3.1 *p*-nitrofenole ait spesifik FTIR spektrum pikleri

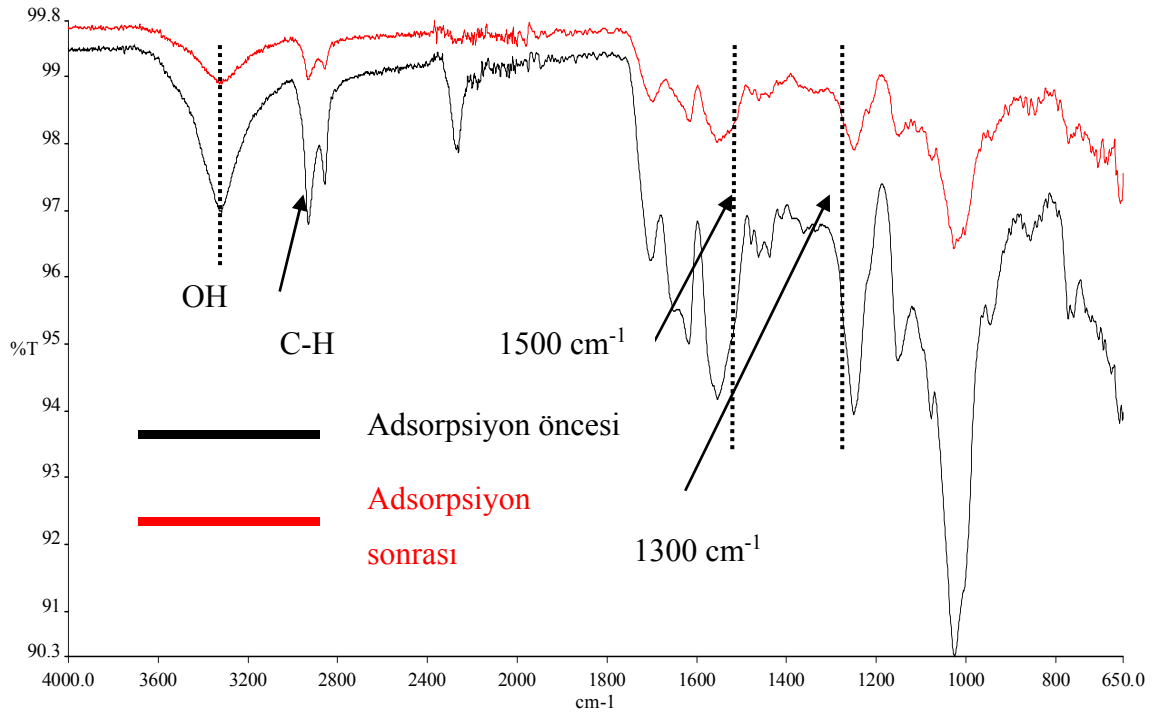
Dalga sayısı, cm⁻¹	Fonksiyonel grup
3318	-OH gerilme titreşimi
1623	-OH deformasyon bandı
1599	-C=C aromatik gerilme titreşimi
1510	Asimetrik NO ₂ gerilme titreşimi
1485	-C-H düzlemsel eğilim titreşimleri
1332	Simetrik NO ₂ gerilme titreşimleri
1296	Simetrik NO ₂ gerilme titreşimleri
1167	Düzlemsel C-H eğilme titreşimleri
754	-NO ₂ sallanma titreşimleri

Çizelge 3.2 Fenole ait spesifik FTIR spektrum pikleri

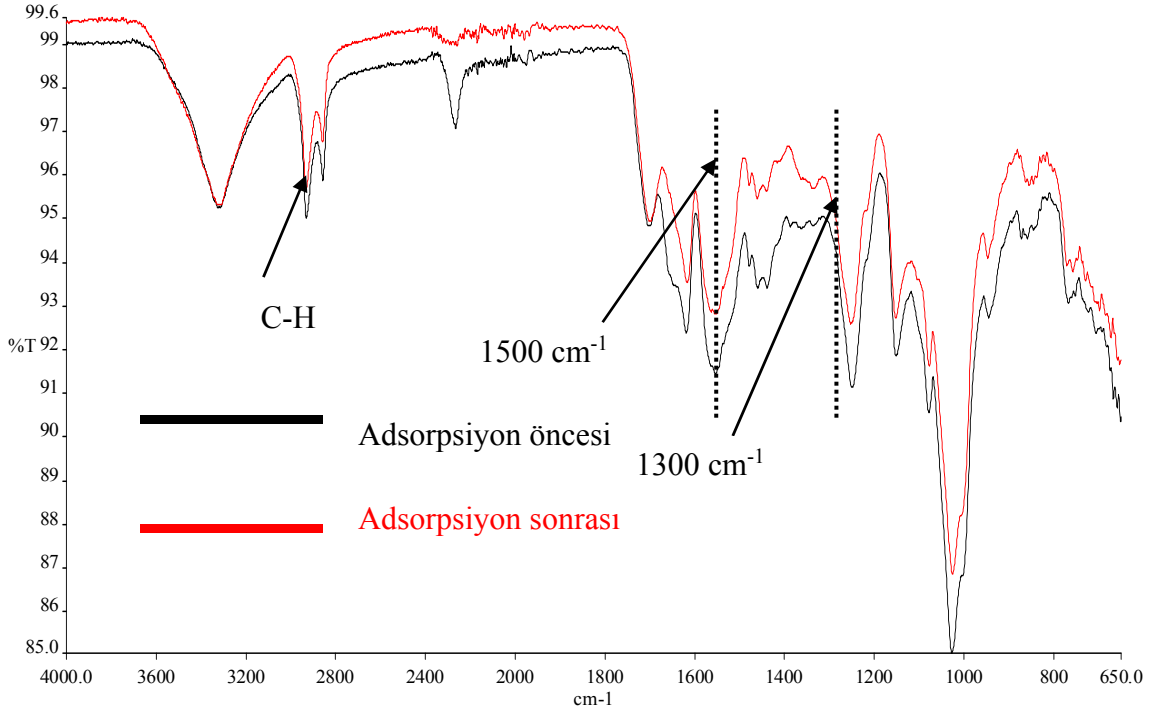
Dalga sayısı, cm⁻¹	Fonksiyonel grup
3400	-OH gerilme titreşimi
1605	-C=C Aromatik halka titreşimi
1510	-C=C Aromatik halka titreşimi
1485	-C=C Aromatik halka titreşimi
1380	-OH düzlem eğilme titreşimi
1240	-C-C-O Asimetrik gerilme titreşimi
1180	-CH Aromatik gerime titreşimi
1160	-C-O gerilme titreşimi
1060	- C-OH titreşiminin C-O gerilmesi
1020	-C-OH gerilme titreşimi
990	-C-H gerilme titreşimi
880	-C-H gerilme titreşimi
800	Fenolik C-C-OH asimetrik gerilmesi
747	-CH aromatik gerilme titreşimi



Şekil 3.4 Nanosüngerlerin *p*-nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: β -CD/HMDI:1/15.



Şekil 3.5 Nanosüngerlerin *p*-nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: β -CD/HMDI:1/10.

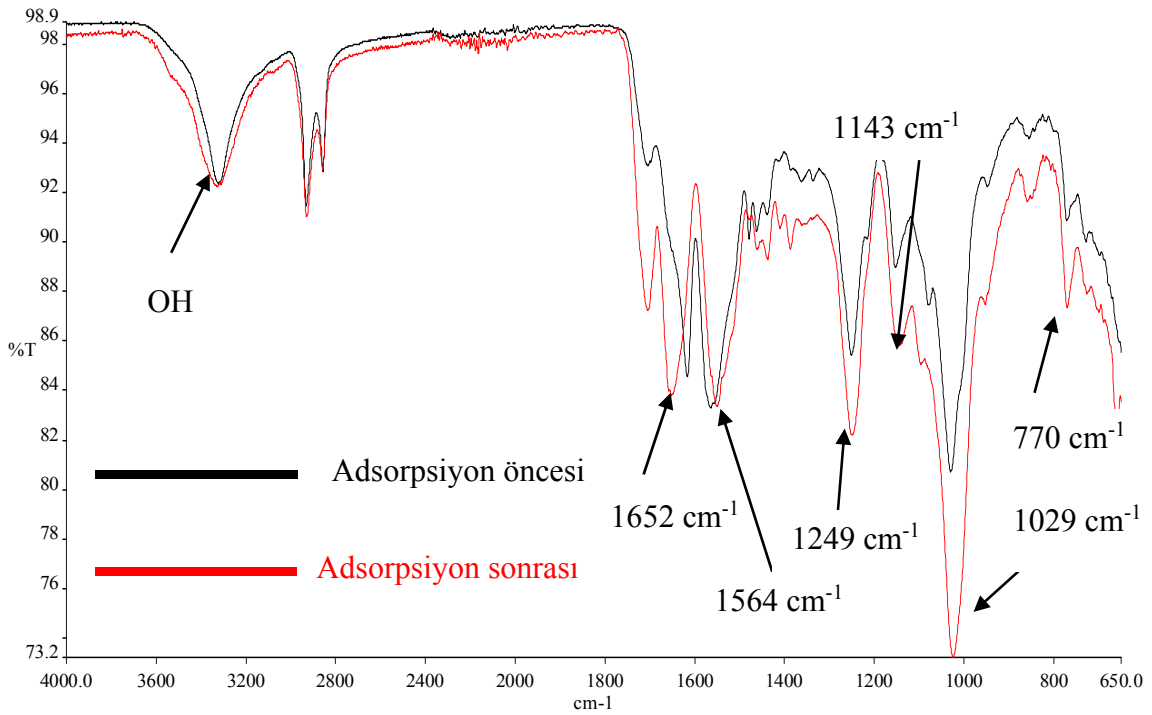


Şekil 3.6 Nanosüngerlerin *p*-nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: β -CD/HMDI:1/8.

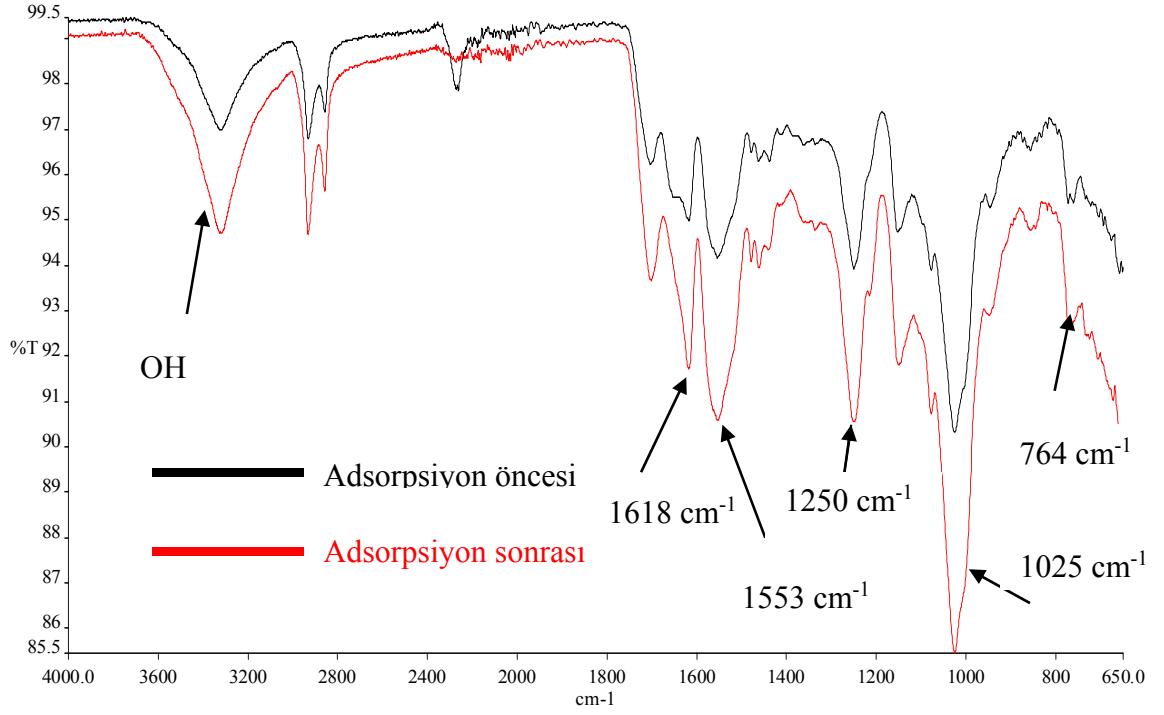
Farklı mol oranlarında üretilen NS'lerde *p*-nitrofenol adsorpsiyonu sonrasında pik şiddetlerinde genelde azalmalar gözlenmiştir. *p*-nitrofenol C-H gerilme bölgesinde herhangi bir pik göstermemektedir (Çizelge 3.1). Ancak NS yapısında adsorpsiyon öncesi yaklaşık 2931 cm^{-1} dalga sayısında görülen C-H gerilmeleri adsorpsiyon sonrası azalmıştır. Bunun sebebi NS'lerin yapısında bulunan amin zincirlerinin konformasyonel değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca NS'lerde adsorpsiyon sonrası $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki piklerin şiddetlerinde azalmalar olmuştur. *p*-nitrofenole ait NO_2 grubu asimetrik ve simetrik gerilme titreşimindeki bağlı azalmalar ($1550\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$) aromatik halkanın yüzeye paralel bir şekilde adsorplandığının bir göstergesidir (Robert vd., 2000).

Fenol adsorpsiyonu sonrası 1/15 ve 1/10 β -CD/HMDI mol oranlı NS'lerin bazı pik şiddetlerinde artışlar görülmüştür. 1/10 β -CD/HMDI mol oranlı NS'lerin adsorpsiyon öncesi yaklaşık 3300 cm^{-1} dalga sayısında görülen O-H gerilme bandında adsorpsiyon sonrasında pik şiddetindeki artışın sebebi hidroksilin elektron veren fonksiyonel grup olmasıdır. Böylece O-H, yabancı molekülün π elektronlarını verme gücünü artırarak fenolik bileşiklere karşı afiniteyi artırmaktadır (Suresh vd., 2013). 1/15 ve 1/10 β -CD/HMDI mol oranlarında üretilen NS'lerde, adsorpsiyon öncesi yaklaşık $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ve $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında görülen piklerin şiddeti adsorpsiyon

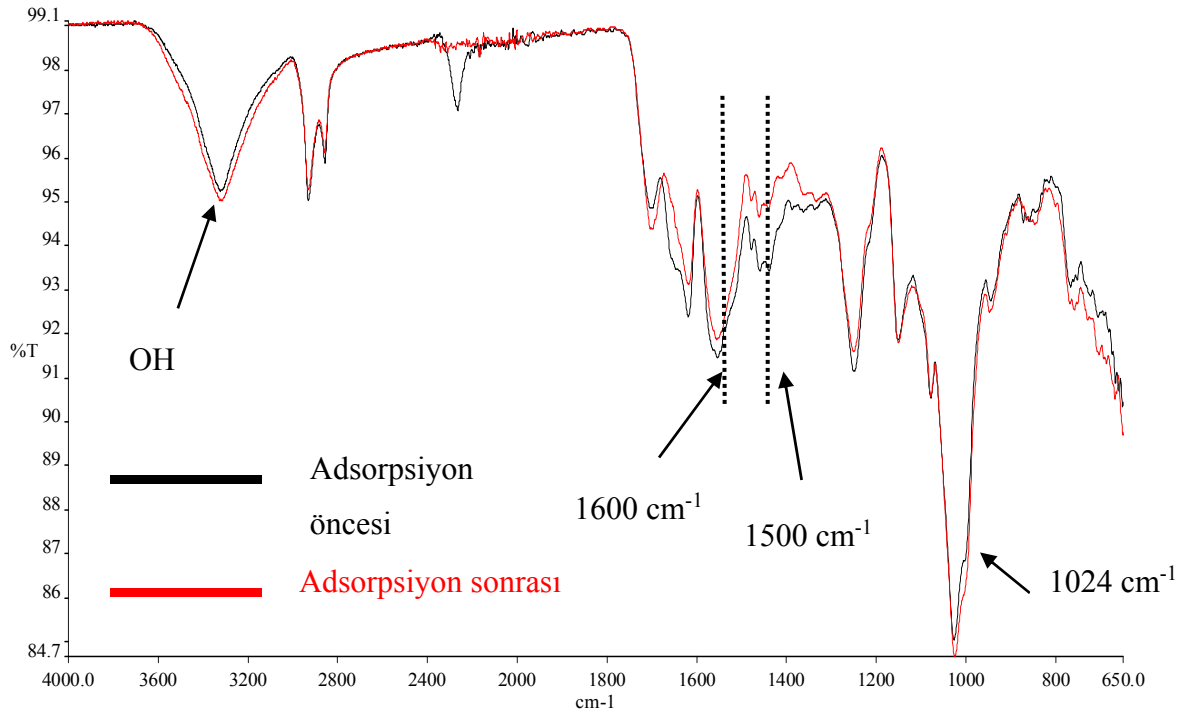
sonrası fenole ait C=C geriliminden dolayı artış göstermiştir. Adsorpsiyon öncesi yaklaşık 1250 cm^{-1} dalga sayısında görülen piklerin şiddeti adsorpsiyon sonrası fenole ait C-C-O geriliminden dolayı artış göstermiştir. Adsorpsiyon öncesi 1029 cm^{-1} dalga sayısında görülen gerilme adsorpsiyon sonrası fenole ait C-O-H geriliminden dolayı artmıştır. Adsorpsiyon öncesi yaklaşık 770 cm^{-1} dalga sayısında görülen gerilme adsorpsiyon sonrası fenole ait C-C-OH geriliminden dolayı artış göstermiştir. $1/8\ \beta\text{-CD/HMDI}$ mol oranında üretilen NS'lerin fenol adsorpsiyonu sonrası pik şiddetlerinde $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında azalmalar gözlenmiştir.



Şekil 3.7 Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: $\beta\text{-CD/HMDI}:1/15$.



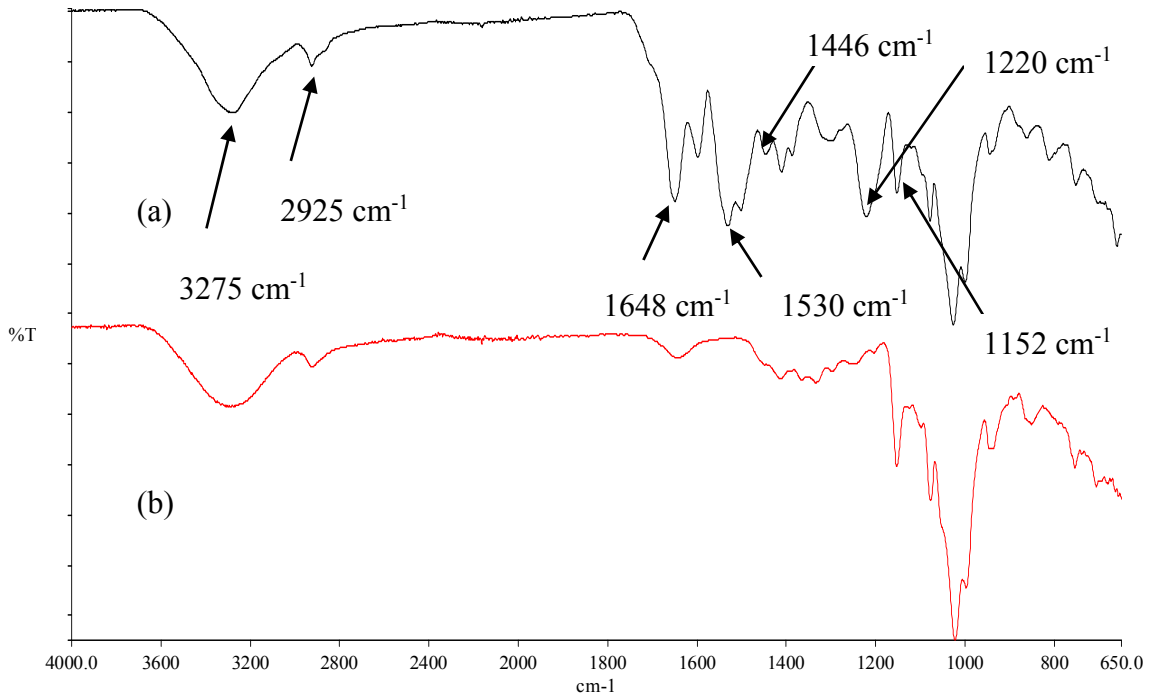
Şekil 3.8 Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: β -CD/HMDI:1/10.



Şekil 3.9 Nanosüngerlerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektrumları: β -CD/HMDI:1/8.

3.2 Nanosünger Oluşumuna Çapraz Bağlayıcı Türü Etkisi

NS üretimine çapraz bağlayıcı türü etkisi farklı bir diizosiyanat bağlayıcısı olan toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) kullanılarak incelenmiştir. β -CD/TDI'ın 1/8 mol oranında 70 °C tepkime sıcaklığında Bölüm 2.2'de anlatılan yöntemle gerçekleştirilen tepkime sonunda üretilen NS yapısındaki değişimler FTIR-ATR analizleriyle belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 3.10'da sunulmuştur.



Şekil 3.10 (a) TDI ile üretilmiş nanosünger, (b) β -CD'nin FTIR-ATR spektrumları.

Şekil 3.10'da TDI ile üretilmiş NS'lerin yapısında 3275 cm^{-1} dalga sayısında NH/OH titreşim gerilmeleri, 2925 cm^{-1} dalga sayısında asimetrik CH gerilme titreşimleri, 1648 cm^{-1} dalga sayısında C=O gerilme titreşimleri, 1530 cm^{-1} dalga sayısında NHCO gerilme titreşimleri, 1446 cm^{-1} dalga sayısında CH_2 eğilme titreşimleri (TDI bağlayıcısından kaynaklanan aromatik grup), 1220 cm^{-1} dalga sayısında CN gerilme titreşimleri ve 1152 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C gerilme titreşimleri gözlenmiştir ve gözlenen bu pikler literatür bulguları ile uyum içindedir (Mhlanga vd., 2007; Raoov vd., 2014; Zia vd., 2014). β -CD'in karakteristik pikleri ise Bölüm 3.1'de verilmiştir.

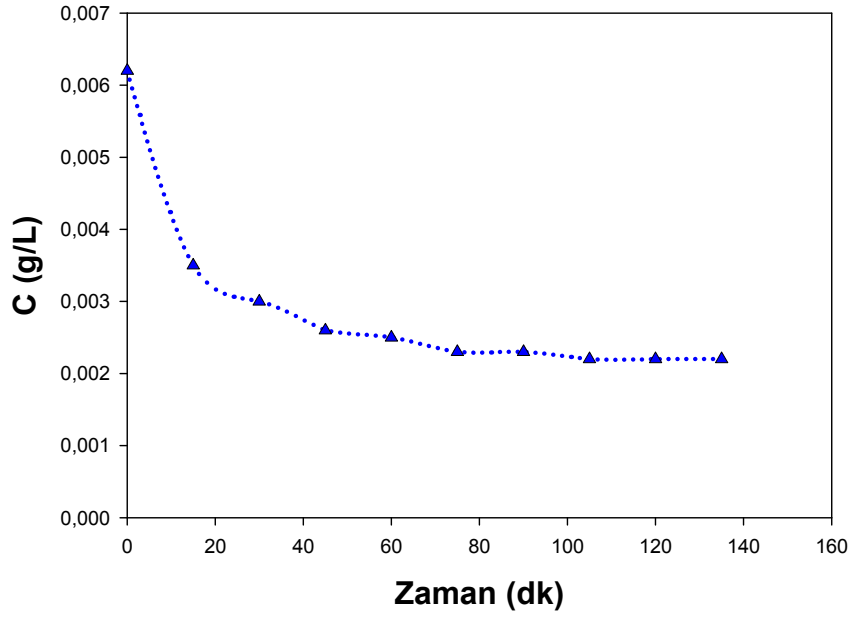
NS yapısı içinde bulunan ürethan bağları tekrarlanan birimlerdir ve çapraz bağlayıcıdaki izosiyanat (-NCO) ve β -CD'in OH grupları arasındaki reaksiyon sonucu oluşurlar. TDI çapraz bağlayıcısı ile üretilen NS'lerin FTIR spektrumlarında -NCO izosiyanat pikine

rastlanmamıştır. Bu durum, izosiyanat gruplarının tamamının hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek ürean gruplarının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca izosiyanat pikinin kaybolması, 3275 cm⁻¹ dalga sayısında NH pikinin ve NHCO (karbamat) pikinin oluşumu tepkimenin tamamlanarak NS'lerin başarıyla üretildiğini göstermektedir (Wang vd., 2013; Zia vd., 2014; Rao vd., 2014).

Benzer bir şekilde Mamba vd. (2007) TDI ve HMDI kullanarak ürettikleri NS'lerin yapısal karakterizasyonlarını gerçekleştirmişler ve 3370 cm⁻¹ dalga sayısında N-H, 1600 cm⁻¹ dalga sayısında C=O ve 1530 cm⁻¹ dalga sayısında C-O gerilme titreşimlerinin ortaya çıkmasını NS'lerin başarıyla üretildiğinin bir kanıtı olarak sunmuşlardır.

3.2.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: Bağlayıcı türü etkisi

HMDI ve TDI bifonksiyonel çapraz bağlayıcıları kullanılarak β -CD/çapraz bağlayıcının 1/8 mol oranında 70 °C tepkime sıcaklığında üretilen NS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri *p*-nitrofenol adsorpsiyon deneyleri aracılığı ile incelenmiş ve Şekil 3.11'de *p*-nitrofenolün TDI çapraz bağlayıcısı kullanılarak üretilen NS'lere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz *p*-nitrofenol derişiminin değişimi verilmiştir. Buna göre TDI kullanılarak üretilen NS'lerin Eşitlik 2.1 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon verimi %64.22, HMDI ile üretilen NS'lerin ise %80.47 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak TDI ile üretilen NS'lerin adsorpsiyon verimleri HMDI ile üretilen NS'lerin adsorpsiyon verimlerinden daha düşüktür.



Şekil 3.11 *p*-nitrofenolün TDI ile çapraz bağlı nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz *p*-nitrofenol derişiminin değışimi.

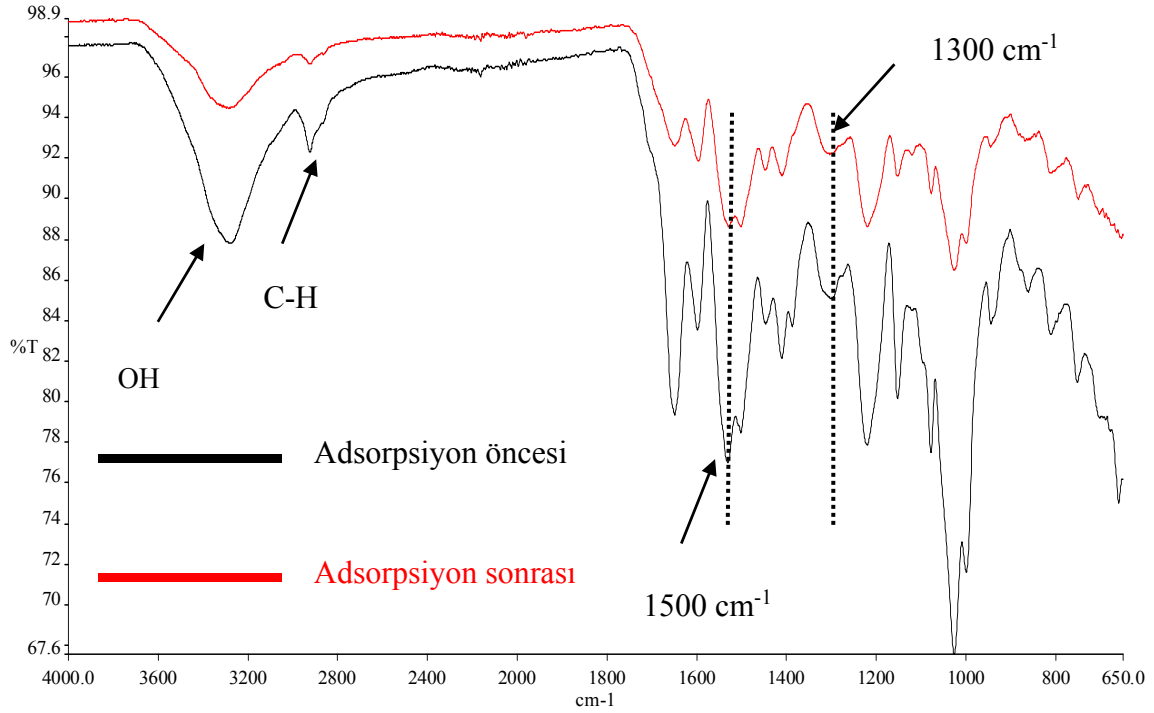
Benzer bir sonucu Yamasaki vd. (2006) fenol, *m*- ve *p*-kresol ve ksilenol organik kirleticilerini endüstriyel atık sulardan uzaklaştırmak için çapraz bağlı CD bazlı adsorbent ürettikleri çalışmalarında bildirmişlerdir. TDI kullanarak ürettikleri adsorbentlerin fenolü adsorplama verimini, HMDI kullanarak ürettikleri adsorbentlerin fenolü adsorplama veriminden daha düşük bulmuşlardır. Bu durumu HMDI'ın yapısında olmayan ancak TDI'nın yapısında olan hidrofobik fenil halkasının CD'in kavitesi içinde hidrofobik bir mikro çevre yaratmasına ve dolayısıyla hidrofobik konuk molekülün yani organik kirleticinin bu durumda inklüzyon kompleksi oluşturmasının zorlaşacağına bağlamışlardır.

Benzer bir diğer sonucu Mamba vd. (2007) *p*-nitrofenol ve pentaklorofenol gibi organik kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırmak için çapraz bağlı CD bazlı NS'ler ürettiklerini çalışmalarında bildirmişlerdir. TDI kullanarak ürettikleri NS'lerin *p*-nitrofenolü adsorplama verimini, HMDI kullanarak ürettikleri NS'lerin *p*-nitrofenolü adsorplama veriminden daha düşük bulmuşlardır.

3.2.2 Nanosüngerlerin FTIR analizleri: Bağlayıcı türü etkisi

Şekil 3.12'de TDI çapraz bağlayıcısı ile üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon öncesi ve sonrası karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları verilmiştir.

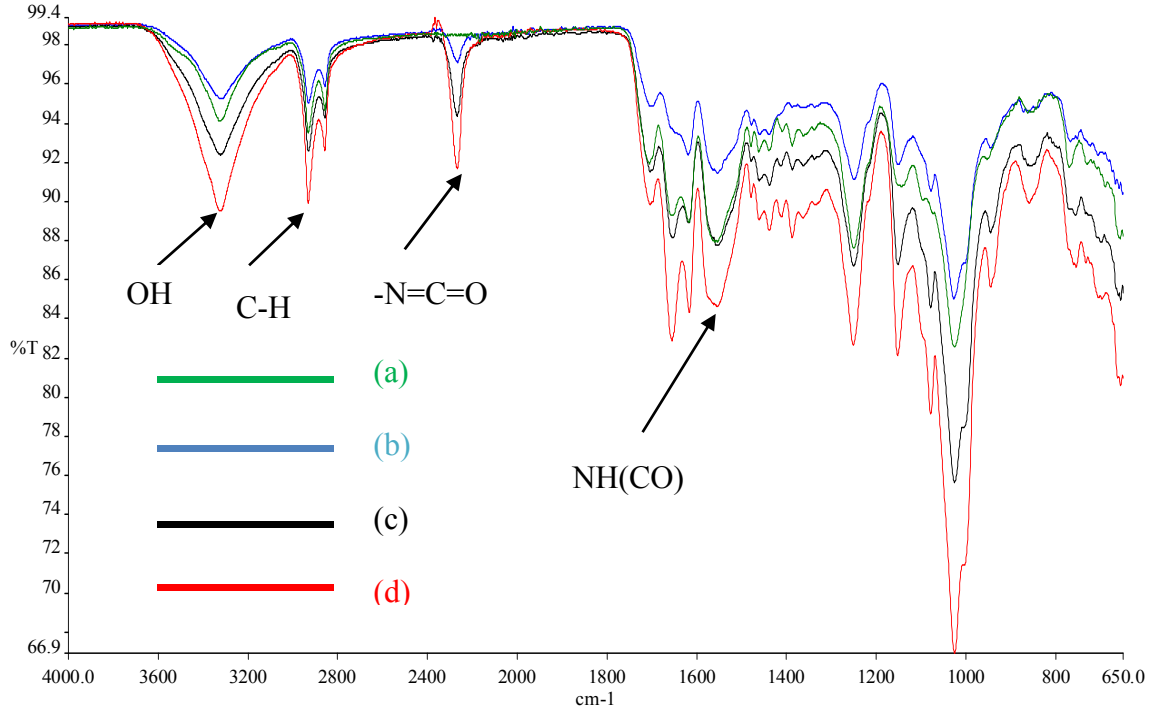
TDI çapraz bağlayıcısı kullanılarak üretilen nanosüngerde -benzer koşullarda HMDI kullanılarak üretilen NS'lerde olduğu gibi *p*-nitrofenol adsorpsiyonu sonrası pik şiddetlerinde azalmalar görülmüştür. NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyonu sonrası FTIR-ATR spektrumlarının yorumlanması Bölüm 3.1.2'de detaylı olarak anlatılmıştır. *p*-nitrofenol gibi organik kirleticiler adsorbent üzerine paralel ya da düz bir şekilde adsorbe olabilirler. Bu durum adsorpsiyon sonrası FTIR-ATR spektrumlarında pik şiddetlerinde azalmalara sebep olmaktadır (Robert vd., 2000).



Şekil 3.12 TDI bağlayıcısıyla üretilen nanosüngerlerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.

3.3 Nanosünger Oluşumuna Tepkime Sıcaklığı Etkisi

NS üretimine sıcaklık etkisi β -CD/HMDI'nin 1/8 mol oranında 50, 60, 70 ve 80 °C tepkime sıcaklıklarında incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen NS'lerin yapılarındaki değişimler FTIR-ATR analizleri ile belirlenmiş ve karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13 1/8 mol oranında farklı sıcaklıklarda üretilen nanosüngerlerin FTIR-ATR spektrumları: (a) 80 °C, (b) 70 °C, (c) 60 °C, (d) 50 °C.

Şekil 3.13’den görüldüğü gibi tepkime sıcaklığı arttıkça tüm pik şiddetlerinde azalmalar olmaktadır. 1/8 mol oranında 80 °C tepkime sıcaklığında üretilen NS’lerde izosiyanat grubuna ait olan pik tamamen kaybolmuştur. 70, 60 ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında üretilen NS’lerde izosiyanat piki varlığını korumuştur. NS üretimi için tepkime sıcaklığının artırılmasıyla izosiyanat grubuna ait olan pik şiddetlerinde azalmalar görülmüş ve en yüksek sıcaklık değerinde bu pik ortamdaki tamamen uzaklaşmıştır.

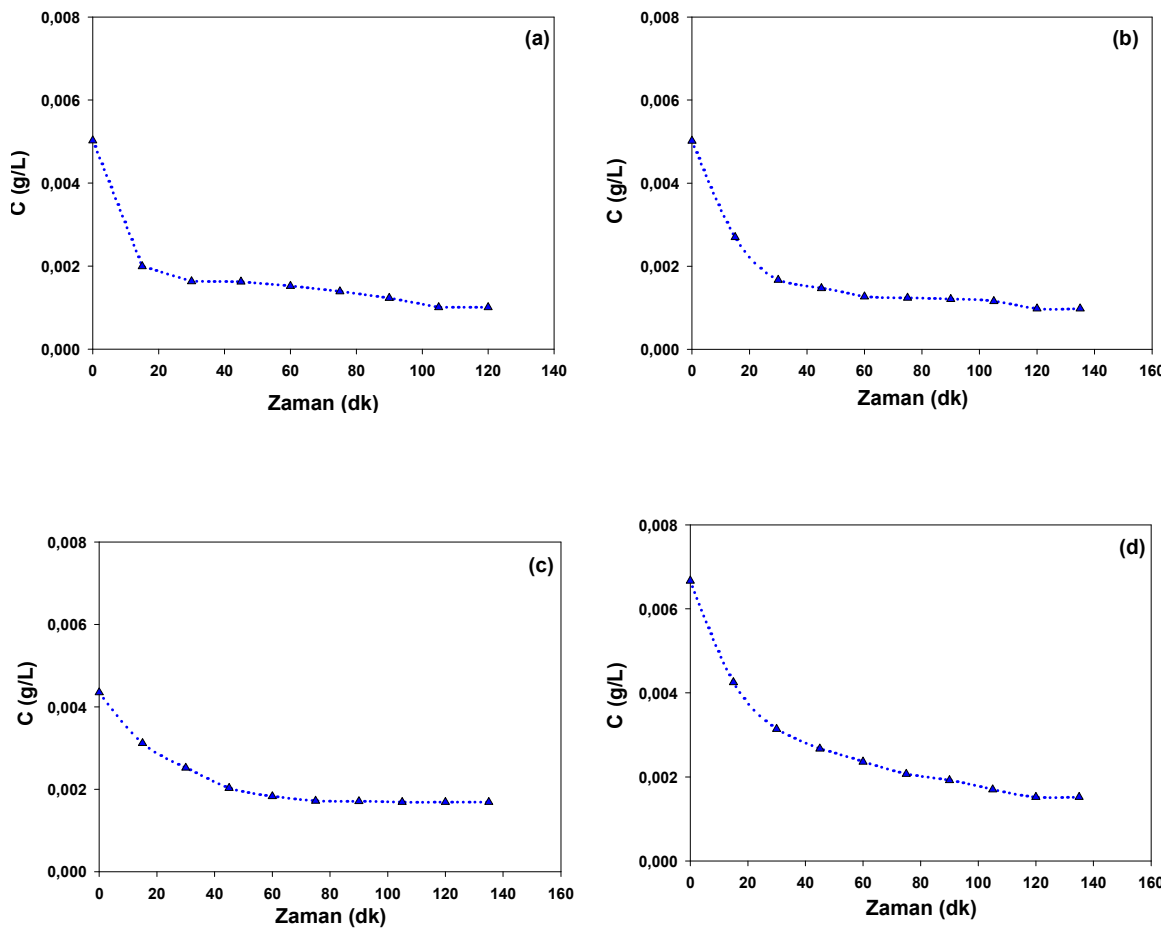
Sıcaklık NS üretimi için önemli bir parametredir. 80, 70, 60 ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında tepkime süresi sırası ile 3, 3.5, 4, 5 saat olarak sürmüştür. Tepkime sıcaklığı arttıkça NS üretimi için gerekli tepkime süresi kısalmıştır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda NS üretim tepkimeleri oldukça hızlıdır (Verhoeven vd., 2005).

Hongguo vd. (2012), çalışmalarında bazik tepkime ortamında epiklorohidrin (EPI) bağlayıcısıyla β -CD bazlı suda çözünmez yapıda nanoküreler ürettiklerini belirterek EPI ile β -CD arasında polimerleşmenin gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının polimerleşmeye olan etkisini belirleyebilmek amacıyla 35, 45, 55, 65 ve 75 °C tepkime sıcaklıklarında nanoküre üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bunun sonucunda sıcaklık artışı ile reaksiyon hızının arttığını böylece polimerleşme için gereken sürenin

kısalacağını bildirerek, polimerleşmenin düşük sıcaklıklarda dahi gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir.

3.3.1 Nanosüngerlerin adsorpsiyon kapasitesi: Sıcaklık etkisi

CD/HMDI'nin 1/8 mol oranında 50, 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda üretilen NS'lere *p*-nitrofenol adsorpsiyonu 2 saat süresince gerçekleştirilmiş ve 15 dakikalık periyotlarla sıvı fazdan alınan örnekler ile *p*-nitrofenol derişimi takip edilmiş ve sıvı fazdaki *p*-nitrofenol derişiminin dengeye ulaşması ile adsorpsiyon deneyleri sona erdirilmiştir (Şekil 3.14).



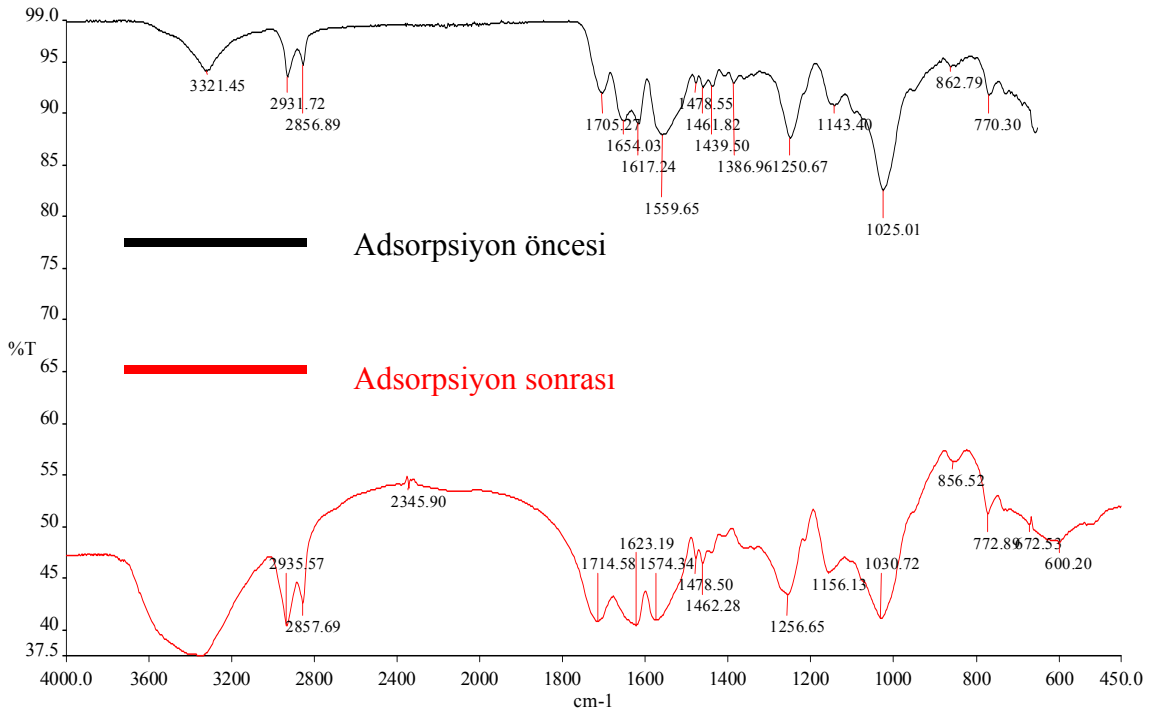
Şekil 3.14 *p*-nitrofenolün nanosüngerlere adsorpsiyonunda zamanla sıvı faz *p*-nitrofenol derişiminin değışimi: Sıcaklık (a) 80 °C, (b) 70 °C, (c) 60 °C, (d) 50 °C.

80, 70, 60 ve 50 °C sıcaklıklarda üretilen NS'lerin Eşitlik 2.1 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon verimleri sırasıyla %80.07, %80.47, %61.11 ve %77.19 olarak bulunmuştur. 80 °C ve 70 °C sıcaklıklarda üretilen NS'lerin adsorpsiyon verimlerinin

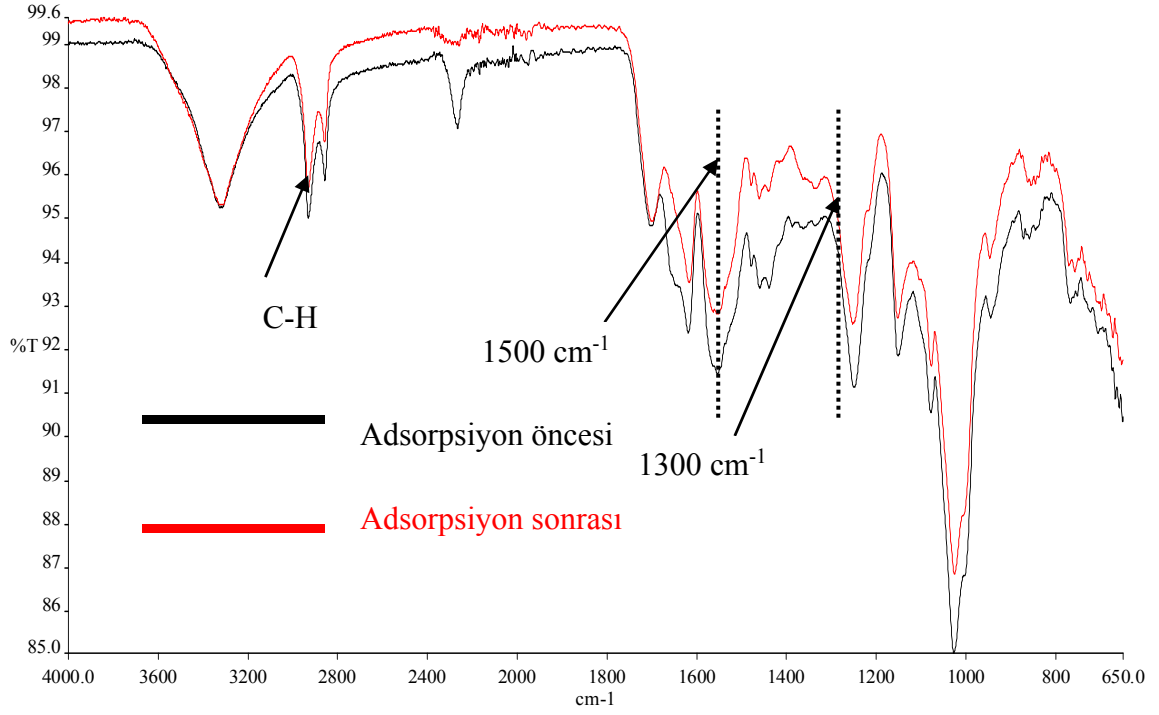
yaklaşık aynı olduğu, 60 °C tepkime sıcaklığında üretilen NS'lerin adsorpsiyon veriminin diğer sıcaklıklarda üretilen NS'lere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

3.3.2 Nanosüngerlerin FTIR analizleri: Sıcaklık etkisi

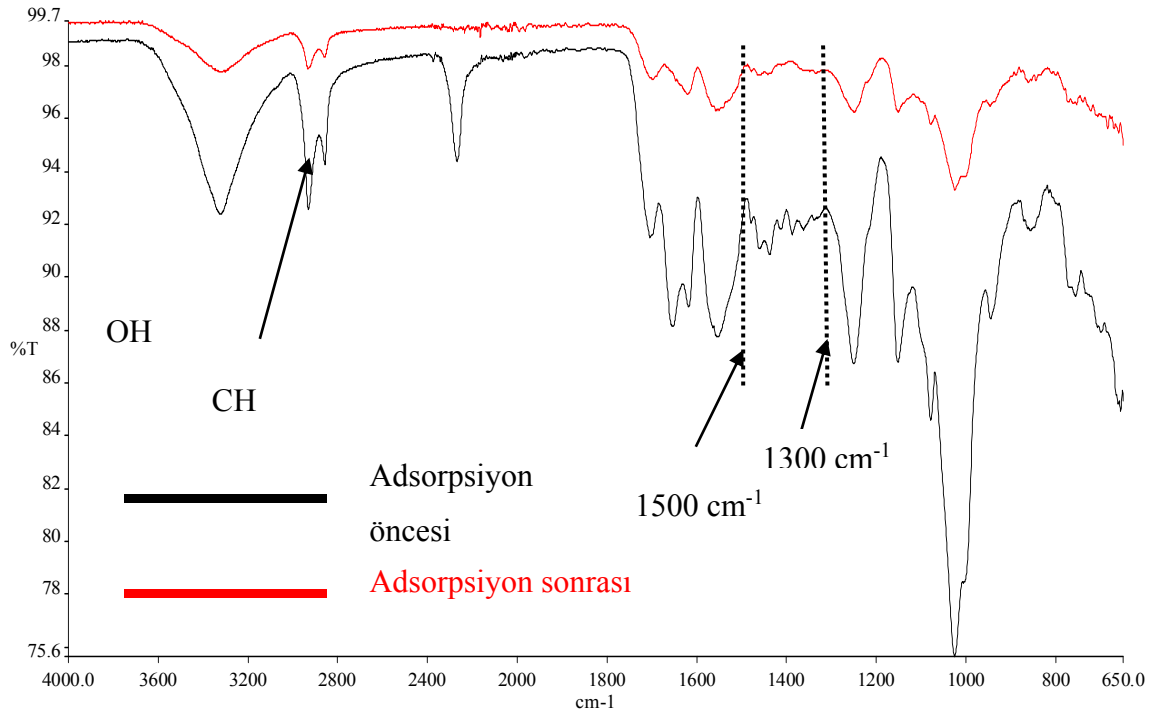
50, 60, 70 ve 80 °C tepkime sıcaklıklarında 1/8 β -CD/HMDI mol oranında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları verilmiştir (Şekil 3.15-3.18). Çalışılan tüm sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon sonrası pik şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. FTIR-ATR spektrumlarının yorumlanması Bölüm 3.1.2'de detaylı olarak anlatılmıştır.



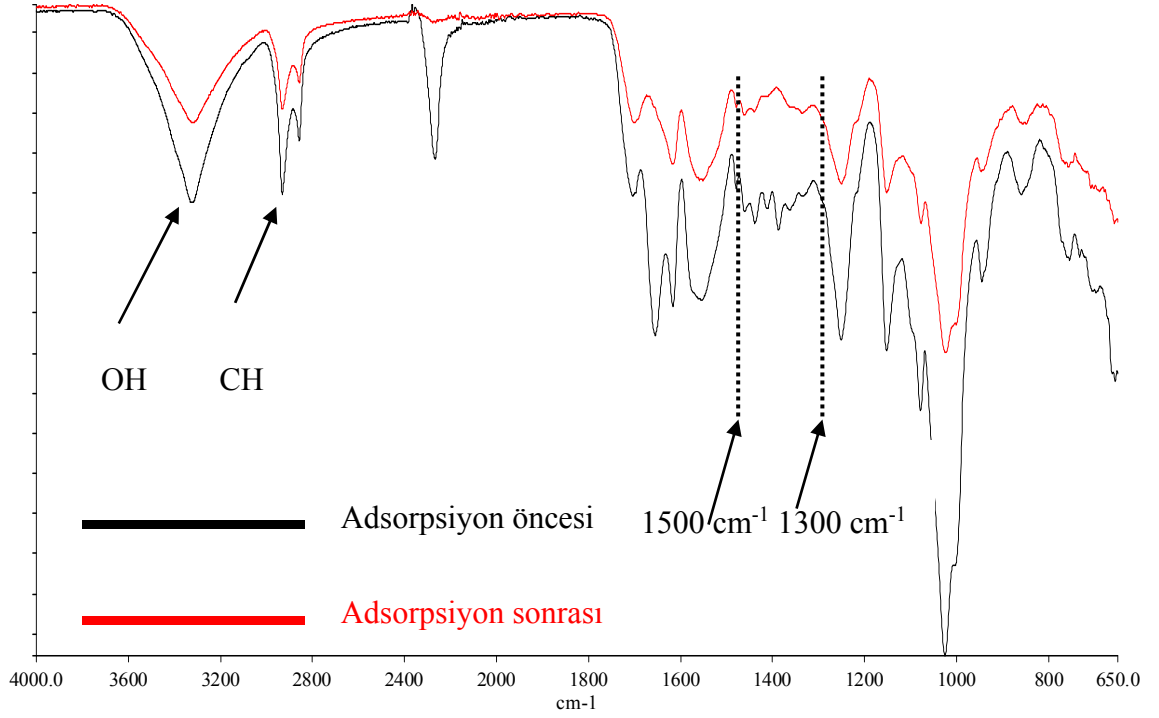
Şekil 3.15 80 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi sonrası FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.16 70 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.17 60 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.



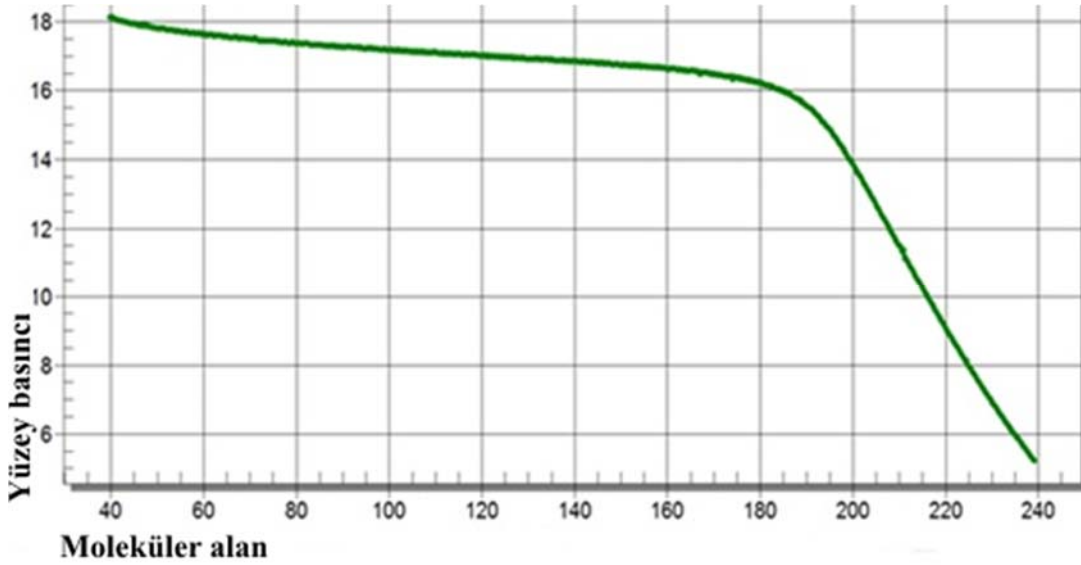
Şekil 3.18 50 °C tepkime sıcaklığında üretilen nanosüngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumları.

3.4 Langmuir Blodgett Yöntemi ile Membran Yüzeyinin Amfifilik Nanosüngerlerle Kaplanması

Su arıtımı açısından CD temelli yeni materyallerin geliştirilmesine yönelik son zamanlarda artan bir eğilim gözlenmektedir. CD'ler, hidrofobik kavimleri sayesinde aromatik ve diğer hidrofobik organik moleküllerle kompleks oluşturarak bu tür molekülleri su/atık sudan uzaklaştırabilmektedirler. Klasik membran su arıtma prosesleri, aktive edilmiş karbon destekli filtrasyon ve ters osmoz işlemlerini içermektedir. Sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında bu yöntemler de yetersiz kalmaktadır. Bu sorunu gidermek amacıyla, yüksek lisans tez projesinin bu bölümünde amfifilik yapıda üretilen CD nanosüngerler LB yöntemi ile ultrafiltrasyon membran yüzeyine kaplanarak membranların organik kirleticileri tutma yeteneğinin artırılması hedeflenmiştir.

Bölüm 2.3'de anlatıldığı şekilde üretilen amfifilik CD bazlı NS'ler 1 mg/mL derişimde olacak şekilde kloroform içinde çözüldükten sonra, LB teknesi içine doldurulan ve alt fazı oluşturan deiyonize su yüzeyine 23 µL hacminde yayılmış ve çözeltisi yüzeye serpidikten sonra dengeye gelmesi için 15 dakika beklendikten sonra bariyerler en düşük hızda kapatılarak yüzeye yayılan moleküllerin sıkışması sağlanarak yüzey basıncı-alan izoterm grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.19). Amfifilik NS filminin membran

yüzeyine kaplanması için katı faz kırılma noktasından yararlanarak çalışma basınç değeri 15.5 mN/m olarak hesaplanmıştır.



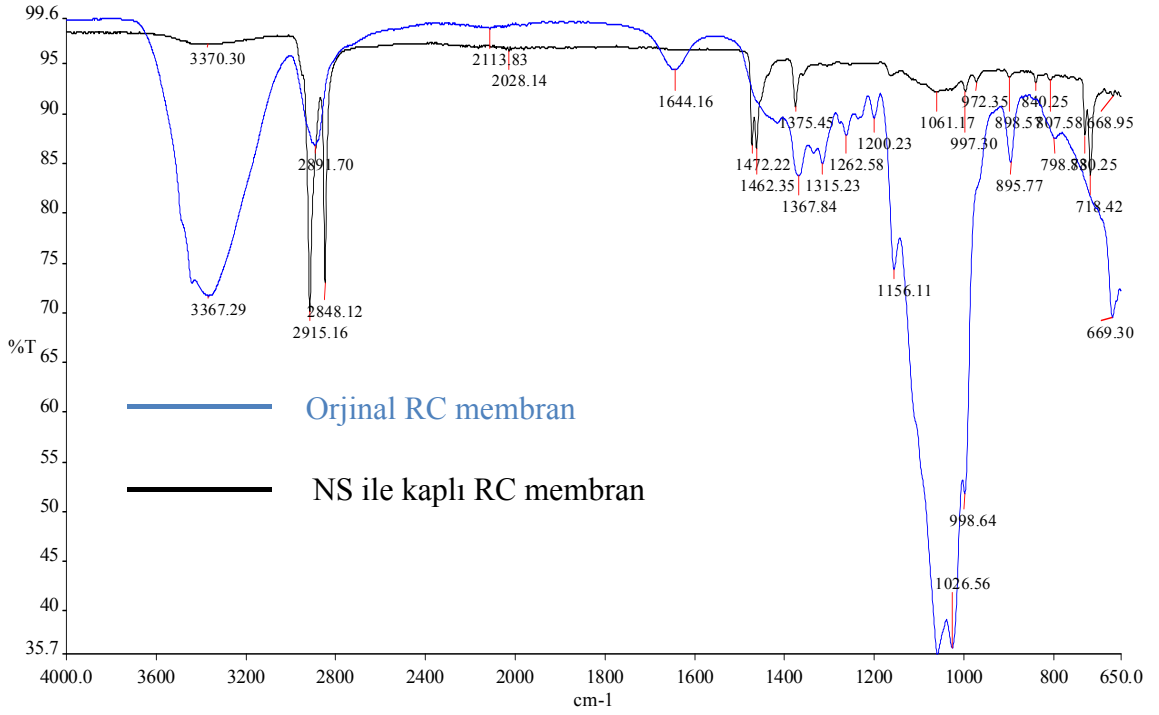
Şekil 3.19 Yüzey basıncı-alan izoterm grafiği.

Amfifilik NS kaplanan RC membranların *p*-nitrofenolü tutma/ayırma kapasitesini belirlemek için 5 ppm derişimdeki *p*-nitrofenol çözeltisi RC membrandan süzölmüştür ve membranın organik kirleticiyi ayırma verimi %16.3 olarak belirlenmiştir. Orijinal RC membranın *p*-nitrofenolü ayırma verimi ise %9.4 olarak belirlenmiştir. LB yöntemi ile amfifilik NS kaplanan RC membranların orijinal membrana kıyasla ayırma veriminin artması, organik kirleticilerin giderimi için membranların modifiye edilerek kullanılabilceğini göstermektedir.

3.4.1 RC membranların FTIR analizleri

LB tekniğı kullanılarak amfifilik NS kaplanan RC membran ile orjinal RC membranın yüzey yapısında meydana gelen değışimler FTIR-ATR spektrofotometresi ile belirlenmiştir (Şekil 3.20). Orijinal RC membran FTIR-ATR spektrumunda yer alan 3500-3000 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen güçlü ve geniş pikler RC membrandaki hidroksil grubuna ait O-H gerilme titreşiminden, 2876 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1644 cm^{-1} dalga sayısındaki deformasyon bandı ise RC membran yapısındaki bağılı suyun varlığını göstermektedir. 1364 cm^{-1} dalga sayısındaki pik CH deformasyon titreşiminine, yaklaşık 1160 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise sakkarit yapısına ait karakteristik piklerdir. RC membrandaki 895 cm^{-1} dalga sayısındaki pik β -bağılı glukoz polimerlerin karakteristiğı

olup, 668 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise C-OH'ın düzlem dışı eğilme hareketinden kaynaklanmaktadır (Temürer, 2012).

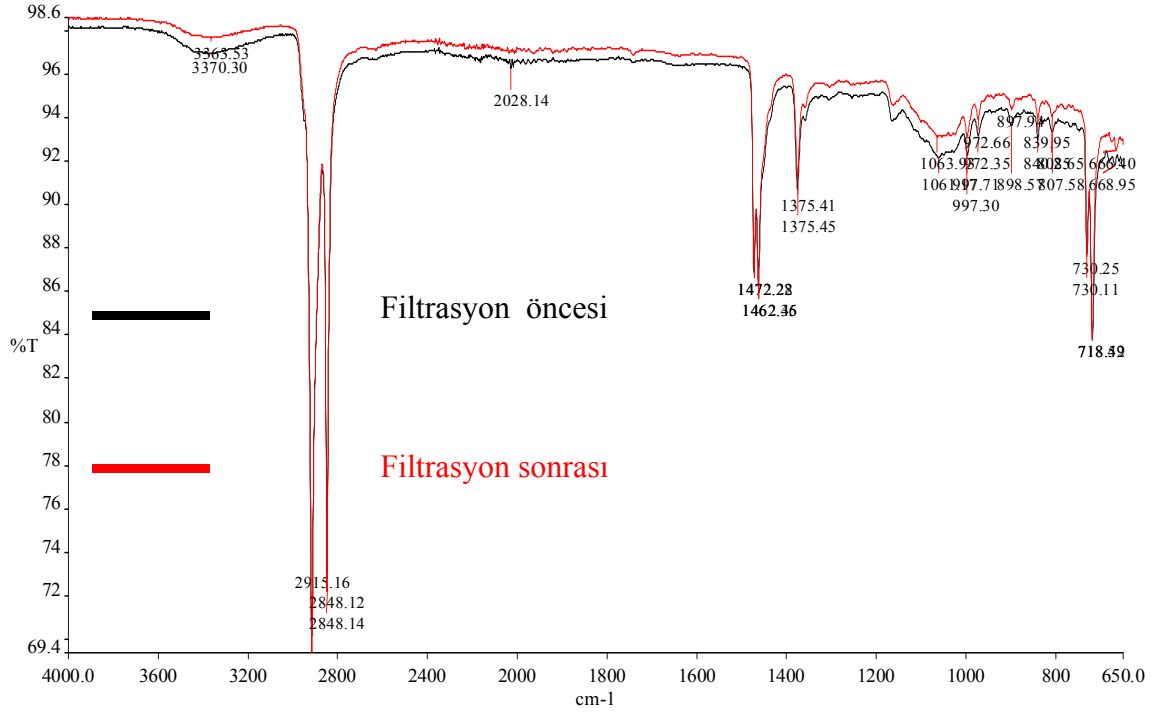


Şekil 3.20 LB tekniği kullanılarak modifiye edilen RC membranın orjinal RC membran ile karşılaştırmalı spektrumları.

RC membran yüzeyinin LB tekniği ile NS kaplama işleminden sonra bazı pik şiddetlerinde azalmalar gözlenirken bazı pik şiddetlerinde artışlar gözlenmiştir. Özellikle NS ile kaplanan RC membran yapısında 2915 cm^{-1} dalga sayısındaki oluşan pik NS'lere ait C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır ve yüzeyin NS ile kaplandığını göstermektedir.

LB tekniği kullanılarak amfifilik NS kaplanan RC membran ile *p*-nitrofenol çözeltisi filtre edildikten sonra membranın yüzey yapısında meydana gelen FTIR-ATR spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

RC membranların filtrasyon işleminden önceki ve sonraki spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.21'de sunulmuştur.



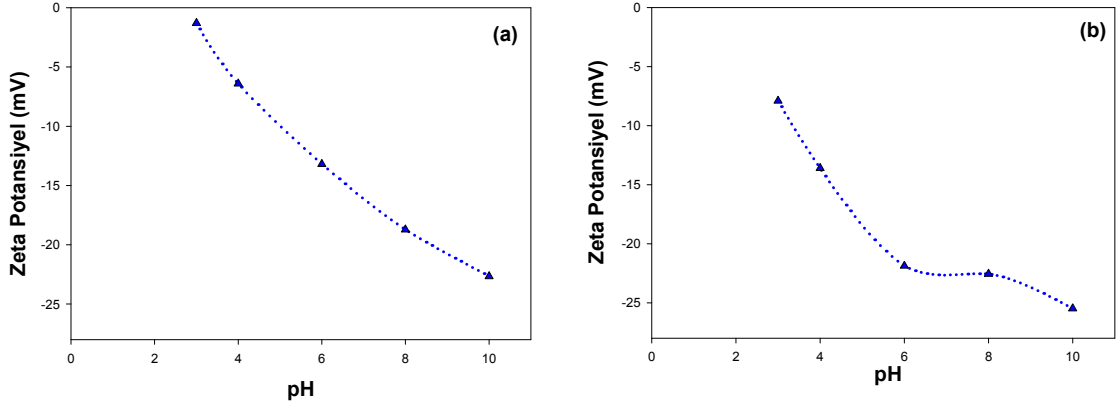
Şekil 3.21 LB tekniği kullanılarak amfilik nanosünger kaplı RC membranın *p*-nitrofenol filtrasyonundan önceki ve sonraki karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları.

Amfilik NS kaplı RC membranın *p*-nitrofenol filtrasyonundan önceki ve sonraki FTIR-ATR spektrumları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bunun sebebi filtrasyon işleminin membran yüzeyinden çok membran gözenek içerisinde gerçekleşmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

3.4.2 RC membranların zeta potansiyelinin belirlenmesi

Amfilik NS kaplanarak yüzey yapısı modifiye edilen RC membranların orjinal RC membrana kıyasla zeta potansiyellerindeki değişimlerin belirlenmesi için akış potansiyeli ölçüm yöntemine göre analiz yapan EKA cihazı kullanılmıştır (Bölüm 2.4.3). Ölçümler ayarlanabilir aralıklı ölçüm hücresinde ve 120 µm mikro akış kanalı aralığında gerçekleştirilmiş ve membranların zeta potansiyelleri Helmholtz-Smoluchowski eşitliğine göre hesaplanmıştır. Membranların zeta potansiyelleri 0.01M derişimindeki KCl çözeltisinde pH=3-10 aralığında ölçülmüştür.

Orjinal RC membran ve amfilik NS kaplı membranların pH ile zeta potansiyellerinin değişimi Şekil 3.22’de sunulmuştur.



Şekil 3.22 RC membranların pH ile zeta potansiyellerinin değişimi: (a) Orjinal RC membran, (b) LB tekniğiyle modifiye edilmiş RC membran.

Amfifilik NS kaplı RC membranın ile orjinal membrana kıyasla zeta potansiyellerinin mutlak değerlerinde artışlar gözlenmiştir. Membranın zeta potansiyelinin mutlak değerindeki artış yüzeye negatif grupların bağlandığını göstermektedir. FTIR-ATR ile yapılan yüzey karakterizasyonunun, akım potansiyeli ölçüm yöntemine göre belirlenen zeta potansiyeli değerleri ile uyum içinde olduğu ve birbirlerini tamamlayan yöntemler olduğu gözlenmiştir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Suyun insan hayatındaki vazgeçilmezliği, enerji üretiminde, endüstriyel tesislerde, tarımsal üretimin her alanında ve evsel kullanımlarda gerekliliği tartışılmazdır. Son zamanlarda içme suyu ve endüstriyel proseslerdeki kaliteli su ihtiyacı taleplerini karşılamak amacıyla sulardaki mevcut organik/inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. CD'lerin sudaki ppb seviyesindeki organik kirleticileri absorplama/adsorplama yeteneğine sahip olduğunu uzun zamandır bilinmektedir. Ancak CD'ler suda çözündüğü için, doğrudan sudaki organik kirleticilerin gideriminde kullanılamaz. Bu ihtiyacın karşılanması için gerçekleştirilen bu yüksek lisans tez çalışmasında CD'lerin konuk molekülü hidrofobik iç boşluklarına alarak inklüzyon kompleksleri oluşturma özellikleri temel alınarak CD'ler bifonksiyonel bağlayıcılar yardımı ile bağlanarak suda çözünmeyen formda NS diğer bir adıyla poliüretan yapılar üretilmiştir. NS üretimine çapraz bağlayıcı miktarı, çapraz bağlayıcı türü ve sıcaklık etkileri incelenmiş ve her bir koşulda üretilen NS'lerin performansı organik kirleticilerden olan *p*-nitrofenol/fenolü adsorpsiyon verimleri ölçülerek belirlenmiştir. NS'lerin üretim koşullarına göre ve adsorpsiyondan önce ve sonra FTIR-ATR spektrumları alınarak NS yapısında meydana gelen değişimler saptanmış, NS'lerin yapısal karakterizasyonları yapılmıştır.

Ayrıca üretilen NS'lerin membran ayırma işlemlerine uygulanabilirliği LB yöntemi ile NS'lerin membran yüzeyine kaplanması ile denenmiş ve ardından modifiye membranın kirlilikleri uzaklaştırma performansı incelenmiştir. Membranların zeta potansiyeli (EKA) ve yüzey analizleri (FTIR-ATR) yapılarak kaplama işleminin başarısı yorumlanmıştır. Bu yüksek lisans çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

1. NS oluşumuna çapraz bağlayıcı miktarı etkisi 70 °C tepkime sıcaklığında, 350 rpm karışma hızı koşullarında incelenmiştir. β -CD/HMDI'in 1/8, 1/10 ve 1/15 mol oranında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla %80.47, %77.90 ve %68.35 olarak, fenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 16.76, %14.45 ve %10.44 olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça NS'lerin ağ yapısı içerisine *p*-nitrofenol ve fenol organik kirliliklerin difüzyonlarının azaldığı ve bu sebeple adsorpsiyon verimlerinin düştüğü saptanmıştır. En iyi adsorpsiyon verimlerinin 1/8 mol oranlı NS'lerde olduğu

belirlenmiştir. Nitro grupları β -CD kavimleri içerisine kolaylıkla girdiğinden NS'lerin *p*-nitrofenolü fenole göre daha iyi adsorpladığı saptanmıştır. Ayrıca apraz bağlayıcı miktarı arttıkça NS'lerin yapılan FTIR-ATR analizlerinden çapraz bağlanma derecesinin artmasından dolayı- pik Şiddetlerinde artışlar gözlenmiştir. Ancak pik Őiddetlerindeki artışlar adsorpsiyon verimi ile ters orantıda olduğu belirlenmiştir. Yani aşırı çapraz bağlanma adsorpsiyon verimini düşürmektedir. Farklı mol oranlarında üretilen NS'lerde *p*-nitrofenol/fenol adsorpsiyonu sonrasında pik Şiddetlerinde genelde azalma gözlenmiştir. Çünkü *p*-nitrofenole ait NO₂ grubu asimetrik ve simetrik gerilme titreşimindeki bağlı azalmalar aromatik halkanın yüzeye paralel bir şekilde adsorplandığının bir göstergesidir.

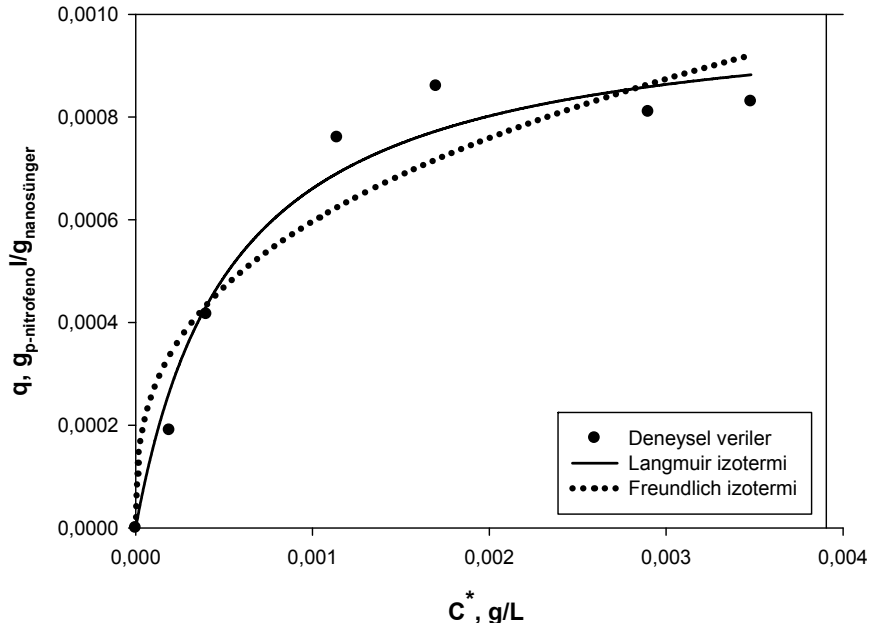
2. TDI apraz bağlayıcısı kullanılarak β -CD/TDI'ın 1/8 mol oranında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon verimi %64.22 olarak belirlenmiştir. TDI bağlayıcısıyla üretilen NS'lerin adsorpsiyon verimi HMDI bağlayıcısıyla üretilen NS'lerin adsorpsiyon verimlerinden düşük olduğu saptanmıştır.
3. NS üretimine sıcaklık etkisi 50, 60, 70 ve 80 °C tepkime sıcaklıklarında β -CD/HMDI'ın 1/8 mol oranında sentezlenen NS'lerle belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça NS'lerin tüm pik yoğunluklarında azalmalar saptanmıştır. 50, 60, 70 ve 80 °C tepkime sıcaklıklarında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla %77.19, %61.11, %80.47 ve %80.07 olarak belirlenmiştir. Tepkime sıcaklığındaki artışın NS adsorpsiyon verimine çok fazla etki etmediği saptanmıştır. 70, 60 ve 50 °C tepkime sıcaklıklarında üretilen NS'lerde izosiyanat piki varlığını korumuştur. NS üretimi için tepkime sıcaklığının arttırılmasıyla izosiyanat grubuna ait olan pik Şiddetlerinde de azalmalar görölmüş ve en yüksek sıcaklık değerinde bu pik ortamdaki tamamen uzaklaşmıştır. Özellikle 70°C ve 80°C tepkime sıcaklıklarında üretilen NS'lerin *p*-nitrofenol adsorpsiyon verimleri sırasıyla %80.47 ve %80.07 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla NS yapılarında izosiyanat pikinin varlığını koruması veya bu pikin tamamen kaybolması NS yapılarının adsorpsiyon performansını etkilememektedir.
4. Langmuir-Blodgett filmlerinin oluşumu için α -CD/HMDI'ın 1/2 mol oranında üretilen NS'ler kullanılmıştır. Kloroformda özölen amfifilik yapılı NS, LB cihazında deiyonize su alt fazı üzerine yayıldıktan sonra bariyerlerle sıkıştırma yapılarak moleküllerin hava-su ara yüzeyinde düzenli bir yapı oluşturduğu

uygun basınç değeri 15.5 mN/m olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu yüzey basıncı değerinde NS'ler RC membran yüzeyine tek tabaka olarak kaplanmış ve bu şekilde modifiye edilen membranın *p*-nitrofenolü uzaklaştırma performansı filtrasyon hücresinde incelenmiştir. Buna göre orijinal RC membranın *p*-nitrofenolü ayırma verimi %9.4 iken NS'lerle modifiye edilmiş RC membranın *p*-nitrofenolü ayırma verimi %16.3 olarak belirlenmiştir. LB yöntemi ile amfifilik NS kaplanan RC membranların orijinal membrana kıyasla ayırma veriminin artması, organik kirleticilerin giderimi için membranların modifiye edilerek kullanılabilceğini göstermektedir.

5. 70 °C tepkime sıcaklığında üretilen β -CD/HMDI'in 1/8 mol oranında sentezlenen NS'lerin 1, 2, 5, 7, 8 ve 10 ppm derişimlerdeki *p*-nitrofenol içeren sulu çözeltilerden *p*-nitrofenolü adsorpsiyon verimleri sırasıyla %86.21, %85, %80,47, %75,36, %62,27 ve %58,87 olarak belirlenmiştir. Buna göre *p*-nitrofenol derişimi azaldıkça NS'lerin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Böylece düşük *p*-nitrofenol derişimlerinde NS'lerin daha iyi bir adsorpsiyon etkinliği gösterdiği saptanmıştır.
6. 70 °C tepkime sıcaklığında üretilen β -CD/HMDI'in 1/8 mol oranında sentezlenen NS'lere *p*-nitrofenolün adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için farklı başlangıç *p*-nitrofenol derişimlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmış; dengede sıvı ve katı fazda (NS) bulunan *p*-nitrofenol miktarları belirlenmiştir. Katı fazdaki *p*-nitrofenol miktarı Eşitlik 4.1 ile hesaplanmıştır. Sıvı faz *p*-nitrofenol derişim denge değerlerine karşı katı faz *p*-nitrofenol derişim değerlerinin grafiğe çizilmesi ile adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur (Şekil 4.1).

$$q = \frac{C_o - C^*}{m} \times V \quad [4.1]$$

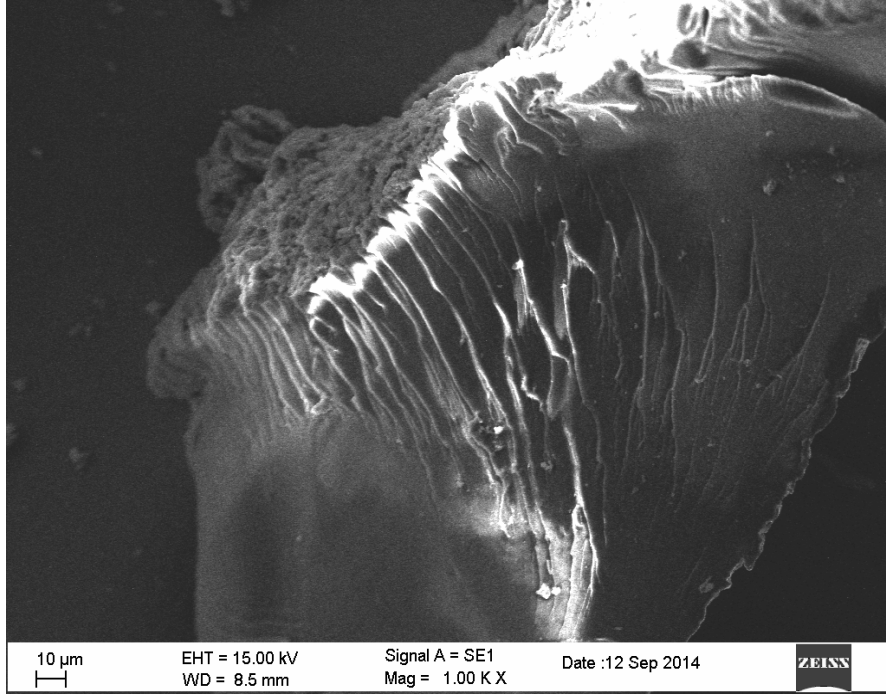
Eşitlik 4.1'de C_o ; *p*-nitrofenol çözeltilsinin başlangıç derişimini, C^* ; *p*-nitrofenol çözeltilsinin sıvı faz denge derişimini, m ; adsorbent kütlesini, V ; çözeltili hacmini göstermektedir.



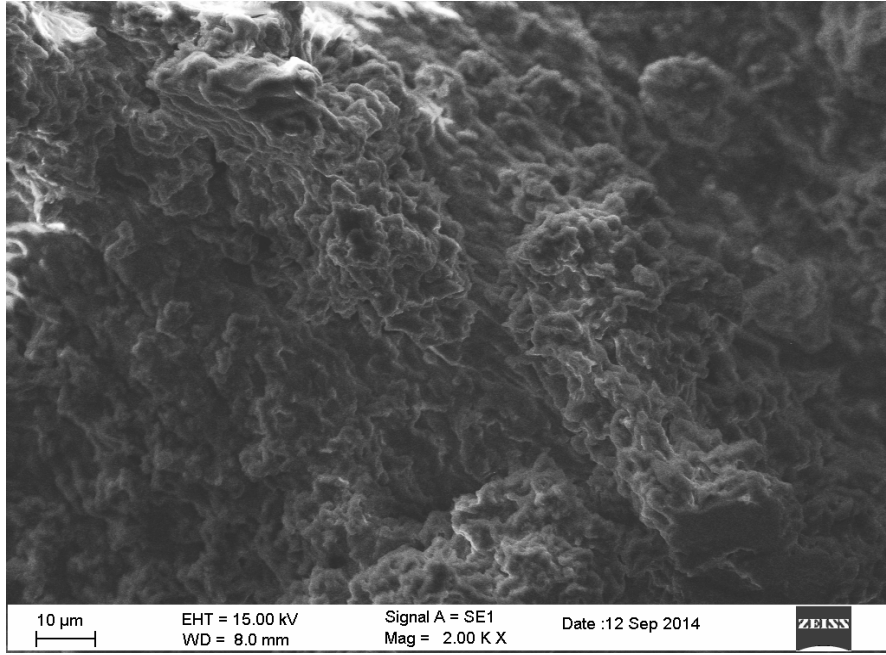
Şekil 4.1 Katı faz *p*-nitrofenol derişimlerinin sıvı faz *p*-nitrofenol derişimi ile değişimi ve deneysel noktaların Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uydurulması.

Deneysel verilerin Freundlich izoterm denklemine uydurulması sonucu regresyon katsayısı değeri $R^2=0.903$, Langmuir izoterm denklemine uydurulması sonucu regresyon katsayısı değeri $R^2=0.968$ olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla *p*-nitrofenolün NS'lere adsorpsiyon izotermine Langmuir izoterm modeline uyduğu görölmektedir.

7. En uygun tepkime koşullarında yani 70°C tepkime sıcaklığı ve β CD/HMDI'in 1/8 mol oranında sentezlenen NS'lerin SEM görüntüleri Şekil 4.2'de sunulmuştur. NS'lerin yapısı içinde farklı boyutlarda kanallardan oluştuğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.2 Nanosüngerlerin SEM görüntüleri a) Yanal yüzey, b) Üst yüzey.

KAYNAKLAR

- Adam, N., Avar, G., Blankenheim, H., Friederichs, W., Giersig, M., Weigang, E., Halfman, M., Wittbecker, F. W., Larimer, D. R., Maier, U., Ahre, S. M., Noble, K. L. and Wussow, H. G.** (2005). Polyurethanes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 60 p, Weinheim.
- Adams, F. V., Nxumalo, E. N., Krause, R. W. M., Hoek, E. M. V. and Mamba, B. B.** (2012). Preparation and Characterization of Polysulfone/ β -cyclodextrin Polyurethane Composite Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 405-406, 291-299.
- Allabashi, R., Arkas, M., Hörmann, G. and Tsiourvas, D.** (2007). Removal of Some Organic Pollutants in Water Employing Ceramic Membranes Impregnated with Cross-Linked Silylated Dendritic and Cyclodextrin Polymers. *Water Res*, 41, 476-486.
- Bhattacharai, B., Muruganandham, M. and Suri, R. P. S.** (2014). Development of high efficiency silica coated β -cyclodextrin polymeric adsorbent for the removal of emerging contaminants of concern from water. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 146-154.
- Blum, L. J. and Egrot, A. P. G.** (2007). Langmuir-Blodgett Technique for Synthesis of Biomimetic Lipid Membranes. *Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes*, **Martin, D.** (Ed.), Springer, 173p.
- Cabaj, J., Soloduch, J. and Olesky, A. N.** (2010). Langmuir-Blodgett Film Based Bioseor for Estimation of Phenol Derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, 508-515.
- Chen, Q., Zhang, R., Wang, J., Li, L. and Guo, X.** (2012). Spherical Particles of α -, β - and γ -Cyclodextrin Polymers and Their Capability for Phenol Removal. *Materials Letters*, 79, 156-158.
- Chen, C-W., Yeh, J-H and Liu, T-J.** (2007). Stable Langmuir-Blodgett Film Deposition of Polyaniline and Arachidic Acid. *Thin Solid Films*, 215, 7299-7306.
- Crini, G.** (2005). Recent developments of in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci*, 30, 38-70.
- Crini, G.** (2008). Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments*, 77, 415-426.
- Crini, N. M. and Crini, G.** (2013). Environmental Applications of Water-Insoluble β -Cyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *Progress in Polymer Science*, 38, 344-368.
- Del Valle, E. M. M.** (2004). Cyclodextrins and Their Uses: a Review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.
- Egrot, A. P. G., Godoy, S. and Blum, L.J.** (2005). Enzyme Association with Lipidic Langmuir-Blodgett Films: Interests and Applications in Nanobioscience. *Advances in Colloid and Interface Science*, 116, 205-225.
- Gallard, H. and von Gunten U.** (2002). Chlorination of Natural Organic Matter: Kinetics of THM Formation. *Water Res* 36:65-74.
- Gidwani, B. and Vyas, A.** (2014). Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114,130-137.
- Gür, B. and Meral, K.** (2012). Preparation and Characterization of Mixed Monolayers and Langmuir-Blodgett films of Merocyanine 540/Octadecylamine Mixture. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414, 281-288.

- Harada, A.** (1996). Preparation and Structures of Supramolecules Between Cyclodextrins and Polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 148, 115-133.
- Hongguo, J., Zujin, Y., Xiantai, Z., Yanxiong, F. and Hongbing, J.I.** (2012). Immobilization of β -Cyclodextrin as Insoluble β -Cyclodextrin Polymer and Its Catalytic Performance, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, 784-792.
- Khaoulani, S., Chaker, H., Cadet, E., Byckov, E., Cherif, L., Bengueddach, A. and Fourmentin, S.** (2014). Wastewater Treatment by Cyclodextrin Polymers and Noble Metal/Mesoporous TiO₂ Photocatalysts. *International Chemical Congress*. (in press).
- Kim, I. W., Choi, H. M., Yoon, H. J. and Park, J. H.** (2006). β -Cyclodextrin-hexamethylene diisocyanate copolymer-coated zirconia for separation of racemic 2,4 dinitrophenyl amino acids in reversed phase liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 569, 151-156.
- Kozłowski, C. A. and Sliwa, W.** (2008). The Use of Membranes with Cyclodextrin Units in Separation Processes: Recent advances. *Carbohydrate Polymers*, 74, 1-9.
- Krause, R. W. M., Mamba, B. B., Bambo, F. M. and Malefetse, T. J.** (2010). Cyclodextrin Polymers: Synthesis and Application in Water Treatment, **Ju, H.** (Ed.), *Transworld Research Network*, 1-25, Kerela.
- Krol, P.** (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, 52, 915-1015.
- Kurkov, S. Y. and Loftsson, T.** (2013). Cyclodextrins: Review. *International Journal of Pharmaceutics*, 453, 167-180.
- Li, D.Q. and Ma, M.** (2000). Nanosponges for Water Purification. *Clean & Product Processes*, 112-116.
- Li, D.Q. and Ma, M.** (1999). Nanoporous Polymers: New Nanosponge Adsorbent Media. *Filtration & Separation*.
- Mamba, B. B., Krause, R. W., Malefetse, T. J. and Nxumalo, E. N.** (2007). Monofunctionalized cyclodextrin polymers for the removal of organic pollutants from water. *Environ Chem Lett*, 5: 79-84.
- Masinga, S. P., Nxumalo, E. N., Mamba, B. B. and Mhlanga, S. D.** (2014). Microwave-induced synthesis of β -cyclodextrin/N-doped carbon nanotube polyurethane nanocomposites for water purification. *Physics and Chemistry of the Earth*, 67-69, 105-110.
- Mirani, A. S.** (1994). Sorption of Pharmaceuticals in Aqueous Solution Using Insoluble β -Cyclodextrin Polymers. *Ryerson University School of Chemical Engineering* (Master of Applied Science Thesis), 141p, Toronto.
- Mhlanga, D. M., Mamba, B. B., Krause, W. K. and Malefetse, T. J.** (2007). Removal of Organic Contaminants from Water Using Nanosponge Cyclodextrin Polyurethanes. *J Chem Technol Biotechnol*, 82:382-388.
- Mhlongo, S. H., Mamba, B. B. and Krause, R. W.** (2009). Monitoring the prevalence of nitrosamines in South African waters and their removal using cyclodextrin polyurethanes. *Physics and Chemistry of the Earth*, 34, 819-824.
- Mohamed, H. M.** (2010). Sorption of Naphthenic Acids using β -Cyclodextrin-based Polyurethanes. *Department of Chemistry University of Saskatchewan* (PhD Thesis), 339p, Saskatoon.
- Murray, C.A. and Parsons, S.A.** (2004). Removal of NOM from Drinking Water: Fenton's and Photo Fenton's Processes. *Chemosphere*, 54:1017-1023.

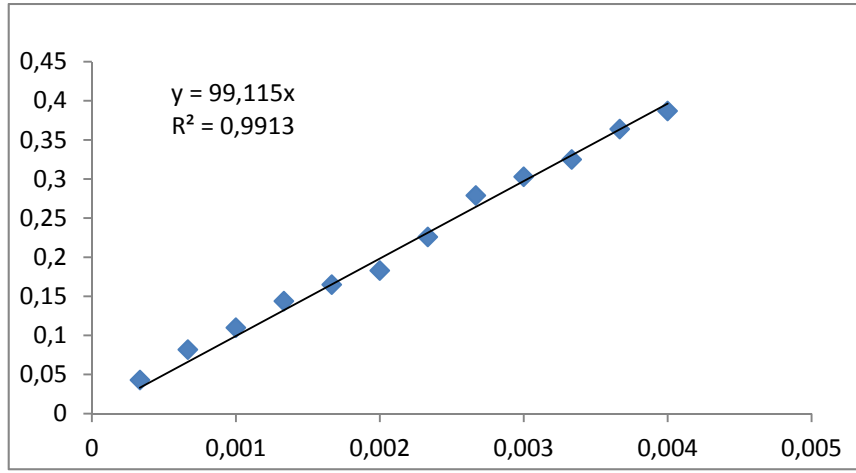
- Okoli, C. P., Adewuyi, G.O., Zhang, Q., Diagboya, P. N. and Guo Q.** (2014a). Mechanism of dialkyl phthalates removal from aqueous solution using γ -cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 114, 440-449.
- Okoli, C. P., Guo, Q. J. and Adewuyi, G. O.** (2014b). Application of quantum descriptors for predicting adsorption performance of starch and cyclodextrin adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, 101, 40-49.
- Ol'khovich, M. V., Sharapova, A. V., Lavrenov, S. N., Blokhina, S. V. and Perlovic, G. L.** (2014). Inclusion complexes of hydroxypropyl- β -cyclodextrin with novel cyclotoxic compounds: Solubility and thermodynamic properties. *Fluid Phase Equilibria*, 384, 68-72.
- Pinho, E., Grootveld, M., Soares, G. and Henriques, M.** (2014). Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydrate Polymers*, 101, 121-135.
- Periasamy, R., Kothainayaki, S., Rajamohan, R. and Sivakumar, K.** (2014). Spectral investigation and characterization of host-guest inclusion complex of 4,4-methylene-bis(2-chloroaniline) with beta-cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 114, 558-566.
- Perdue, E.M.** (1989). Effects of humic substances on metals speciation, **Suffet, I. H. and MacCarthy, P.** (Ed.), *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*: 281-295, Washington DC.
- Poljansek, I. and Krajnc, M.** (2005). Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. *Acta Chim. Slov.*, 52, 238-244.
- Potolinca, V. O., Oprea, S., Ciobanu, A. and Lungu, N. C.** (2011). Synthesis and characterization of cyclodextrin polyurethane with scavenging properties. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13, 1246-1250.
- Raju, K. V. S. N. and Chattopadhyay, D. K.** (2007). Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.*, 32, 352-418.
- Raov, M, Mohamad, S. and Abas, M. R.** (2013). Removal of 2,4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 501-516.
- Raov, M., Mohamad, S. and Abas, M. R.** (2014). Synthesis and Characterization of β -Cyclodextrin Functionalized Ionic Liquid Polymer as a Macroporous Material for the Removal of Phenols and As (V). *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 100-119.
- Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A. and Weber, J. V.** (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science*, 167, 51-58.
- Roik, N. V. and Belyakova, L. A.** (2011). IR Spectroscopy, X-ray Diffraction and Thermal Analysis Studies of Solid'' β -Cyclodextrin-Para-Aminobenzoic Acid'' Inclusion Complex. *Physics and Chemistry of Solid State*, 12, 168-173.
- Romo, A., Penas, F. J., Isasi, J. R., Zubiri, I. X. G. and Gaitano, G. G.** (2008). Extraction of phenols from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 406-413.

- Sambasevam, K. P., Mohamad, S., Sarih, N. M. and Ismail, N. A.** (2013). Synthesis and Characterization of the Inclusion Complex of β -cyclodextrin and Azomethine. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 3671-3682.
- Salipira, K. L., Mamba, B. B., Krause, R. W., Malefetse, T. J. and Durbach, S. H.** (2007). Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water. *Environ Chem Lett*, 5:13-17.
- Sata, T. and Kawamura, K.** (2000). Permeation behavior of anions through poly(vinyl alcohol) membranes containing α -cyclodextrin or supramolecules composed of α -cyclodextrin and poly(ethylene glycol) in electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 171, 97-104.
- Schwartz, D.K.** (1997). Langmuir-Blodgett Film Structure. *Surface Science Reports*, 27, 241-334.
- Singh, M., Sharma, R. and Banerjee, U.C.** (2002). Biotechnological Applications of Cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 20, 341-359.
- Stalin, T., Srinivasan, K., Sivakumar, K. and Radhakrishnan, S.** (2014). Preparation and characterizations of solid/aqueous phases inclusion complex of 2, 4-dinitroaniline with β -cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 107, 72-84.
- Suresh, S., Srivastava, V. C. and Mishra, I. M.** (2013). Studies of Adsorption kinetics and Regeneration of aniline, phenol, 4-chlorophenol and 4-nitrophenol by activated carbon. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 19(2), 195-212.
- Szejtli, J.** (1997) Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes. *Journal of Materials Chemistry*, 575-587.
- Tang, S., Kong, L., Ou, J., Liu, Y., Li, X. and Zou, H.** (2006). Application of crosslinked β -cyclodextrin polymer for adsorption of aromatic amino acids. *J. Mol. Recognit*, 19, 39-48.
- Teblum, E.B., Mastai, Y. and Landfester, K.** (2010). Miniemulsion Polymerization of Cyclodextrin Nanospheres for Water Purification from Organic Pollutants. *European Polymer Journal*, 46, 1671-1678.
- Temürer, C.** (2012). Siklodekstrin Modifiyeli Membranlar İle Steroidal Olmayan Anti-İnflamatuvar İlaç (AID) Karışımlarının Ayrılması, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 85s, Sivas.
- Uekama, K., Hirayama, F. and Irie, T.** (1998). Cyclodextrin Drug Carrier Systems, *Chem. Rev.*, 98, 2045-2076.
- Uzunoğlu, T.** (2008). II-VI Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*, 88s, Ankara.
- Valente, A. J. M. and Söderman, O.** (2013). The Formation of Host-Guest Complexes Between Surfactants and Cyclodextrins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 205, 156-176.
- Verhoeven, V., W. A., Padsalgikar., A. D., Ganzeveld, K. J. and Jasen, L. P. B. M.** (2005). A Kinetic Investigation of Polyurethane Polymerization for Reactive Extrusion Purposes. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 370-382.
- Wang, Y., Zhou, Y., Han, P. and Lü, X.** (2013). A Facile Removal of Phenol in Wastewater Using Crosslinked β -Cyclodextrin Particles with Ultrasonic Treatment. *Clean Soil Air Water*, 42, 51-54.
- Yamasaki, H., Makihata, Y. and Fukunaga, K.** (2006). Efficient Phenol Removal of Wastewater from Phenolic Resin Plants Using Crosslinked Cyclodextrin Particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology J Chem Technol Biotechnol*, 81:1271-1276.

- Yilmaz, A., Yilmaz, E., Yilmaz, M. and Bartsch, R. A.** (2007). Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and β -cyclodextrin. *Dyes and Pigments*, 74, 54-59.
- Zia, M. K., Anjum, S., Zuber, M., Mujahid, M. and Jamil, T.** (2014). Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate. *International Journal of Biological Macromolecules*, 66, 26-32.
- Zha, F., Li, S. and Chang, Y.** (2008). Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing β -cyclodextrin cross linked by 1, 6-hexamethylene diisocyanate. *Carbohydrate Polymers*, 72, 456-461.
- Zhou, Q., Frost, R. L., He, H., Xi, Y. and Liu, H.** (2007). Adsorbed para-nitrophenol on HDTMAB organoclay- A TEM and infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 357-363.
- Url-1** < <http://url.ac/m2t6>>, alındığı tarih: 29.07.2014.
- Url-2** < <http://url.ac/mmxa>>, alındığı tarih: 10.01.2014.
- Url-3** < <http://url.ac/mmxc>>, alındığı tarih: 25.08.2014.
- Url-4** < <http://url.ac/k4t4> >, alındığı tarih: 17.08.2014.

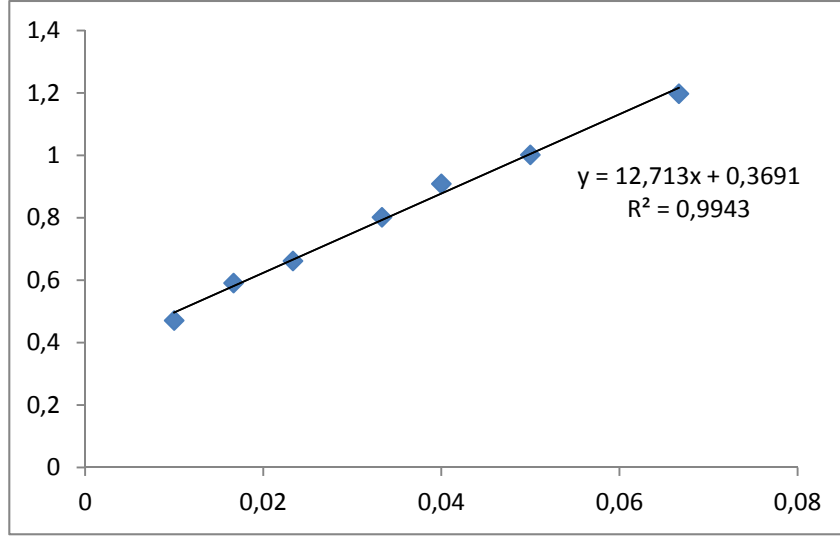
EKLER

EK-1 *p*-nitrofenol için kalibrasyon doğrusu



Şekil E1 *p*-nitrofenol için kalibrasyon doğrusu.

EK-2 Fenol için kalibrasyon doğrusu



Şekil E2 Fenol için kalibrasyon doğrusu.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Özgün VATANSEVER
Doğum yeri ve Tarihi : Edirne, 15.11.1989
Yabancı Dil : İngilizce
İletişim Adresi : Okullar Mah. Sardalya Sok.
Barbaros Apt. K:3
Marmara/BALIKESİR
E-posta Adresi : ozgunvatansever@hotmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : Gelibolu Anadolu Lisesi
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, 2012
Yüksek Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, 2015

Kongreler ve Bildiriler

Ulusal **Özgün Vatansever**, Nagihan Tuzlalı, Uğur Salgın, Sema Salgın, Organik Kirleticilerin Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanılmak Üzere Nanosünger Üretimi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Osman Gazi Üniversitesi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.

Proje Yürütücüsü

Destekleyen Kurum

Projedeki Görevi

Prof. Dr. Sema SALGIN	TÜBİTAK 113M047 Ultrafiltrasyon Membranların Zeta Potansiyelleri Üzerine Membran Yüzey İletkenliğinin Etkisi	Bursiyer 15.04.2013 15.12.2013
Prof. Dr. Sema SALGIN	CÜBAP M-541 Sudan Organik Kirliliklerin Giderimi İçin Siklodekstrin Nanosünger Sentezi Ve Membranlara Uygulanması	Araştırmacı